

**“ESTUDIO DE CATALIZADORES METÁLICOS SOPORTADOS
APLICADOS A REACCIONES DE REFORMACIÓN DE METANO A
GAS DE SÍNTESIS”**

FRANCISCO POMPEO

**Tesis presentada para la obtención del grado académico de
Doctor en Ingeniería**

**Departamento de Ingeniería Química
Facultad de Ingeniería
Universidad Nacional de La Plata**

La Plata, 28 de Marzo de 2008

**Tesis presentada en la Universidad Nacional de La Plata para la obtención
del Grado Académico de Doctor en Ingeniería**

**“ESTUDIO DE CATALIZADORES METÁLICOS SOPORTADOS
APLICADOS A REACCIONES DE REFORMACIÓN DE METANO A
GAS DE SÍNTESIS”**

Por

FRANCISCO POMPEO

**Centro de Investigación y Desarrollo en Ciencias Aplicadas “Dr. Jorge J. Ronco” (CINDECA),
dependiente de la Universidad Nacional de La Plata (UNLP) y del Consejo Nacional de
Investigaciones Científicas y Técnicas (CONICET)**

Director de Tesis: Dra. NORA N. NICHIO

Miembros del Jurado

**Dra. Norma E. Amadeo
Ing. Laura M. Cornaglia**

AGRADECIMIENTOS

Las primeras palabras del doctorando tienen que ser por justicia, de profundo agradecimiento a todas aquellas personas e instituciones que, de una manera u otra, han contribuido a que este proyecto haya llegado a buen puerto.

En primer lugar deseo expresar mi agradecimiento a mis directores Dr. Osmar. A. Ferretti y Dra. Nora. N. Nichio por sus valiosos aportes brindando sus conocimientos y dedicación para la conclusión de la presente tesis.

Al Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas (CONICET) por la financiación recibida a través de las becas que me han sido otorgadas.

A la Universidad Nacional de La Plata, a la Facultad de Ingeniería y en especial al CINDECA, donde pude desarrollar las experiencias de laboratorio necesarias para la realización del presente trabajo.

A la Escuela de Postgrado y Educación Continua (EPEC) de la Facultad de Ingeniería por el apoyo recibido; en particular a la Dra. Cecilia Elsner y al Prof. Osvaldo Martínez.

Al Departamento de Ingeniería Química de la Facultad de Ingeniería; en particular al Ing. Agustín Navarro, a la Dra. Viviana Salvadori y a la Sra. Eva Gallina.

Al Director del CINDECA, Dr. Horacio J. Thomas..

A mis compañeros de trabajo diario, Dr. Gerardo Santori, Ing. Sergio Keegan, Lic. Aldo Rubert.

A la Prof. Delia Gazzoli (Dipartimento di Chimica, Università di Roma "La Sapienza") por la disponibilidad del equipamiento para las medidas de XPS y su valioso aporte en la interpretación de los resultados.

A todos mi reconocimiento y gratitud.

Francisco Pompeo

ÍNDICE

Página

Resumen

Capítulo I Revisión Bibliográfica

I.1 Introducción	1
I.2 El Hidrógeno a partir de la producción de gas de síntesis por reformación de gas natural	1
I.3 Disponibilidad de gas natural	6
I.4 Procesos de producción de Gas de Síntesis a partir de gas natural	7
I.4.1 Reformado con vapor de agua (SR)	7
I.4.2 Oxidación parcial (POM)	9
I.4.3 Reformado con dióxido de carbono (DR)	11
I.4.4 Reformado autotérmico (MR)	13
I.5 Catalizadores aplicados a reacciones de reformación	13
I.5.1 Estado del arte.	14
I.5.2 Catalizadores a base de metales nobles	14
I.5.3 Catalizadores a base de níquel	17
I.6 Mecanismos de reacción	21
I.6.1 Reformado con vapor de agua (SR)	21
I.6.2 Oxidación Parcial (POM)	23
I.6.3 Reformado con dióxido de carbono (DR)	25
I.6.4 Reformado mixto (MR)	26
I.7 Desactivación de los catalizadores	27
I.7.1 Desactivación por envenenamiento con azufre	27
I.7.2 Desactivación por sinterizado de la fase metálica	28
I.7.3 Desactivación por formación de carbón	30
I.8 Objetivos y estructura de la tesis.	32

Capítulo II Materiales y Métodos

II.1 Introducción	34
II.2 Preparación de los catalizadores	34
II.3 Técnicas de evaluación catalítica	36
II.3.1 Equipo experimental utilizado	36
II.3.2 Determinación de las condiciones de reacción	38
II.4 Técnicas de caracterización	41
II.4.1 Difracción de rayos X (DRX)	41
II.4.2 Determinación de la superficie específica de los soportes (BET)	43
II.4.3 Reacción de descomposición del alcohol isopropílico (IPA)	45
II.4.4 Quimisorción de H ₂	47
II.4.5 Microscopía Electrónica de Transmisión (TEM)	48
II.4.6 Reducción a Temperatura Programada (TPR)	50
II.4.7 Espectroscopía de reflectancia difusa (UV-DRS)	51
II.4.8 Análisis termogravimétrico (TPO-TGA)	52
II.4.9 Espectroscopia Raman	53
II.4.10 Espectroscopia Fotoelectrónica de Rayos X (XPS)	54

Capítulo III Catalizadores de Níquel soportados. Caracterización

III.1 Introducción	57
III.2 Caracterización de los soportes	57
III.2.1 Propiedades texturales	58
III.2.2 Propiedades estructurales, Difracción de Rayos X	59
III.2.3 3 Espectroscopia fotoelectrónica de rayos X (XPS)	64
III.2.4 Espectroscopía de reflectancia difusa (UV-DRS)	68
III.2.5 Propiedades ácido-base	69
III.3 Conclusiones parciales de los soportes	73
III.4 Caracterización de los catalizadores de Níquel	74
III.4.1 Microscopía Electrónica de Transmisión (TEM)	74
III.4.2 Determinación del área metálica por quimisorción de hidrógeno	78
III.4.3 Reducción a temperatura programada (TPR)	79
III.4.4 Espectroscopía de reflectancia difusa (UV-DRS)	82

III.4.5 Espectroscopia fotoelectrónica de rayos X (XPS)	86
III.5 Conclusiones parciales del capítulo	91
Capítulo IV Actividad Catalítica	
IV.1 Introducción	93
IV.2 Reacciones de reformación y test catalíticos	93
IV.2.1 Reformado de Metano con vapor de agua (SR)	95
IV.2.2 Oxidación Parcial del Metano (POM)	99
IV.2.3 Reformado de Metano con dióxido de carbono (DR)	105
IV.2.4 Reformado Mixto de Metano con vapor de agua y oxígeno (MR)	111
IV.3 Conclusiones parciales del capítulo	116
Capítulo V Estabilidad Catalítica	
V.1 Introducción	118
V.2 Desactivación de la fase metálica activa	118
V.2.1 Desactivación por sinterizado de la fase metálica activa	118
V.2.2 Desactivación por deposición de carbón	121
V.2.2.1 Consideraciones Termodinámicas	121
V.2.2.2 Consideraciones catalíticas	125
V.3 Ensayos de estabilidad frente a la deposición de carbón	126
V.4 Análisis de los depósitos de carbón	132
V.5 Conclusiones parciales del capítulo	140
Capítulo VI Conclusiones y Perspectivas	144
Anexo I	
Anexo I.1 Análisis cromatográfico, calibración y determinación de los factores de respuesta	149
Anexo I.2 Cálculos de conversión y selectividad	152
Bibliografía	158

Resumen

El creciente interés en el uso de gas de síntesis, especialmente del hidrógeno, plantea la necesidad del desarrollo de tecnologías alternativas que resulten más favorables desde el punto de vista ambiental y energético

Las rutas alternativas al reformado de gas natural con vapor para la obtención de hidrógeno y monóxido de carbono que resultan más atractivas son la oxidación parcial de metano y las reformaciones mixtas que incorporan O_2 .

En el caso de la oxidación parcial de metano, la eliminación de un horno de combustión en el proceso no sólo aporta ventajas energéticas, sino además elimina emisiones de CO_2 y CH_4 , que resultan nocivas para el efecto invernadero; y productos tóxicos como CO , NO_x , SO_x , generadores además de lluvias ácidas.

Respecto a la reformación mixta, la combinación de agentes reformantes permiten la aproximación a un reformado autotérmico, disminuyendo la explosividad de la mezcla, y con mejoras en el control de la temperatura, evitando la formación de puntos calientes, lo que previene la desactivación del catalizador ya sea por sinterizado como por deposición de carbón.

Este trabajo de Tesis se refiere al estudio de las reacciones de oxidación parcial de metano (POM), reformación mixta de metano (MR) con agua y oxígeno, reformación de metano con dióxido de carbono (DR) y el reformado con vapor (SR), poniendo especial énfasis en el estudio del efecto del soporte sobre la estabilidad de los sistemas basados en níquel.

El Capítulo I presenta un análisis bibliográfico sobre los procesos de reformación de metano. Se incluye un análisis del estado del conocimiento, en lo que respecta al desarrollo y funcionamiento de catalizadores para la obtención de gas de síntesis. De este análisis surge que el estudio de catalizadores de Ni, es interesante debido a los costos comparativos a los metales preciosos, y a la excelente actividad reformante reportada. Sin embargo, la particular problemática de los catalizadores de Ni, a causa de la fuerte desactivación por deposición de carbón y sinterizado, conduce los estudios a la búsqueda de modificaciones en la formulación del catalizador y en la selección de las condiciones operativas, de manera de mejorar este aspecto.

Es conocido además el rol del soporte en la supresión de la formación de carbón. α - Al_2O_3 es un soporte adecuado para su utilización en estos procesos, desde el punto de vista de su estabilidad química y física, como así también por su alta resistencia mecánica, pero presenta la desventaja que por su baja reactividad conduce a una débil interacción con la fase activa. Por otro lado, se han utilizado soportes puros de CeO_2 y ZrO_2 , debido a su capacidad de almacenamiento de oxígeno (Oxygen Storage Capacity, OSC) que favorecen la gasificación del carbón, siendo la principal desventaja de estos soportes su elevado costo, que los hace muy difícil de aplicar en formulaciones comerciales.

En este trabajo de Tesis uno de los objetivos ha sido preparar catalizadores a base de níquel con el desarrollo de un soporte a base de alfa alúmina modificada por el agregado de pequeñas cantidades (1 y 5%) de CeO_2 , ZrO_2 y $\text{CeO}_2+\text{ZrO}_2$, de manera de aprovechar las propiedades de los óxidos modificadores en la matriz de alúmina.

El Capítulo II trata sobre la preparación de los soportes y catalizadores, aplicando técnicas de preparación tradicionales. Se detallan además las técnicas experimentales utilizadas para la caracterización y la evaluación de propiedades catalíticas, explicando la selección de las variables operativas para los diferentes ensayos.

El Capítulo III resulta de gran importancia para el desarrollo del presente trabajo. En la primera parte se presentan los resultados de caracterización de los soportes, comenzando con los de adsorción de N_2 (BET), de modo de determinar las propiedades texturales del soporte. Luego, se presentan los resultados que permiten caracterizar estructuralmente al soporte: difracción de rayos X (DRX), Espectroscopía fotoelectrónica de rayos X (XPS), Espectroscopía de reflectancia difusa (UVvisible-DRS) y la reacción de descomposición de isopropanol (IPA) utilizada para determinar las propiedades ácido-base. Posteriormente, se presentan los resultados correspondientes a la caracterización de los catalizadores metálicos soportados utilizando un amplio número de técnicas como Microscopía Electrónica de Transmisión (TEM), Quimisorción de hidrógeno, Reducción a Temperatura Programada (TPR), Espectroscopía de reflectancia difusa (UVvisible-DRS) y Espectroscopía fotoelectrónica de rayos X (XPS).

El Capítulo IV presenta los resultados y discusiones concernientes a los ensayos catalíticos. Estos resultados de actividad permitieron seleccionar los sistemas

soportados a base de $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ modificada, como los más activos y de principal interés para estudios posteriores. Las reacciones estudiadas fueron: reformación con vapor (SR), oxidación parcial de metano (POM), reformación con CO_2 (DR), y reformación mixta ($\text{H}_2\text{O}+\text{O}_2$) (MR).

En el Capítulo V se analiza la estabilidad de estos catalizadores frente a los procesos de desactivación por sinterizado y depósitos de carbón. El conjunto de resultados presentados en este Capítulo y el anterior, permiten determinar que la modificación del soporte $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ por óxidos de cerio y/o circonia, lleva a una fase activa con buena actividad y estabilidad.

Respecto a la desactivación por carbón, quedó claro que la reacción de reformado con CO_2 (DR) es la que más favorece este mecanismo de desactivación. En condiciones de operación característica de un reactor de lecho fijo, se obtuvieron diferencias muy significativas en la estabilidad de los sistemas modificados, con notable reducción en los depósitos de carbón, especialmente para los compositos. Esto indicó que el rol del soporte resultó fundamental no sólo en la estabilidad térmica por la mejora en la interacción metal-soporte, sino además en el mecanismo de limpieza de las especies carbonosas formadas en la superficie metálica, debido al aporte de oxígeno de la red del soporte.

Finalmente, en el Capítulo VI, se presentan las conclusiones consideradas más importantes, discutidas y señaladas a lo largo de esta presentación.

CAPÍTULO I

I.1 Introducción

Los problemas de contaminación ambiental asociados a la quema de combustibles fósiles han atraído la atención hacia la búsqueda de vectores energéticos alternativos. El hidrógeno es uno de estos vectores que presenta grandes ventajas ambientales (elevada eficiencia energética, ausencia de emisiones contaminantes, etc).

El hidrógeno es el elemento más simple y abundante de todo el universo, totalizando más del 70% en peso, sin embargo no se encuentra presente en su forma elemental. El hidrógeno no es un recurso, es un portador de energía y por lo tanto se obtiene a través de otros recursos.

Industrialmente, la obtención de hidrógeno (o gas de síntesis, $\text{CO} + \text{H}_2$), se produce casi exclusivamente vía reformación de gas natural con vapor (SR); la cual es una vía cuestionada por el elevado costo energético (reacción altamente endotérmica, operación de grandes caudales de agua) y por el negativo efecto ambiental que produce. Rutas alternativas, tales como la oxidación parcial de metano (POM), la reformación seca con CO_2 (DR) y la reformación combinada con $\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$ (MR) resultan muy atractivas, tanto desde el punto de vista energético como ambiental.

Los metales de transición presentan muy buen nivel de actividad y selectividad como catalizadores para las reacciones POM, DR y MR, sin embargo el principal problema de estos sistemas catalíticos es la desactivación por deposición de carbón y sinterizado.

El presente Capítulo incluye el estudio de la disponibilidad del gas natural, los procesos de producción de gas de síntesis a partir de gas natural, los catalizadores utilizados, como así también los mecanismos de reacción y de desactivación presentes durante las reacciones de reformado del metano.

I.2 El Hidrógeno a partir de la producción de gas de síntesis por reformación de gas natural

El hidrógeno ha cobrado notoria relevancia como combustible del futuro, sumado a sus importantes aplicaciones en diversas industrias. Es ampliamente utilizado en las refinerías de petróleo, en la industria petroquímica se lo emplea en la síntesis de amoníaco y en la fabricación de peróxido de hidrógeno, la industria de alimentos lo

utiliza para los procesos de hidrogenación y en menor medida tiene aplicaciones en las industrias farmacéuticas y electrónica.

El consumo total de H₂ en el mundo se estima en unos 45 millones de toneladas anuales, siendo EEUU el mayor consumidor (79%), seguido por Europa (14%) y Asia (7%). La distribución del consumo, según el tipo de aplicación se muestra en la Figura I.1 en la cual se puede apreciar que el 72% corresponde a la industria química.

El hidrógeno no se encuentra libre en la naturaleza; se presenta en compuestos unido a otros átomos, en particular al carbono de hidrocarburos y al oxígeno en el agua. Por consiguiente se debe consumir energía para separarlo. Existen diversos métodos de producción de hidrógeno: reformado de gas natural, alcoholes y productos de gasificación de la hulla, electrólisis del agua, termólisis y procesos termoquímicos, fotoquímicos y fotobiológicos. De todos ellos, la electrólisis del agua y el reformado de gas natural son los únicos métodos que han alcanzado un alto grado de desarrollo y competitividad para aplicarse a la producción de hidrógeno en gran escala.

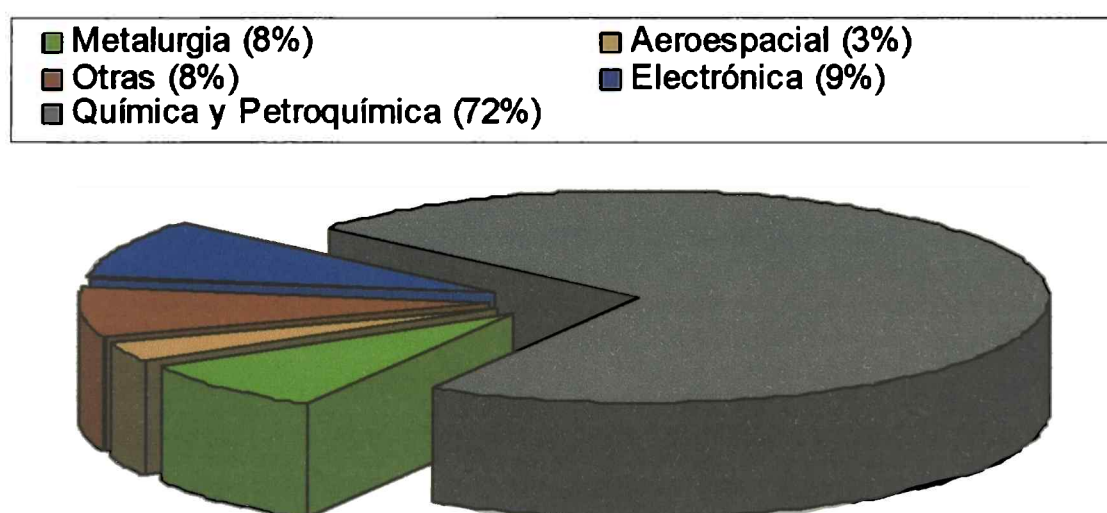


Figura I.1 Consumo de hidrógeno. Distribución según el tipo de aplicación. Fuente: Producción y Purificación de Hidrógeno a Partir de su Aplicación en Pilas de Combustible, Laborde, M. A y otros, CYTED, ISBN-10 987-05-1795-1.

Las tecnologías actuales de producción de H₂ a partir de hidrocarburos fósiles, como así también materias primas utilizadas se han resumido en el esquema de la Figura I.2.

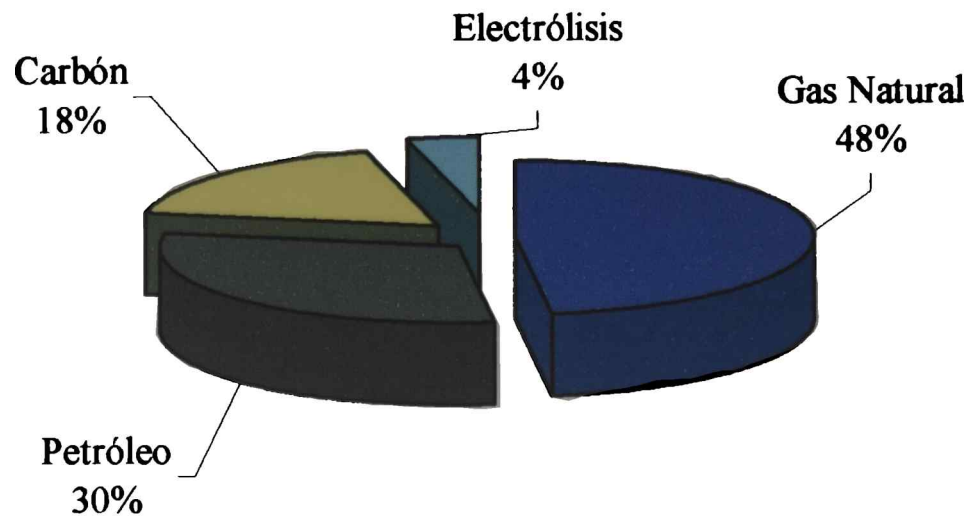


Figura I.2. Producción mundial de hidrógeno. Distribución por fuente. Fuente: Producción y Purificación de Hidrógeno a Partir de su Aplicación en Pilas de Combustible, Laborde, M. A y otros, CYTED, ISBN-10 987-05-1795-1.

Las tecnologías que parten de combustibles fósiles son básicamente dos: reformado con vapor y oxidación parcial. Si la materia prima es relativamente liviana (de bajo peso molecular), como por ejemplo metano, etano, LPG y naftas, se utiliza el reformado con vapor. Si la materia prima es pesada y/o de composición más incierta, como el caso de fuel-oil, residuos de las refinerías, asfaltos, carbón e inclusive biomasa, se utiliza la oxidación parcial.

La materia prima más empleada en el mundo es el gas natural, mezcla de hidrocarburos livianos con preponderancia del metano (90% como mínimo, dependiendo del yacimiento). La tecnología dominante es el reformado con vapor. Cabe aclarar que el hidrógeno que la mayoría de estas plantas produce es un producto cautivo, dado que se lo produce para emplearlo en la misma planta como materia prima de otro proceso posterior.

Si se utiliza gas natural como materia prima para obtener hidrógeno, se produce simultáneamente una mezcla CO e H₂ que se la conoce como gas de síntesis, la cual muchos la consideran como la base de la química orgánica. Por lo tanto en el proceso de producción de H₂ a partir de hidrocarburos, lo que se obtiene en primera instancia es el gas de síntesis.

El gas de síntesis, que posee un elevado poder reductor, tiene aplicaciones en la industria química, petroquímica y siderúrgica. Actualmente se lo utiliza en la síntesis de

metanol y en la fabricación de oxoalcoholes, isocianatos, ácido acético y acetatos, entre otros productos, y recientemente surge con gran interés su aplicación para la obtención de combustibles líquidos (GTL). También se lo utiliza en la fabricación de hierro esponja y en la industria del vidrio (Figura I.3).

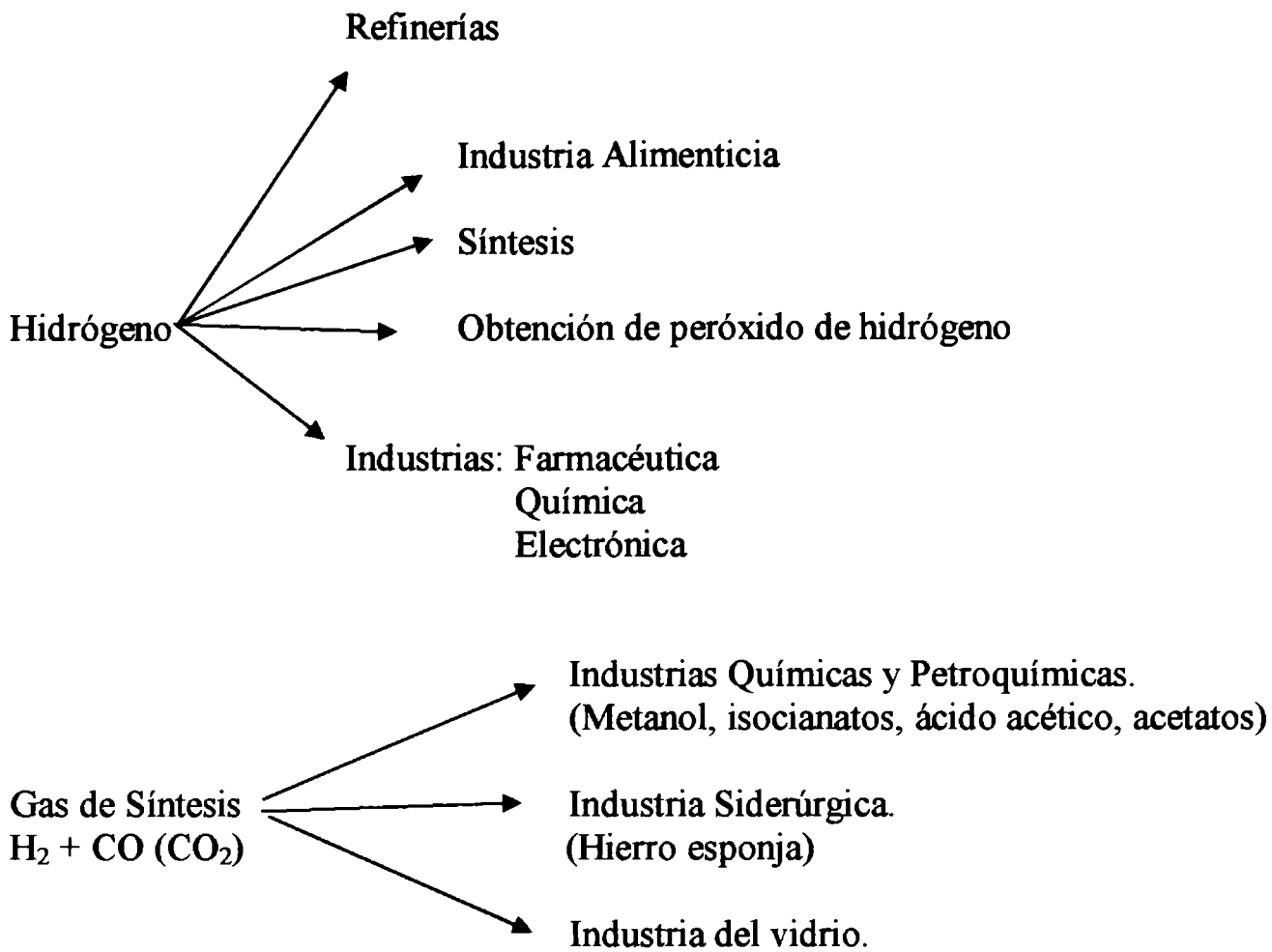
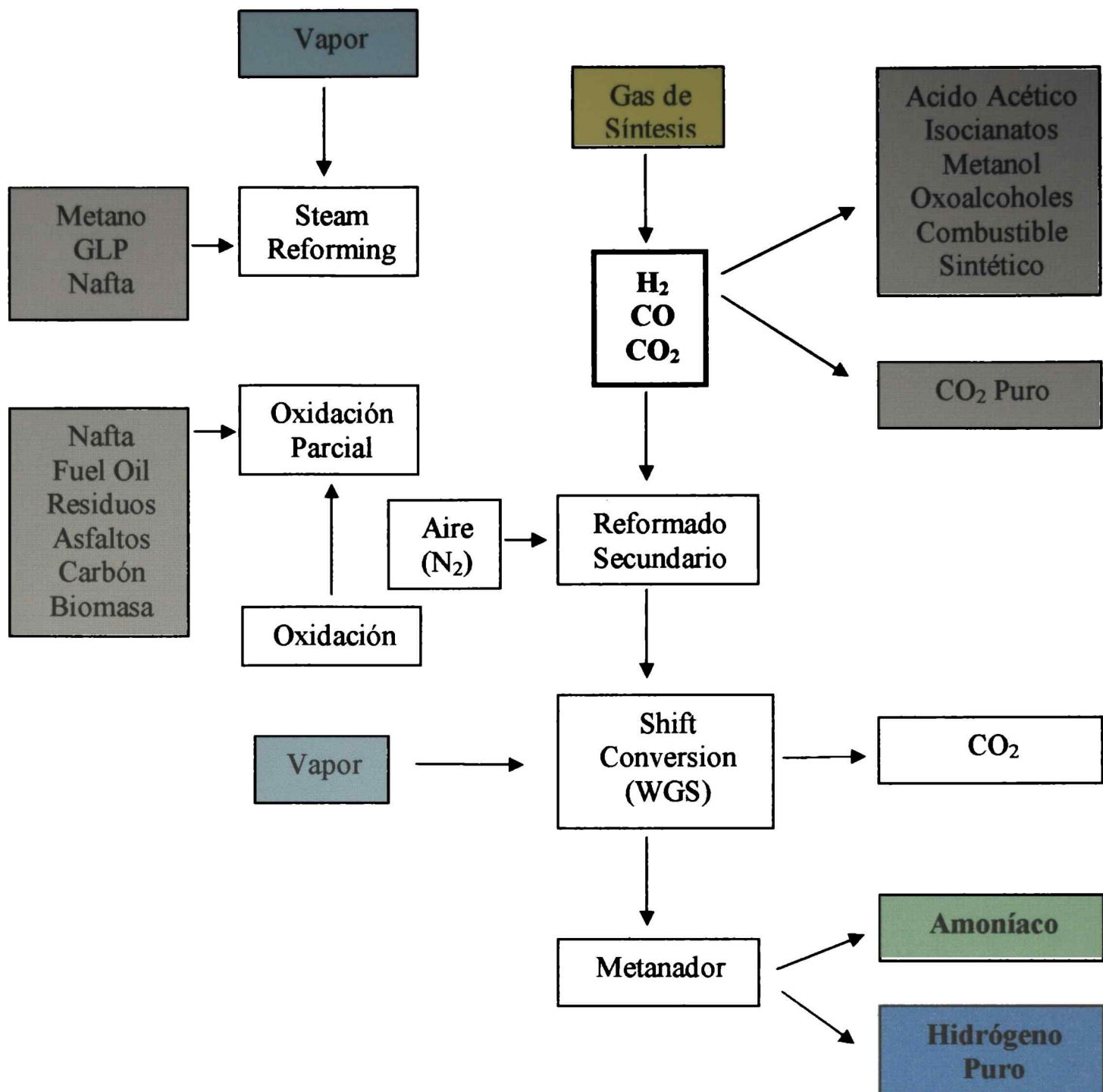


Figura I.3 El hidrógeno y el gas de síntesis. Sus aplicaciones tradicionales. Fuente: Producción y Purificación de Hidrógeno a Partir de su Aplicación en Pilas de Combustible, Laborde, M. A y otros, CYTED, ISBN-10 987-05-1795-1.

Si la obtención de gas de síntesis tiene el propósito de producir H₂ puro, se necesita un tren de purificación posterior que consiste en una serie de reactores catalíticos que permitirán básicamente la máxima conversión de metano, la transformación del CO en CO₂, la eliminación de CO₂ por absorción y la metanación final para eliminar CO en la corriente de H₂. De esta manera se puede obtener un H₂ de 99,9% de pureza, con un contenido menor de CO a 0,3%.



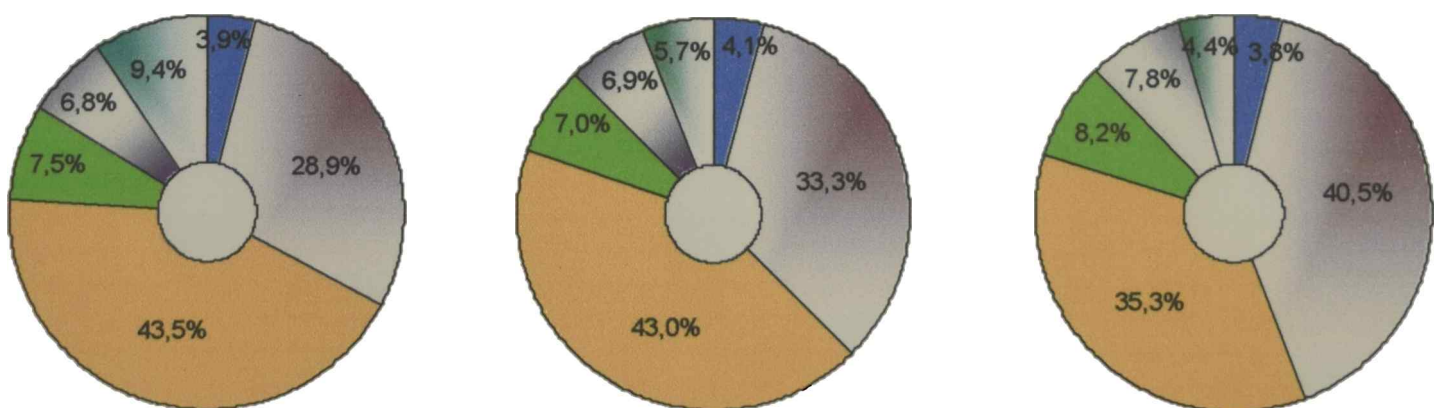
Esquema I.1 Tecnologías actuales para la producción de hidrógeno. Fuente: Producción y Purificación de Hidrógeno a Partir de su Aplicación en Pilas de Combustible, Laborde, M. A y otros, CYTED, ISBN-10 987-05-1795-1.

Aunque el reformado de gas natural es, al presente, el método más económico para la producción de hidrógeno (Esquema I.1), hay que reconocer que tiene la desventaja de la emisión de dióxido de carbono que provoca este proceso. Este factor ambiental es otra parte decisiva en la transición de una economía basada en el petróleo a una basada en el hidrógeno. Por esta razón, es un desafío en este camino de transformaciones, hallar alternativas tecnológicas al tradicional proceso de reformado con vapor, que permitan un menor requerimiento energético [1].

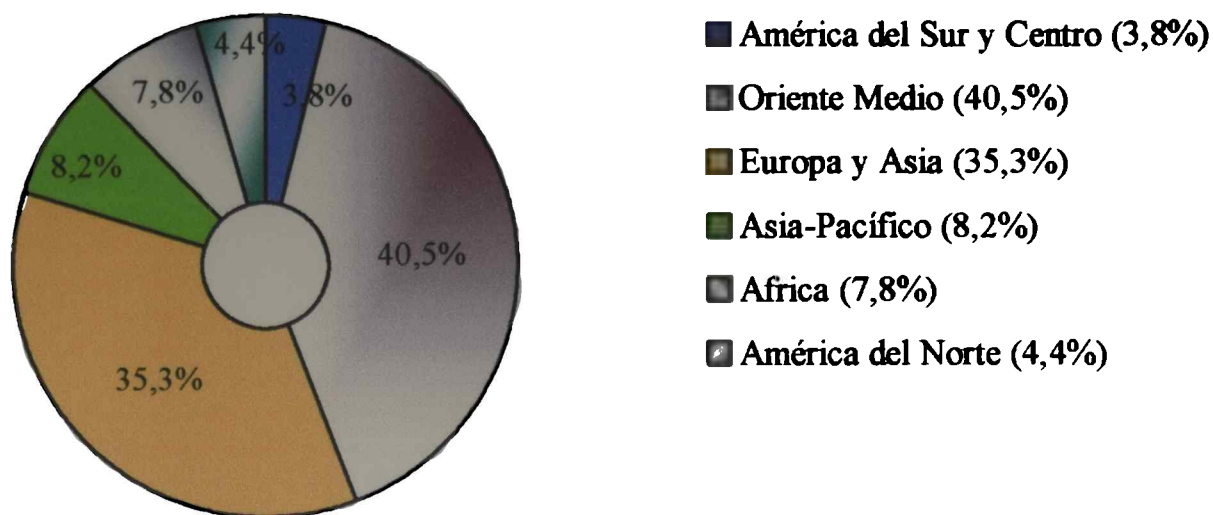
I.3 Disponibilidad de gas natural

El rápido avance que la industria química tuvo durante el siglo XX condujo a constantes cambios en el uso de materias primas, resultando en una continúa búsqueda de materiales más económicos y más limpios. Los cambios estructurales que surgieron del reemplazo de combustibles sólidos a líquidos provocaron una aceleración del crecimiento económico mundial. Pero con el alza de los precios del petróleo, alrededor de 35 US\$ por barril en los 80' [2], y el incremento de las reservas de gas natural, llevó el foco de atención hacia la utilización del gas natural como una fuente de productos petroquímicos y transporte de energía. El uso eficiente de las reservas de gas natural y el ajuste de tecnologías es crucial para satisfacer las demandas energéticas y medioambientales [3].

En las últimas décadas se han hallado nuevas reservas de gas natural tal como se muestra en la Figura I.4. Según el reporte anual de la BP Amoco las reservas actuales en el mundo serán suficientes para los próximos 40 años si se mantiene el actual nivel de consumo [2]. Las mayores reservas de gas natural se encuentran en la ex Unión Soviética y en el Medio Oriente. En Argentina, las reservas de gas natural están distribuidas en 10 cuencas a lo largo de todo el país y representan el 0.3% de las reservas totales mundiales (siendo las más importantes las cuencas Austral, Sub Andina y Neuquina). Europa y América del Norte representan el 50% del consumo total del gas natural, indicando que existe un considerable desbalance entre la distribución geográfica de las reservas y el consumo. Por tal motivo, la industria encabeza el desafío de disminuir el desbalance geográfico desarrollando nuevas tecnologías y procesos en el mercado del consumo de gas natural.



1986. Total: 108 trillones de metros cúbicos 1996. Total: 148 trillones de metros cúbicos 2006. Total: 182 trillones de metros cúbicos



2006. Total: 182 trillones de metros cubicos

Figura I.4 Reservas mundiales de gas natural, Año 2006. Fuente: BP Amoco Statistical Review of World Energy (2007).

I.4 Procesos de producción de Gas de Síntesis a partir de gas natural

I.4.1 Reformado con vapor de agua (SR)

El reformado de metano con vapor de agua puede ser descrito por la reacción principal (1), altamente endotérmica y favorecida a bajas presiones. Aunque la estequiometría de esta reacción sugiere que solo se necesita un mol de agua por cada mol de metano, en la realidad se trabaja con exceso de vapor para reducir la formación de carbón. Dado que la reacción principal es endotérmica, las temperaturas de operación en la mayoría de las plantas de reformado con vapor oscilan los 850°C.

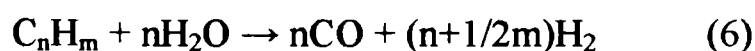
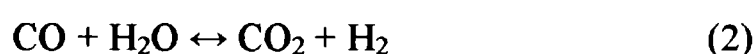
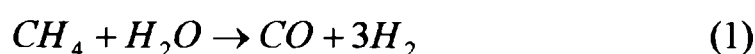
El tradicional proceso de reformación de metano con vapor, consiste de un sistema de precalentamiento y pretratamiento del gas de alimentación, el reactor reformador, los reactores de conversión de CO a alta y a baja temperatura, la remoción de CO₂ y la metanación.

Primero el gas natural debe ser purificado en una unidad de desulfurización, esto es hidrogenación a altas presiones para reducir los tioles a H₂S y olefinas utilizando catalizadores de cobalto-molibdeno a 290-370°C y luego atrapando el H₂S en ZnO a

340-390°C. Los compuestos de azufre deben ser removidos porque ellos provocan un envenenamiento irreversible de los catalizadores de reformación. Si las reservas de gas natural contienen compuestos con N₂ estos deben eliminarse oxidándolos a NO_x.

La incorporación del pre-reformador obedece a la presencia de hidrocarburos superiores en el gas natural. Estos hidrocarburos superiores son mucho más reactivos que el metano y frente a los catalizadores de níquel estos compuestos rápidamente conducen a la formación de coque, lo cual rápidamente desactiva al catalizador de reformado [4,5].

En la unidad de reformado con vapor, el vapor es utilizado para convertir metano en monóxido de carbono e hidrógeno como se describe en las ecuaciones (1) a (8). Lo que realmente ocurre es un número de reacciones competitivas las cuales incluyen el reformado con vapor y dióxido de carbono, la reacción de gas de agua o “*water gas shift*”, la reacción de metanación y las reacciones de formación de carbón (estas dos últimas indeseables) [6-8]. Los depósitos de carbón formados sobre la superficie catalítica se ven favorecidos por los severos niveles térmicos de la reformación, representando condiciones termodinámicas favorables para la formación de carbón a partir del craqueo de metano (reacción 5) o de la reacción de Boudouard (reacción 4). La primera es más favorable en este caso, puesto que la reacción de Boudouard es exotérmica y por lo tanto resulta penalizada por las temperaturas superiores a 600°C. La formación de carbón puede causar severos problemas operativos en un gran número de procesos catalíticos industriales, por lo que debe ser inhibida con el objeto de evitar el bloqueo del lecho catalítico, la aparición de puntos calientes, el envenenamiento y la destrucción textural del catalizador [9-13].



En los últimos años a habido un gran progreso en la tecnología del reformado con vapor de agua resultando en plantas de producción menos costosas, en parte debido al uso de mejores materiales para la fabricación de los reformadores, mejor control en la formación de carbón y a la utilización de mejores catalizadores. El progreso ha sido acompañado por un mejor entendimiento de los mecanismos de reacción, mecanismos de formación de carbón y el envenenamiento por azufre [14-19].

I.4.2 Oxidación parcial (POM)

La oxidación parcial es una alternativa interesante para la producción de gas de síntesis en particular cuando se dispone de materias primas que contienen hidrocarburos superiores (como en Nueva Zelanda) [20,21]. El primer trabajo científico sobre oxidación parcial fue el realizado por Prettre y colab., en 1946, por otro lado, el primer proceso industrial de oxidación parcial fue desarrollado por la compañía Shell a mediados de los años '50 con el objeto de convertir a gas de síntesis una amplia variedad de fuentes de hidrocarburos [22,23].

La oxidación parcial de metano a gas de síntesis procede de acuerdo a la siguiente reacción exotérmica:



La relación $H_2/CO = 2:1$ es considerada la relación óptima para la producción de metanol a combustibles líquidos vía la síntesis de Fischer-Tropsch. Sin embargo, las selectividades a CO e H_2 están fuertemente influenciadas por la presencia de la oxidación total del metano y reacciones secundarias de oxidación del CO e H_2 .



Estas reacciones exotérmicas y no selectivas (reacciones (10)-(12)) provocan altas temperaturas en los lechos catalíticos lo cual es indeseable dado que afecta a la estabilidad del catalizador y puede causar severas limitaciones a la transferencia de calor. A bajas temperaturas, presión atmosférica y relaciones CH_4/O_2 2:1, los cálculos termodinámicos indican que la composición de equilibrio consiste en una mezcla de

productos de oxidación parcial y total. A temperaturas superiores a 950°C y presiones de 1 atm, se obtiene una selectividad de 100% a gas de síntesis [24].

La baja relación O₂/CH₄ requerida para la alimentación de la reacción POM, lleva a trabajar en condiciones correspondientes al intervalo operativo favorable para la formación de carbón, lo que significa un serio inconveniente, cuya solución pasa inexorablemente por la inhibición cinética de las reacciones (4) y (5)



El uso de altas temperaturas, alrededor de 1000°C, además de los inconvenientes planteados desde el punto de vista termodinámico con reacciones indeseadas, trae como consecuencia la necesidad de materiales de construcción tales como aleaciones y refractarios específicos para altas temperaturas, lo cual afecta significativamente los costos [25,26].

Si se analiza el efecto de la velocidad espacial en el proceso, puede decirse que altas velocidades espaciales facilitan el buen mezclado y minimizan efectos de transferencia de masa [27-29]. La mayoría de los procesos planteados usan alto GHSV con valores sobre 100.000 h⁻¹. Esto hace que el uso de reactores de lecho fijo presente elevadas pérdidas de carga. Es por esto, que muchos han investigado catalizadores monolíticos (“honeycomb”) y reactores de lechos fluidizados [30-33]. Los reactores monolíticos consisten en un soporte de una base de cordierita tipo panel de abeja, a la cual se le deposita un delgado recubrimiento de alúmina y finalmente se impregna la fase activa. El reactor de lecho fluidizado tiene la ventaja de un mezclado uniforme, pero tiene la complicación que implica el ingreso del catalizador fresco.

El creciente interés de la industria en la oxidación parcial del metano se ve reflejada por el significativo y progresivo aumento en el número de patentes que se han desarrollado en los últimos años. Un ejemplo es el proceso Exxon [34], donde el reactor opera a unos 1000°C, presiones superiores a 40 atm, relaciones de alimentación CH₄/H₂O 1.5-2.5 y CH₄/O₂ 1.7-2.5 utilizando un catalizador de Ni/Al₂O₃. El metano y el vapor se alimentan en la base del reactor de lecho fluidizado mientras que el oxígeno se alimenta en la mitad del reactor para evitar el premezclado. El desgaste del catalizador provoca la deposición de polvos del mismo en las zonas frías del horno, lo que provoca grandes inconvenientes. Pequeñas partículas de catalizador en zonas frías

promueven la metanación del CO y el H₂ como así también la formación de carbón vía la reacción de Boudouard. Para prevenir estas reacciones indeseables, el gas de síntesis en la salida debe ser enfriado rápidamente a temperaturas menores a 500°C, de modo tal que se frenen estas reacciones debido a la presencia de catalizador. Con este diseño acoplado de reactor de lecho fluidizado e intercambiadores de calor se obtienen conversiones de metano cercanas al 90% y la composición del gas de síntesis es la correspondiente al equilibrio. En el caso de los reactores que utilizan catalizadores monolíticos, si bien pueden adaptarse a altas velocidades de flujo sin problemas de generación de alta pérdida de carga, en estas condiciones operativas favorecen el desarrollo de puntos calientes (“hot spots”).

Otra de las variantes tecnológicas propuesta es la que Shell ha patentado [35], consiste en un proceso en el que el método de contacto de catalizador y gas de alimentación se realiza vía un reactor preliminar. En este proceso se emplea catalizadores de Pt o Pt/Pd, que se transporta a la zona de reacción conjuntamente con el metano. El catalizador luego es separado por una serie de ciclones y así recirculado. Sin embargo, esta propuesta no es aplicable para catalizadores de Ni.

Con respecto a la introducción de la mezcla reaccionante (CH₄/O₂ = 2), el Instituto Francés del Petróleo ha desarrollado un proceso en el cual usa una serie de reactores adiabáticos con lechos de catalizador de Ni/γ-Al₂O₃ [36]. El oxígeno es alimentado separadamente de modo que la mezcla gaseosa ingrese a cada lecho por debajo del límite explosivo. Sin embargo los productos de reacción continúan en contacto con el oxígeno favoreciéndose las reacciones de combustión. Una variante a este proceso es el uso de dos reactores de lecho fijo, dividiendo la corriente de metano en dos. Una de las corrientes es alimentada con oxígeno al primer reactor, donde esencialmente ocurre la combustión. Los productos del primer reactor son mezclados con la segunda corriente de metano para pasar por el segundo reactor, donde tienen lugar la reformación final.

I.4.3 Reformado con dióxido de carbono (DR)

La concentración atmosférica del CO₂ ha sufrido un considerable aumento en el siglo XX, especialmente en sus últimas décadas. Como resultado de la quema de combustibles fósiles, la media global de las emisiones de carbono a la atmósfera en forma de CO₂ es de 1 tonelada por año (tC/año) por persona. Pero las diferencias entre

unos países y otros son enormes: la emisión per cápita en Estados Unidos es superior a 5 tC/año; en Japón y Europa las emisiones per cápita están entre 2 y 5 tC/año; y en los países en vías de desarrollo la emisión per cápita es de 0,6 tC/año [37]. Teniendo en cuenta esto último se desprende que la búsqueda de procesos para el reciclado del dióxido de carbono producido por su combustión, por parcial que sea, resulta de interés. En consecuencia se han disparado múltiples esfuerzos en la comunidad científica para su captación o fijación [38-43]. Una opción válida, dentro del campo de la ingeniería química propiamente dicha, es el concepto de recuperación y reciclado del dióxido de carbono, como lo propone la reformación de metano con CO₂.

Debido a que el reformado con CO₂ ($\text{CH}_4 + \text{CO}_2 \leftrightarrow 2\text{CO} + 2\text{H}_2$, reacción (8)) produce un gas de síntesis con una baja relación H₂/CO comparada con el reformado con vapor, esta reacción puede ser utilizada para ajustar la relación H₂/CO proveniente del reformado con vapor. La principal desventaja de este método es la formación de depósitos de carbón en el catalizador lo cual causa una importante desactivación [44,45]. El reformado del metano con CO₂ es utilizado en la industria para producir CO puro, este proceso es conocido como proceso CALCOR [46,47]. El proceso CALCOR opera en exceso de CO₂, y la formación de carbono se previene utilizando catalizadores de diferentes actividades y de diferentes formas colocados de manera específica en los reformadores tubulares. El CO producido contiene menos del 0.1% de CH₄ [48].

Otro proceso comercial es el denominado SPARG (Sulfur Passivated Reforming Gas) que fue desarrollado por la compañía Sterling Chemical Inc., Texas en 1987 motivado por la decisión de la compañía a entrar en el mercado de fabricación de metanol. Este proceso tiene como objetivo disminuir la relación H₂/CO de 2.7 proveniente del reformado con vapor de agua a 1.8 utilizando las mismas instalaciones que para el reformado con vapor [49]. Las síntesis de ácido acético, dimetil éter, oxoalcoholes requiere de un gas de síntesis con bajas relaciones H₂/CO. Tales relaciones no pueden ser alcanzadas utilizando un reformado con vapor convencional, por lo tanto el procedimiento consiste en cambiar las condiciones de operación, reemplazando parte del vapor con CO₂, aumentando la temperatura de operación y disminuyendo la relación O/C (reduciendo el flujo de vapor). Operar en estas condiciones termodinámicamente favorables a la formación de carbono fue solucionado por la Topsoe utilizando catalizadores de níquel parcialmente envenenados con azufre [50].

I.4.4 Reformado autotérmico (MR)

El reformado autotérmico es una combinación de la oxidación parcial no catalítica y el reformado con vapor de agua con el objetivo de alcanzar un efecto térmico nulo. El proceso comercial patentado por la Shell y Texaco [51], son probablemente los ejemplos mas claros del éxito del reformado autotérmico del metano. Un reformador autotérmico, básicamente consiste en una cámara de combustión similar a un reformador tubular. La corriente de alimentación precalentada ($\text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O}$, y $\text{H}_2\text{O} + \text{O}_2$) es mezclada en el tope de un quemador, donde ocurren las reacciones de oxidación total. Las reacciones de reformación con vapor tienen lugar en el lecho catalítico, debajo del quemador.

Un típico reformador autotérmico (MR) opera a altas temperaturas, aproximadamente 2000°C en la zona de combustión, y 1000°C en la zona catalítica [20]. Hay un bajo consumo de oxígeno ($\text{O}_2/\text{CH}_4 = 0,55-0,60$), y con una cierta cantidad de vapor en la alimentación, de modo de minimizar la formación de carbono. Aunque el MR fue originalmente usado para aumentar la producción de H_2 en las plantas de amoníaco, se puede aplicar a corrientes de gases ricos en CO. En todos los casos, la relación H_2/CO a la salida del reactor puede ajustarse variando las relaciones $\text{H}_2\text{O}/\text{CH}_4$ y/o O_2/CH_4 en la alimentación.

I.5 Catalizadores aplicados a reacciones de reformación

Esta sección del capítulo tiene como objetivo realizar un análisis del estado del conocimiento en lo que respecta al desarrollo y funcionamiento de catalizadores para la obtención de gas de síntesis a partir de los procesos de reformación de gas natural.

En una primera parte se discutirán las propiedades generales de los sistemas catalíticos más conocidos y posteriormente, se hará una breve reseña del mecanismo de reacción para los distintos procesos de reformación. Se analizan las diferentes vías de desactivación de los catalizadores, poniendo especial énfasis en el proceso de deposición de carbono y sinterizado.

I.5.1 Estado del arte

Los catalizadores basados en metales nobles presentan muy buenos niveles de actividad y estabilidad frente a la desactivación de carbono, pero sus elevados costos no resultan tan alentadores a la utilización de los mismos [52]. Los catalizadores a base de níquel son propensos a la formación de carbono, por lo que resulta un desafío minimizar la deposición de carbono [53].

I.5.2 Catalizadores a base de metales nobles

En Reformado con vapor de agua (SR)

La alta resistencia a la formación de carbón en catalizadores basados en metales nobles se debe a la “solubilidad” del carbón en la superficie metálica lo cual previene la nucleación y el crecimiento de los filamentos de carbón. A pesar de esta “aparente ventaja”, el empleo de metales preciosos a gran escala se ve limitado. La mayoría de los estudios han sido realizados en un marco académico, utilizando reactores de lecho fijo a presión atmosférica.

Rostrup-Nielsen y colab., estudiaron el reformado con vapor empleando Ru, Rh, Ir y Pt soportados sobre MgO. Encontraron que el orden de reactividad es: Ru ~ Rh > Pt. La actividad del Ru y Rh son similares pero el costo del Ru es mucho menor, la ventaja adicional que presentan los catalizadores de Ru es que pueden emplearse con baja relación vapor/metano sin presentar deposición de carbón [54].

Berman y colab., reportaron que un catalizador de Ru/ γ -Al₂O₃ fue testeado en el reformado con vapor (vapor/metano= 4) durante diez días sin que se detectara deposición de carbón. Además encontraron que el agregado de CeO₂ mejora la estabilidad térmica del sólido, aumentando la actividad y la estabilidad del catalizador [55].

Recientemente Hennings y Reimert evaluaron la estabilidad de catalizadores de Rh soportados sobre CeO₂ y CeO₂-dopado con Ga, los catalizadores fueron sometidos a ciclos de reducción-reacción-oxidación, encontrando que todos los catalizadores son estables por más de 190 h de reacción, y dicha estabilidad fue atribuida a la fuerte interacción metal-soporte [56].

En Oxidación Parcial (POM)

Vernon y colab., investigaron la actividad de catalizadores soportados de metales nobles (Ru, Rh, Pd, Ir y Pt). Los resultados mostraron para la mayoría de los catalizadores, altos valores de conversión y selectividad a gas de síntesis, sin encontrar deposición de carbón [57,58].

Sistemas catalíticos a base de Rh soportado, y en particular la transferencia de calor en el lecho catalítico, fueron analizados detalladamente por Boucouvalas y colab., identificando las condiciones de reacción dentro de un régimen de control cinético. Definen una dilución gaseosa de la mezcla reactiva superior al 94% vol. en He, un lecho catalítico diluido con sólido inerte en una relación 2-5 con el objeto de eliminar el desarrollo de puntos calientes en el reactor [59].

Albertazzi y colab., estudiaron la desactivación frente a la reacción POM de catalizadores comerciales a base de Pt soportados sobre $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, encontraron que a altas temperaturas las composiciones obtenidas son cercanas a las composiciones de equilibrio termodinámico, y debido a las severas condiciones de reacción el soporte sufre una transformación de fase obteniendo $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$. El cambio en la estructura del soporte se traduce en una considerable pérdida de área metálica, provocando el sinterizado del Pt, lo cual afecta considerablemente a la estabilidad del catalizador [60].

Recientemente Eriksson y colab., investigaron la reacción POM sobre una serie de catalizadores de Rh soportado sobre ZrO_2 , $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$ y $\text{CeO}_2\text{-La}_2\text{O}_3$, encontrando que todos los catalizadores estudiados son activos y que dicha actividad depende del tipo de soporte empleado y del contenido metálico [61].

En Reformado con dióxido de carbono (DR)

Ashcroft y colab., utilizando catalizadores preparados con platino, rutenio, rodio e iridio y estudiando el reformado con dióxido de carbono alcanzaron conversiones a gas de síntesis del 90% sin deposición de carbón. Los estudios de actividad y estabilidad demostraron que los catalizadores preparados con rodio son los más activos y estables, la secuencia de actividad y estabilidad es la siguiente: Rh, Ru > Ir > Ni, Pt, Pd [62].

En el trabajo reportado por Ferreira-Aparicio y colab., se estudiaron sistemas de Ru soportados sobre sílice, γ -alúmina y grafito de alta superficie específica. Sobre los catalizadores soportados sobre sílice observan una rápida desactivación, atribuida a

altos tiempos de contacto de los intermediarios de carbono superficial, favoreciendo de esta manera las reacciones de polimerización y grafitización. Mejores resultados, en lo que respecta a estabilidad, se obtienen con los soportes grafito y alúmina [63].

Noronha y colab., estudiaron catalizadores de Platino soportados sobre ZrO_2 y CeO_2-ZrO_2 , encontrando que la actividad y la estabilidad de Pt/ZrO_2 aumentan considerablemente con el agregado de CeO_2 y la actividad máxima depende del contenido de cerio en el soporte [64].

Bitter y colab., investigaron sobre catalizadores a base de Pt y Rh, demostrando que el tipo de soporte empleado influye en la desactivación de los catalizadores y que la deposición de carbón fue la responsable de la desactivación, dependiendo de la acidez de los sitios superficiales del soporte [65].

Recientemente Irusta y colab., prepararon y estudiaron catalizadores de Rh soportados sobre SiO_2 y $SiO_2-La_2O_3$, encontrando que los catalizadores soportados sobre sílice dopada con La_2O_3 son muy estables, justificando la alta estabilidad la fuerte interacción metal-soporte. También demostraron que la incorporación de La_2O_3 al soporte aumenta la dispersión metálica y que dicho catalizador es apto para su uso en reactores de membrana [66].

En Reformado mixto (MR)

Ayabe y colab., estudiaron el reformado mixto del metano en una serie de catalizadores soportados sobre $\gamma-Al_2O_3$, empleando un contenido metálico del 2% de Rh y Pt. Encontraron que el sólido a base de Rh es mas activo para el MR [67].

Souza y Schmal., empleando Pt soportado sobre $\gamma-Al_2O_3$, ZrO_2 y $\gamma-Al_2O_3/ZrO_2$ estudiaron el reformado autotérmico, encontrando que el catalizador soportado sobre $\gamma-Al_2O_3/ZrO_2$ es el mas activo y estable. La mayor estabilidad fue atribuida a la fuerte interacción Pt-Zr. Analizando la distribución de productos demostraron que la reacción procede vía el mecanismo de dos etapas [68].

Recientemente Ruiz y colab., evaluaron catalizadores a base de Pt soportados sobre compositos de CeO_2/ZrO_2 . Estudiaron el efecto de la temperatura de calcinación, temperatura de reacción y la composición de la mezcla de reacción. Encontraron sólidos estables en el tiempo y sin depósitos de carbón. Dicha estabilidad fue atribuida a la capacidad de almacenamiento de oxígeno que presentaba el soporte empleado, propiedad que favorece a la limpieza de la superficie del catalizador [69].

I.5.3 Catalizadores a base de níquel

En Reformado con vapor de agua (SR)

Para los catalizadores de reformado con vapor un aspecto importante a considerar es el concerniente a las restricciones o resistencias a las transferencias. Las resistencias a la transferencia de masa están principalmente relacionadas a la difusión en los poros del catalizador, mientras que las restricciones a la transferencia de calor están ubicadas en la película gaseosa que rodea al catalizador dando lugar a caídas de temperatura cercanas a los 10 °C.

En el reformado con vapor se emplean velocidades espaciales altas, los valores típicos rondan los 40000 a 70000 $\text{kg}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}$ y por lo tanto para evitar la caída de presión en el lecho catalítico se requieren pastillas de catalizador relativamente grandes. También la transferencia de calor está afectada por el tamaño de la pastilla pero en menor medida. Por lo tanto el tamaño y la forma de la pastilla de catalizador debe ser optimizada para alcanzar un máximo tanto en la actividad catalítica como en la transferencia de calor y al mismo tiempo minimizar la caída de presión. Generalmente estos catalizadores de reformado duran en funcionamiento continuo aproximadamente cinco años (más de 50000 h).

Matsumura y Nakamori, estudiaron el efecto del soporte sobre una serie de catalizadores de Ni, empleando como soportes $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ y ZrO_2 . Encontraron que la actividad catalítica depende de la temperatura de reducción, y que los catalizadores soportados sobre ZrO_2 son los más activos y estables [70].

Laosiripojana y Assabumrungrat, estudiaron catalizadores a base de Ni soportados sobre diferentes fases de $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ y de $\text{CeO}_2/\text{ZrO}_2$, encontrando que todos los sólidos son activos y estables [71]. Similares resultados fueron obtenidos por Rho y colab. [72].

Oh y colab., analizaron el efecto del vapor sobre una serie de catalizadores de Ni soportados sobre $\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$, encontrando que el catalizador se desactiva, dado que el vapor y las altas temperaturas que promueven la formación de NiAl_2O_4 [73].

Recientemente Takehira y colab., prepararon una serie de catalizadores de Ni soportados sobre hidrotalcitas, encontrando que presentan muy buenos niveles de actividad y selectividad. Esos mismos catalizadores fueron promovidos empleando 0,05% Ru, y se demostró que bajo las mismas condiciones de reacción, los catalizadores

bimetálicos mejoran notablemente la estabilidad. El agregado de Ru a los catalizadores de Ni, disminuye la temperatura de reducción de los mismos e incrementa el consumo de H₂ durante la caracterización por quimisorción, lo que sugiere la formación de aleaciones Ni-Ru [74].

En Oxidación Parcial (POM)

El trabajo de Prettre en 1946 puede ser considerado como el primer trabajo de investigación realizado sobre la oxidación parcial del metano [22]. La reacción fue estudiada en un reactor de lecho fijo utilizando un catalizador de 10% p/p de níquel soportado sobre un material refractario, a temperaturas de 650-1050 °C, relaciones de alimentación CH₄/O₂ entre 1.7-2.0 y a presión atmosférica. La conversión de metano obtenida fue del 96% y la selectividad a gas de síntesis fue del 97%. Los perfiles de temperatura axial demostraron que a una reacción fuertemente exotérmica le sigue otra reacción endotérmica. El importante aumento de la temperatura del catalizador cerca de la salida del reactor fue asignado a la combustión completa de parte del metano.

Posteriormente, en el trabajo de Huszar y colab., se observa que el catalizador puede desactivarse en una atmósfera oxidante, llevando a la formación de la espinela NiAl₂O₄ que resulta inactiva para la reacción POM [75]. Estos autores concluyen que, en las condiciones experimentales correspondientes a este trabajo, la cinética está dominada por la velocidad de difusión del O₂ a través de la película gaseosa circundante a la partícula de catalizador y que la formación de gas de síntesis requiere la presencia de Ni metálico.

Dissanayake y colab., trabajaron con un catalizador de 25% Ni/ γ -Al₂O₃, con altas velocidades espaciales (0,1 s⁻¹). Estudios de difracción de rayos X y espectroscopía fotoelectrónica de rayos X revelaron tres zonas diferenciadas en el lecho catalítico. La primera, cercana al ingreso de la alimentación, fue esencialmente NiAl₂O₄ la cual tendría una actividad moderada para la combustión completa del CH₄. La segunda, consistente de NiO y Al₂O₃, en la que ocurriría la oxidación total, y la tercera, conteniendo níquel en estado reducido (Ni⁰), donde tendrían lugar las reacciones de reformación conduciendo a gas de síntesis [77].

Nichio y colab., realizaron el estudio de la oxidación parcial sobre catalizadores de níquel soportados sobre α -Al₂O₃ estudiando el efecto del precursor de Ni.

Concluyeron que utilizando un precursor organometálico se obtiene un sistema más activo y estable. [78-82].

Recientemente Requies y colab., modificaron catalizadores de Ni/ γ -Al₂O₃ por el agregado de Ca y Mg, mejorando la actividad frente a la reacción POM. Encontraron que el agregado de estos aditivos mejora la dispersión metálica y disminuye la deposición de carbón y el sinterizado de la fase metálica [83].

En Reformado con dióxido de carbono (DR)

Souza y colab., estudiaron el proceso de activación en catalizadores de Ni soportados sobre γ -Al₂O₃ modificada por el agregado de ZrO₂, encontrando que el sólido es activado con oxígeno, pero que el agregado de ZrO₂ no mejora la estabilidad del catalizador [84].

Roh y colab., realizaron el estudio del reformado seco sobre catalizadores de níquel soportados sobre CeO₂ y ZrO₂. Encontraron que los materiales más estables son los soportados sobre CeO₂, atribuyendo la mayor estabilidad a la presencia de especies oxígeno móviles que facilitan la eliminación del carbón formado durante el reformado [85].

Juan y colab., estudiaron el efecto del agregado de K en sólidos de Ni/ γ -Al₂O₃. Correlacionaron el efecto del K sobre la estructura y la actividad del catalizador, encontrando que el K interacciona con el Ni, provocando una disminución de la actividad catalítica, posiblemente debido a que el K cubre los sitios activos del catalizador [86].

Verykios, evaluó la actividad catalítica un catalizador de Ni soportado sobre La₂O₃, encontrando que presenta una muy buena estabilidad frente al reformado seco. La presencia de especies Ni-La₂O₂CO₃ en el sólido son las responsables de la mejora en la actividad [87].

Dias y Assaf, estudiaron el efecto del agregado de Ca en catalizadores de Ni/ γ -Al₂O₃. El objetivo fue mejorar la estabilidad térmica y disminuir la deposición de carbón. Encontraron que la presencia de Ca disminuye la resistencia al sinterizado del soporte y bloquea los poros del mismo. En la actividad catalítica demostraron que cuando el contenido de Ca es bajo, la actividad catalítica aumenta probablemente debida a la interacción CaO-CO₂; mientras que para altos contenidos de Ca, la actividad disminuye notablemente [88].

Wei y colab., prepararon catalizadores de Ni soportados sobre ZrO_2 . Encontraron que la estabilidad depende del tipo de precursor de ZrO_2 empleado, y del tamaño de partícula obtenido. Partículas pequeñas aumentan la resistencia a la formación de carbón, aumentando en consecuencia la estabilidad [89].

Crisafulli y colab., reportaron el estudio sobre el efecto del agregado de Ru a catalizadores de Ni soportados sobre SiO_2 y zeolita H-ZSM5. Los resultados catalíticos demostraron que en el caso de los sólidos soportados sobre sílice, la presencia de Ru mejora notablemente la performance frente al reformado seco; mientras que en los catalizadores soportados sobre zeolitas, el efecto del Ru no es apreciable. Las diferencias observadas fueron atribuidas a las diferencias en la interacción metal-soporte. En particular, la notable mejoría en la actividad catalítica en el sólido Ni-Ru/ SiO_2 fue justificada por la mayor dispersión metálica debida a la formación de pequeños cluster de Ni-Ru [90].

Recientemente Therdthianwong y colab., evaluaron el efecto del agregado de circonia como promotor sobre un catalizador de Ni/ $\gamma-Al_2O_3$. Compararon el método de preparación y su influencia en la actividad y estabilidad catalítica. El agregado de circonia mejora la estabilidad dado que inhibe la formación de carbón. [91].

En Reformado mixto (MR)

Nurunnabi y colab., reportaron el estudio de catalizadores de Ni soportados sobre MgO empleados en el reformado mixto de metano. Cuando el catalizador se encuentra en estado oxidado, presenta una muy baja actividad catalítica. Sin embargo cuando se lo reduce a $700^\circ C$ la actividad aumenta. Cuando se lo promueve con el agregado de 0,1% de Pt, y se lo utiliza sin reducir, la conversión aumenta considerablemente. Cuando se reduce el catalizador bimetálico, la conversión aumenta considerablemente hasta llegar a los valores de equilibrio termodinámico [92].

Mukainakano y colab., estudiaron el reformado mixto sobre una serie de catalizadores a base de Ni, Ni-Rh y Ni-Pd soportados sobre $\gamma-Al_2O_3$. Encontraron que los catalizadores bimetálicos son más activos y estables, y que la estabilidad depende del método de preparación de los sólidos. Resultó el más estable el sistema Ni-Pd, dado que es el más resistente a la formación de puntos calientes [93].

Recientemente Dias y colab., prepararon y estudiaron una serie de catalizadores de Ni/ $\gamma-Al_2O_3$ promovidos con Pd. Evaluaron la actividad del reformado con vapor y

efecto del agregado de pequeñas cantidades de Pd sobre la misma, encontrando que la actividad aumenta [94].

I.6 Mecanismos de reacción

I.6.1 Reformado con vapor de agua (SR)

En términos generales la mayoría de los trabajos publicados concuerdan en establecer una cinética de primer orden con respecto al metano, pero sin embargo existe gran divergencia en los valores reportados para la energía de activación. Esto puede ser explicado por las imprecisiones experimentales debido a los problemas difusionales y a la transferencia de calor. El efecto de las limitaciones difusionales se encuentra muy bien explicado en los trabajos de Bodrov y colab., quienes encontraron que la velocidad de reacción del metano en un catalizador convencional de Ni/ γ -Al₂O₃ depende solamente de la presión parcial del metano, mientras que cuando trabajaron con un foil de níquel para no tener restricciones difusionales encontraron que la velocidad de reacción además depende de las presiones parciales del agua, hidrógeno y monóxido de carbono [95,96].

Xu y Froment estudiaron exhaustivamente la cinética del reformado con vapor de agua junto con la reacción de “gas de agua” (WGS) para un catalizador del tipo espinela de Ni/MgAl₂O₄ [97]. Ellos desarrollaron un modelo de reacción basado en el mecanismo Langmuir-Hinshelwood el cual incluye un mecanismo de reacción de 13 etapas, que se pueden resumir en 4 puntos principales:

- 1- el agua reacciona con los átomos de níquel superficiales para producir oxígeno e hidrógeno adsorbido
- 2- el hidrógeno formado se desprende a la fase gas manteniéndose un equilibrio entre H y H₂
- 3- el metano se adsorbe en la superficie del níquel y reacciona con las especies adsorbidas de oxígeno para formar radicales CH_x quimisorbidos con valores para x entre 0 y 3
- 4- los radicales CH_x reaccionan con el oxígeno adsorbido para formar CH₂O, CHO, CO o CO₂.

Wei e Iglesia investigaron el mecanismo de reacción para el reformado del metano con vapor de agua y dióxido de carbono sobre clusters de Rh/Al₂O₃ y Rh/ZrO₂ [98]. Encontraron que las velocidades de reacción son proporcionales a la presión parcial del metano, pero independientes de las presiones parciales del dióxido de carbono y del agua, lo cual les permitió concluir que la única etapa de relevancia para la cinética de la reacción era la activación del enlace C-H. Además sus datos indicaron que las energías de activación tanto para el agua como para el dióxido de carbono son etapas rápidas y por lo tanto la superficie del Rh permanece libre de estos reactivos. Demostraron que la energía de activación del enlace C-H es una etapa elemental e irreversible y la recombinación de las especies H adsorbidas con los grupos OH para formar H₂ y H₂O son reacciones que se encuentran en equilibrio. El equilibrio de estas y otras etapas permitieron confirmar que la reacción de “gas de agua” también se encuentra en equilibrio. La influencia del soporte en la cinética y el mecanismo de reacción no fue encontrada relevante.

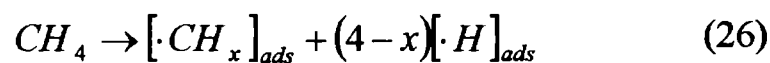
Resulta interesante resaltar las diferencias entre los mecanismos propuestos por Froment e Iglesia. El primero de los mecanismos indica que las reacciones de los intermediarios de carbón con el oxígeno adsorbido son las etapas determinantes de la velocidad de reacción, demostrando que las especies de oxígeno presentes pueden afectar a la cinética de reacción. Esto último resulta de suma importancia considerarlo en soportes que presentan conductividad de oxígeno. Por otro lado el mecanismo propuesto por Iglesia, indica que la actividad del metal hacia la ruptura del enlace C-H gobierna la velocidad global de la reacción poniendo el énfasis en el rol catalítico del metal.

El rol activo del soporte en el reformado del metano con vapor de agua fue investigado por Kurungot y Yamaguchi en un catalizador de Rh/γ-Al₂O₃ modificado por el agregado de CeO₂ [99]. Ellos sugirieron que las mejoras en la actividad catalítica y estabilidad se deben a la presencia del CeO₂ en la matriz del soporte. Un mecanismo posible es el basado en el mecanismo redox propuesto por Mars-van Krevelen [100]. Postulan que la especie de metano adsorbida, reduce el óxido metálico, el cual vuelve a ser reoxidado por el oxígeno de la alimentación. La velocidad de la adsorción del metano disminuiría notablemente por la pérdida de oxígeno a menos que el oxígeno sea reemplazado en el proceso. Esto último ocurre por la presencia del CeO₂ en la matriz del soporte, que acelera el transporte de oxígeno. Los estudios cinéticos de Dong y colab. reportan un mecanismo similar al propuesto por Kurungot y Yamaguchi [101,102].

I.6.2 Oxidación Parcial (POM)

De la revisión bibliográfica realizada se asume que la reacción de oxidación parcial del metano (POM) puede proceder por dos rutas diferentes: i) una oxidación directa o mecanismo de una etapa, y ii) por vía indirecta o mecanismo de dos etapas.

En general, para metales nobles, la mayor parte de las referencias reporta la vía de oxidación directa o de una etapa, como el mecanismo controlante de la velocidad. Los estudios de mecanismos de reacción realizados por Lapszewicz y colab., encontraron que el CO es el producto primario de la oxidación del CH₄ [103]. Trabajando con catalizadores de Pt realizaron experiencias cinéticas con dos tipos de alimentación: una consistente de CH₄:O₂ = 2:1, y otra de CH₄:H₂O:CO₂ = 3:2:1. Esta última composición correspondería a la que surge luego de la combustión del metano, consumiendo completamente al O₂, si se considera una mezcla inicial CH₄:O₂ = 2:1. Los resultados demostraron diferencias significativas en la velocidad de consumo de CH₄ y formación de CO, frente a estas dos mezclas de alimentación. Basados en esto, sugieren un mecanismo de reacción de radicales libres sobre la superficie del catalizador, de acuerdo a la siguiente secuencia:



Estos autores postulan que tanto el CO como el CO₂ son productos primarios provenientes de los intermediarios superficiales [$\cdot CH_x$]_{ads} y [$\cdot O$]_{ads}. Las reacciones secundarias incluyen la reformación de CH₄ con H₂O y CO₂, y la reacción de conversión de CO o “WGS”. La completa conversión de O₂ sugiere que la etapa cinética limitante es la activación de CH₄.

Mallens y colab., reportaron una extensiva investigación sobre el mecanismo de la oxidación parcial de metano en catalizadores de Pt [104]. Encontrando que la disociación de metano en átomos de carbono e hidrógeno ocurre sobre el Pt reducido, pero no sobre la superficie oxidada. La formación directa de CO a partir de CH₄ ocurriría vía el oxígeno presente como PtO_x, lo cual favorecería también la recombinación de átomos de hidrógeno para producir H₂. En paralelo a esta reacción, el CH₄ es directamente convertido en CO₂ y H₂O por la participación del O₂ disuelto, el cual difunde desde el interior de la fase de Pt a la superficie del mismo. Se asume que la

reacción ocurriría entre la región del oxígeno sub-superficial y la región donde el CO y el H₂ son adsorbidos. La oxidación consecutiva del CO e H₂ ocurre vía el oxígeno presente como óxido de Pt y vía las especies oxígeno quimisorbidas. En presencia de metano y oxígeno en una relación estequiométrica CH₄/O₂ = 2, la reacción limitante es la formación directa de CO e H₂. Esta reacción procede vía un mecanismo de ciclo redox (Mars-van Krevelen) para reacciones de oxidación selectiva. La oxidación de metano es acompañada por la reducción de PtO_x, el cual es reoxidado por la incorporación de O₂ en el catalizador. Buyevskaya y colab., y Froment y colab., trabajando con sólidos de Rh/γ-Al₂O₃ llegaron a las mismas conclusiones que Mallens y colab., [105,106].

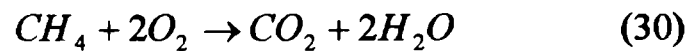
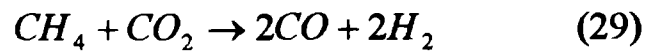
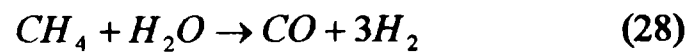
Wang y colab., estudiaron el mecanismo de reacción para la oxidación parcial del metano sobre un catalizador de Rh/γ-Al₂O₃ [107]. De los resultados obtenidos pudieron proponer que el oxígeno se adsorbe disociativamente sobre el Rh superficial, y que la adsorción del metano sobre el Rh es una secuencia de reacciones de ruptura de enlace C-H las cuales son reacciones muy rápidas.

El minucioso trabajo de Wang se puede resumir de la siguiente manera. Los productos y la cinética de la oxidación del metano dependen de la concentración del oxígeno adsorbido. A altas concentraciones de oxígeno adsorbido los productos son agua y dióxido de carbono mientras que la adsorción de metano es inhibida. A bajas concentraciones de oxígeno adsorbido la adsorción del metano es rápida y ocurre en los sitios metálicos, en ese caso los productos son CO e H₂.

El dióxido de carbono se forma a partir de una reacción de oxidación rápida entre CO adsorbido y el oxígeno adsorbido o por el ataque nucleofílico de los grupos hidroxilo adsorbidos. El monóxido de carbono se forma a partir de las especies CH_x adsorbidas a través de una oxidación por intermedio de las especies de oxígeno adsorbido o por el ataque nucleofílico de las especies hidroxilo. El CO también se forma por la disociación del CO₂. El hidrógeno se forma a partir de la disociación del metano y el agua. Hickman y Schmidt propusieron un mecanismo de reacción análogo al anterior pero más corto para la oxidación parcial del metano sobre monolitos de alúmina con un alto contenido de Rh o Pt [27].

Para el caso de los metales no nobles, tales como el Ni, se sugiere que la ruta de obtención de gas de síntesis es indirecta o vía dos etapas, en la que en la primera etapa ocurre la reacción de oxidación total a CO₂ y H₂O, y en la segunda etapa tienen lugar las

reacciones de reformación del metano remanente con el CO₂ y H₂O producidos en la primera etapa (Prettre y colab., Dissanayake y colab.,) [22,108].



Al contrario de lo que observan los autores previamente mencionados, en el trabajo de Li y colab., para sistemas de Ni soportados sobre γ -Al₂O₃, reportaron evidencias sobre la producción de gas de síntesis vía un mecanismo alternativo a los propuestos anteriormente que procede a través de la formación de un carburo de níquel superficial [109]. La comprobación del mecanismo fue realizada a través de un estudio isotópico y análisis superficial por espectroscopia de absorción de rayos x (XPS).

Dong y colab., realizaron un estudio comparativo de la oxidación parcial de metano sobre un catalizador de Ni/CeO₂ [102]. Cuando al catalizador Ni/CeO₂ reducido se lo expone a pulsos CH₄, se observa la formación de CO. El CO proviene de la reacción de las especies CH_x adsorbidas con el oxígeno de la red de CeO₂ dado que en la fase gas del sistema no está presente el oxígeno. Durante los pulsos de metano se deposita carbón sobre la superficie del catalizador. Durante los pulsos de oxígeno se forman cantidades muy pequeñas de CO y CO₂ mientras que las especies carbonosas permanecen en la superficie del catalizador. Este hecho soporta la idea que el CO se forma por la reacción de las especies CH_x adsorbidas con el oxígeno de la red de CeO₂.

Recientemente Passos y colab., estudiaron la oxidación parcial sobre Pt/ γ -Al₂O₃, Pt/ZrO₂, Pt/CeO₂ y Pt/Y₂O₃ encontrando que sobre Pt/ γ -Al₂O₃, Pt/ZrO₂ y Pt/CeO₂ el mecanismo de reacción procede a través del mecanismo de dos etapas, mientras que sobre Pt/Y₂O₃ el mecanismo presente es el de una etapa. [110].

1.6.3 Reformado con dióxido de carbono (DR)

De la revisión bibliográfica realizada se asume que la cinética del reformado con dióxido de carbono depende del tipo de soporte y el metal empleado en la preparación del catalizador y que el mecanismo de reacción cambia con la temperatura, por lo que no es posible contar con las expresiones generales para la cinética y el mecanismo de

reacción del metano con dióxido de carbono. A continuación se presentan algunos ejemplos.

Bradford y Vannice, estudiaron la reacción de reformado con dióxido de carbono sobre una serie de catalizadores de Ni. Encontrando que los ordenes de actividad fueron: $\text{Ni/TiO}_2 > \text{Ni/C} > \text{Ni/SiO}_2 > \text{Ni/MgO}$; los catalizadores mas resistentes a la deposición de carbón fueron Ni/TiO_2 y Ni/MgO . Los estudios cinéticos demostraron la existencia de dos etapas lentas, la disociación de metano y la descomposición de las especies CH_xO [111]. Zhang y colab., llegaron a las mismas conclusiones que Bradford y Vannice cuando trabajaron con Rh y empleando los mismos soporte [112]. Wang y colab., estudiaron la reacción de reformado con CO_2 para un catalizador de $\text{Ni}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, llegando a conclusiones similares a las obtenidas por Zhang [113]. Nandini y colab., estudiando la cinética del reformado seco sobre $\text{Ni-K/CeO}_2\text{-}\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ llegaron a las mismas conclusiones que Bradford y Vannice [114].

Otro ejemplo es el trabajo realizado por Verykios quien estudió el reformado del metano con dióxido de carbono en un catalizador de $\text{Ni/La}_2\text{O}_3$ donde se demuestra el efecto que tiene el soporte sobre el mecanismo de reacción [87]. Las etapas de reacción se pueden simplificar de la siguiente manera, primero ocurre una adsorción reversible del metano en la superficie del níquel provocando el craqueo del metano, depositando carbón y produciendo hidrógeno. Existe una fuerte interacción entre el CO_2 y el La_2O_3 la cual conduce a la formación de la especie $\text{La}_2\text{O}_2\text{CO}_3$. Estas especies $\text{La}_2\text{O}_2\text{CO}_3$ reaccionan con el carbón que se encuentra depositado sobre las partículas de níquel que se encuentran en la interfase con el soporte y provoca un mecanismo de limpieza que mantiene la superficie libre de carbón.

I.6.4 Reformado mixto (MR)

Souza y Schmal, estudiaron el reformado mixto para una serie de catalizadores de Pt soportados sobre: $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, ZrO_2 y $\text{ZrO}_2/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, encontrando que el oxígeno de la mezcla de reacción ($\text{CH}_4/\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$) presenta una conversión de O_2 del 100% para temperaturas mayores a 450°C , por lo proponen que el mecanismo de reacción es el de dos etapas [68].

Qin y colab., estudiaron exhaustivamente el mecanismo de la reacción de reformado mixto del metano empleando trazadores isotópicos sobre catalizadores de

Pt/MgO, Rh/MgO y Ru/MgO [115]. Qin y colab., demostraron que en el MR se produce CO₂ producto de la oxidación del metano, y éste CO₂ se adsorbe en forma de O y CO. Además demostraron que el H₂O se comporta de manera similar al CO₂ adsorbiéndose en forma de O y OH. Luego por TPSR pudieron establecer que el reformado del metano con CO₂ y H₂O ocurre simultáneamente en el MR, lo que implica que el reformado con CO₂ y el reformado con H₂O comparten el mismo intermediario de reacción. El intermediario de reacción es el O adsorbido que puede producirse por la disociación del H₂O y del O₂. El mecanismo de reacción sugiere que las especies CH_x adsorbidas, formadas a partir del CH₄ activado en la superficie metálica, reaccionan con las especies de O adsorbidas para producir CO. Lisboa y colab., con catalizadores de Ni, y Ruiz y colab., con catalizadores de Pt, llegan a la misma conclusión que Qin y colab [116,117].

I.7 Desactivación de los catalizadores

La estabilidad del catalizador está directamente relacionada a la tendencia a sufrir fenómenos de desactivación. La desactivación en si misma es una disciplina importante dentro del área de la catálisis. Hay tres mecanismos principales que llevan a la desactivación de los catalizadores en los procesos de reformación de gas natural: envenenamiento por compuestos de azufre, sinterizado del soporte y fase activa, y formación o deposición de carbón.

I.7.1 Desactivación por envenenamiento con azufre

Los metales de transición, y en particular el níquel, forman especies superficiales muy estables con compuestos que contienen azufre, aún en muy pequeñas concentraciones. Entre estos compuestos azufrados, se pueden mencionar el H₂S, CS₂, MeSH, EtSH, Me₂S, tiofeno y COS. Si bien todos los procesos industriales cuentan con equipos previos de tratamiento para eliminar estos componentes, bastan pocas ppm para acortar drásticamente la vida de los catalizadores. El envenenamiento de metales por compuestos de azufre ha sido extensamente estudiado, existiendo excelentes trabajos de revisión [118,119].

En el caso específico de la quimisorción de H₂S sobre níquel, el calor de adsorción es del orden de 150 kJmol⁻¹, mientras que el calor de reacción para la

formación del sulfuro de níquel másico es de 80 kJmol^{-1} . Esto significa que una vez formado el sulfuro de níquel superficial es un sistema tan estable que impide cualquiera de las transformaciones químicas que forman parte de un ciclo catalítico; más aún, una vez que se forma una monocapa de esta naturaleza resulta imposible formar la fase de sulfuro másico; quedando en esas condiciones el sitio activo completamente envenenado. El sulfuro másico tiene actividad catalítica para muchas reacciones, el sulfuro superficial no posee actividad alguna; concentraciones en H_2S del orden de 50 ppm en H_2 son capaces de cubrir y envenenar en un 100 % la superficie del níquel.

Los compuestos superficiales entre el níquel y el azufre son tan estables, que la fase inicial de Ni metálico libre de S no puede ser regenerada por tratamientos en presencia de oxígeno, en presencia de hidrógeno o siguiendo ciclos hidrógeno-oxígeno. Solamente en presencia de vapor de agua, y para temperaturas superiores a 800°C , es posible recuperar un 50 % de la actividad de la fase metálica inicial [120].

El diseño de catalizadores a base de Ni, resistentes y tolerantes al envenenamiento por S, aún representa un gran desafío.

I.7.2 Desactivación por sinterizado de la fase metálica.

La desactivación térmica es uno de los principales problemas en los catalizadores metálicos soportados cuando se opera a altas temperaturas. Esta desactivación es el resultado de diferentes causas [121]:

- a) pérdida de superficie metálica por un aumento del tamaño de los cristales de la fase activa.
- b) disminución del área superficial del soporte.
- c) reacciones y/o transformaciones de la fase activa hacia fases no catalíticas.
- d) pérdida del material activo por vaporización o volatilización.

Los dos primeros corresponden a mecanismos de sinterizado, una de las formas más importante de desactivación que presentan los catalizadores estudiados en este trabajo, debido a que es difícil de prevenir y en muchos casos resulta irreversible.

El mecanismo de sinterizado responde a muy complejos fenómenos físicos y químicos que incluyen, disociación/emisión de átomos metálicos a partir de pequeños cristales, difusión superficial, nucleación de partículas, formación de fases *cuasi* líquidas, captura de átomos por metales, vaporización de metales, volatilización de metales por complejos, coalescencia de dos partículas.

Resulta elemental, dado que el sinterizado es una forma de desactivación térmica, que la temperatura es la variable más importante. Existe un nivel térmico, donde se desarrollan propiedades de tipo fase líquida y los fenómenos de migración comienzan a ser importantes, siendo de aproximadamente el 40 % de la temperatura de fusión (417°C para el Ni), llamado "*Temperatura de Tamman*". La atmósfera puede tener influencia significativa, la presencia de hidrógeno y de vapor de agua favorecen esta migración [120].

La estabilidad térmica de los metales está, por lo tanto, ligada a la temperatura de fusión y los calores de sublimación y vaporización. A mayores valores de estas propiedades termodinámicas, mayor dificultad para sinterizar; es así que se establece un orden decreciente en estabilidad para los metales: Ru > Ir > Rh > Pt > Pd > Ni > Cu > Ag [122].

En sistemas soportados sobre $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ en atmósfera de hidrógeno, esta secuencia de estabilidad se cumple muy bien, observándose para los metales nobles el orden: Ru>Ir,Rh>Pt. En el caso del Ni y el Pt sobre $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ el orden en cambio se invierte, el Ni es más estable térmicamente que el Pt, probablemente debido a una mayor interacción metal-soporte, que se genera durante la etapa de impregnación. De la misma manera se explica la mayor estabilidad de catalizadores Ni/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ frente a Ni/SiO₂ [123].

Con respecto a la $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ como soporte, si bien existen pocos estudios profundos realizados (Bolt y colab.), las propiedades que presenta sugieren una escasa resistencia intrínseca al desarrollo de este fenómeno para la fase metálica [124]. La alúmina alfa posee muy baja superficie, es poco rugosa y no expone grupos oxidrilos, lo que elimina la disponibilidad de sitios de adsorción o intercambio iónico favorable para el logro de una buena interacción precursor-soporte, tal como ocurre con la $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ o la sílice. Resulta evidente que la desactivación térmica es un inconveniente que aparece como difícil de resolver para los catalizadores que se estudiarán en este trabajo.

En el trabajo de revisión de Bartholomew, se dan una gran cantidad de parámetros cinéticos, para diferentes catalizadores, fundamentalmente de Ni y Pt sobre distintos soportes. Se observa una amplia distribución de energías de activación, aún para catalizadores del mismo tipo (diferencias del orden de 100 kJmol⁻¹, en algunos casos) [121]. Estos resultados están seguramente ligados al complejo mecanismo que gobierna el proceso de sinterizado, donde pequeños cambios en cualquiera de las etapas

intermedias en la formulación del catalizador, pueden modificar la importancia relativa de algunos de los procesos con relación a otros.

Para concluir, el mecanismo de sinterizado es de gran importancia, ligado a la desactivación de catalizadores de Ni soportados para reformación de gas natural a gas de síntesis. Si bien el fenómeno se lo puede evaluar muchas veces de manera sólo cualitativa, resulta claro que para estos materiales las variables de mayor influencia son: la atmósfera, la interacción metal-soporte, la temperatura y el agregado de aditivos [125].

I.7.3 Desactivación por formación de carbón.

En todos los procesos mencionados para la obtención de gas de síntesis, es posible la formación de carbón sobre los metales de transición responsables de la fase activa debido principalmente a las siguientes reacciones.



El depósito de carbón es un serio problema operacional, debido a la formación de una película no reactiva que desactiva la fase metálica superficial, y/o la formación de estructuras de carbón filamentosas (denominadas “whisker”). Los filamentos tipo “whisker” tienen una resistencia mecánica muy alta, por lo que destruyen las pastillas de catalizadores cuando los filamentos se desarrollan entre los poros. La ruptura de las pastillas provoca polvos finos que generan un aumento en la caída de presión y un recalentamiento de los tubos reformadores lo cual impide continuar con la operación de reformado.

El mecanismo de formación de estos filamentos whisker se podría resumir de la siguiente manera: el hidrocarburo o el monóxido de carbono adsorbido sobre la superficie de la partícula metálica se disocia para dar átomos de carbono adsorbidos, los cuales se disuelven en la partícula metálica. El carbono difunde a través de la partícula y se nuclea para formar el filamento. Cuando se forma el filamento, la partícula metálica cambia su forma de esférica a ovalada (“*tipo pera*”). La nucleación del filamento ocurre luego de un período de inducción (t_0), de acuerdo a la siguiente expresión cinética:

$\partial C_w/\partial t = K_c.(t-t_0)$. Luego del período de inducción, el filamento crece a velocidad constante. El mecanismo de crecimiento depende de varios parámetros tales como: tipo de hidrocarburo (olefinas y acetileno son los más reactivos), tipo de metal, tamaño de partícula, presión y temperatura. Por lo tanto es razonable pensar que puede existir más de un mecanismo para la formación de filamentos [126].

Estudios realizados sobre una serie de catalizadores de níquel, soportados en γ - Al_2O_3 , demostraron que las constantes termodinámicas de equilibrio para las tres reacciones responsables de la deposición de carbón (reacciones (31) a (33)) son cercanas a las predichas tomando como base el grafito, aunque siempre algo menores. Esto permitió establecer la naturaleza grafitica de las especies de coque formadas y también puso en evidencia que el mecanismo de formación es similar, para las diferentes reacciones conducentes a carbón [127].

En otros trabajos, Duprez y colab., establecieron a partir de la reacción del ciclopentano sobre catalizadores de $Ni/\delta-Al_2O_3$, que la génesis del carbono filamentosos pasa por las siguientes etapas: descomposición del hidrocarburo sobre la superficie metálica, migración del carbono a la base de la partícula, reconstrucción de la partícula y segregación del carbono en láminas grafiticas dando lugar al filamento y finalmente encapsulamiento del níquel por exceso de carbón. En el mismo trabajo se demostró que la velocidad de deposición de carbón disminuye: i) con la dispersión (partículas en el orden de 10 nm o menores son incapaces de formar carbono filamentosos), ii) con la interacción metal soporte y iii) con la presencia de alcalinos o alcalino-térreos (K, Ca) [128].

Sacco y colab., estudiaron la termodinámica de la deposición de carbono sobre catalizadores de Fe, Co y Ni, utilizando los diagramas de fases y empleando una mezcla de alimentación compuesta por $CH_4-H_2-H_2O-CO-CO_2$. La deposición de carbono tiene el siguiente orden: $Fe \gg Co \gg Ni$ [129].

La formación de whisker no puede ser tolerada en un reactor tubular como los que se emplean industrialmente para producir gas de síntesis. En términos del mecanismo de crecimiento significa que en la ecuación $\partial C_w/\partial t = K_c.(t-t_0)$, el tiempo de inducción t_0 debe tender a infinito. Existen dos formas para conseguir éste objetivo, una de ellas es trabajar modificando las relaciones de la alimentación utilizando los diagramas de fase, y la otra es empleando promotores que retarden el crecimiento de los filamentos de carbono. La combinación de lo anterior permite operar en condiciones que no son favorables a la deposición de carbono.

El uso de un promotor en un catalizador para reformado reduce el riesgo de formación de carbón. En general los promotores son compuestos dadores de electrones como los metales alcalinos o aceptores de electrones como los halógenos, en ambos casos actúan modificando los enlaces de los adsorbentes con la superficie. Los promotores pueden ser usados tanto para modificar la especie metálica activa como para modificar al soporte.

La deposición de carbón también disminuye cuando el metal es depositado en soportes que presentan una marcada basicidad de Lewis o en soportes que han sido modificados para tal propósito por el agregado de metales alcalinos tales como Li o K [130]. Además, se ha demostrado que soportes como La_2O_3 juegan un papel importante en la supresión de la formación de carbón [131].

La adición de promotores metálicos, tales como Sn, en muy bajo contenido y adicionado en forma específica según métodos de preparación controlados, conducen a catalizadores con una alta resistencia a la formación de carbón, y esto puede ser explicado considerando que las reacciones de formación de carbón son más sensibles a la estructura que las reacciones de formación de gas de síntesis [132].

Debido a que no es posible evitar completamente el fenómeno desactivante, se convierte en un serio problema el desarrollo de catalizadores a base de níquel aplicados a estos procesos de reformación de metano, por lo que representa un desafío minimizar la deposición de carbón en condiciones de operación.

I.8 Objetivos y estructura de la tesis.

En lo que respecta a los procesos de reformación de gas natural, es clara la importancia que tiene el desarrollo de nuevas tecnologías que mejoren el enorme consumo energético y las limitaciones ambientales que representa el proceso tradicional de reformación de gas natural con vapor de agua. Las rutas que se presentan como alternativas interesantes son la oxidación parcial de metano y/o reformaciones mixtas que combinan la incorporación de O_2 , y/o H_2O como agentes reformantes. Resultan atractivas principalmente por las ventajas energéticas (levemente exotérmicas o autotérmica), sumadas a que la desaparición o minimización del horno de combustión elimina emisiones de productos nocivos para el efecto invernadero (CO_2 , CH_4) y de productos tóxicos y generadores de las lluvias ácidas (CO , NO_x , SO_x).

Del análisis de la bibliografía pudo evaluarse que la reacción de reformación seca con CO_2 , si bien es presentada como otro proceso alternativo de interés por la reutilización de dos gases como CH_4 y CO_2 (relevantes por el efecto invernadero), también es un proceso clave a la hora de evaluar un sistema catalítico, dado que representa el proceso de reformación con condiciones de operación más favorable a la deposición de carbono.

Tal como se ha indicado en este capítulo, los metales de transición son sistemas activos y selectivos para estas reacciones. Entre ellos, por una cuestión de disponibilidad y costos, el Ni parece ser el uno de los más atractivos en comparación con los metales preciosos. Sin embargo, desde el punto de vista de la desactivación el Ni resulta uno de los metales con menor estabilidad, debido a la promoción de mecanismos de sinterizado y a la formación de depósitos de carbono de naturaleza envolvente (desactivante) y grafitica (“whiskers”) que provocan la destrucción textural de la pastilla catalítica. La formación de “whiskers” resulta favorecida sobre Ni a causa de la solubilidad del carbón en esta fase metálica. En lo que respecta a los soportes, por un lado el $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ presenta excelente resistencia térmica y propiedades mecánicas, pero ofrece la desventaja de su escasa área superficial y prácticamente nula reactividad superficial. Por el otro, soportes como CeO_2 y ZrO_2 , que ofrecen buena superficie y otorgan ventajas frente reacciones de desactivación por carbono, pero representan costos muy superiores a las alúminas comerciales.

Este trabajo de tesis propone desarrollar catalizadores de Ni a base de un soporte de alfa alúmina modificado por la adición de CeO_2 y/o ZrO_2 ; y determinar el efecto de estas modificaciones del soporte sobre las propiedades finales de los catalizadores estudiados. Se pone especial énfasis en la selección de métodos de preparación sencillos. La naturaleza de las fases catalíticas se estudiará mediante un amplio número de técnicas de caracterización.

La evaluación de las propiedades catalíticas estará dirigida a estudiar las reacciones de reformación de gas natural con vapor de agua (SR), oxidación parcial de metano (POM), reformación de metano con dióxido de carbono (DR) y la reformación combinada de metano (MR) con oxígeno y agua, poniendo especial énfasis en el estudio de la estabilidad de los sistemas catalíticos preparados.

CAPÍTULO II

II.1 Introducción

En este capítulo se describe en primer lugar, la metodología empleada para la preparación de los catalizadores. En la misma se incluye la preparación de los soportes y las técnicas de incorporación de la fase activa para la obtención de catalizadores.

Se describen las técnicas de evaluación catalítica, los equipos experimentales y las condiciones operativas utilizadas. Posteriormente se detallan las técnicas de caracterización empleadas, con una breve descripción de las mismas y una breve fundamentación de su utilidad: difracción de rayos X (DRX), isothermas de adsorción de N₂ (BET), determinación de propiedades ácido-base por descomposición de isopropanol (IPA), determinación de área metálica por quimisorción de hidrógeno, microscopía electrónica de transmisión (TEM), reducción a temperatura programada (TPR), espectroscopía de reflectancia difusa (Uv-DRS), técnicas termogravimétricas (TPO/TGA), espectroscopia Raman y espectroscopía fotoelectrónica de rayos X (XPS).

II.2 Preparación de los catalizadores

La preparación de catalizadores metálicos soportados comprende varias etapas: preparación del soporte, impregnación de los precursores, secado y activación (calcinación, reducción). Todas las etapas son muy importantes puesto que contribuyen a la estructura final del sitio activo en un sistema catalítico. El “efecto memoria” es determinante en todo lo que tiene que ver con reacciones del tipo sólido-sólido o sólido-fluido.

La impregnación consiste en el contacto del sólido con la solución que contiene los precursores de la fase activa. La forma en que esta etapa se lleva a cabo juega un papel fundamental en la distribución macroscópica y microscópica de los componentes, así como en la concentración final de metal/es depositado/s.

Dado que el soporte base del presente estudio es α -Al₂O₃ (α), la técnica de impregnación de los modificadores del soporte como del metal, es calificada como “sin interacción”, dado que no existen grandes fuerzas de cohesión entre los precursores y el soporte.

Existen muchos casos de interés industrial donde el soporte utilizado presenta escaso nivel de actividad superficial, como cuando se trabaja con alfa alúmina. Soportes a base de alfa alúmina se usan tanto en hidrogenaciones selectivas como en generación

de hidrógeno. En el caso de hidrogenaciones selectivas de alquinos o diolefinas el objetivo es el de eliminar todo efecto del soporte en reacciones indeseables, como por ejemplo las de isomerización. En el caso de la obtención de hidrógeno el interés es el de encontrar un soporte que sea mecánica y químicamente estable para operar a muy altas temperaturas (por ejemplo temperaturas superiores a 800°C).

El método aplicado en este trabajo es la impregnación a humedad incipiente, y consiste en una impregnación con exceso de solución. La composición de esta solución que contiene el precursor es tal que la cantidad total del mismo conduzca a la concentración de fase activa requerida. Una vez puesta en contacto la solución con el sólido durante un tiempo predeterminado, se procede a la evaporación lenta del solvente. Esta técnica se aplicó tanto para la modificación del alfa alúmina con Ce y Zr, como para la impregnación del Ni.

Se utilizó en todas las muestras como soporte base, α -Al₂O₃ (α) comercial de Rhone Poulenc, de área superficial aproximada a 10 m²g⁻¹. A partir de esta alúmina, se prepararon los soportes modificados. Estos soportes se prepararon por impregnaciones sucesivas, primero Zr y posteriormente Ce, a partir de soluciones acuosas de ZrO(NO₃)₂ xH₂O (Aldrich), y Ce(NO₃)₃ 6 H₂O (Alfa). Finalmente se procedió al secado a 120 °C durante 12 h y calcinación en aire durante 4 h a 600 °C.

Finalmente se procede a la impregnación del Ni a partir de una solución acuosa Ni(NO₃)₃.6 H₂O (Aldrich), y por evaporación del agua se obtiene un depósito del nitrato de níquel sobre el soporte. El contenido de Ni de la solución fue elegido de manera tal que corresponda al contenido metálico pretendido en el catalizador final (2% Ni). Una vez terminada la etapa de secado a 120°C durante 12 h, sigue una etapa de activación. La activación consiste en un tratamiento térmico oxidante, en corriente de aire a 750°C durante 4 h, con el objetivo de transformar el precursor (la sal del metal involucrado) en el óxido correspondiente; esto es, la eliminación de los grupos nitratos que dan lugar a la formación del NiO. La etapa final es la reducción con hidrógeno, que se realiza en corriente de H₂ puro a 700°C durante 2 horas.

II.3 Técnicas de evaluación catalítica.

II.3.1 Equipo experimental

Las experiencias realizadas para determinar el comportamiento de los diferentes catalizadores fueron llevadas a cabo en un reactor tubular de lecho fijo. El equipo completo consta fundamentalmente de tres sectores principales, uno correspondiente a la medición y control de los reactivos, el reactor propiamente dicho, y un sistema de detección y análisis (Figura II.1).

El control de la alimentación de los gases se realiza mediante el uso de caudalímetros máxicos marca Porter previamente calibrados. Las líneas permiten el ingreso de los diferentes gases: Ar, N₂, CH₄, CO₂, O₂, H₂ y H₂O.

El reactor consiste en un tubo de cuarzo de 8 mm de diámetro interno, con una reducción en su sección, utilizada para colocar un pequeño tapón de lana de cuarzo que sirve para situar el lecho de catalizador. La masa de catalizador utilizada varía entre 10-50 mg.

El reactor está calefaccionado por un horno eléctrico provisto de un controlador de temperatura TD-100P que permite la programación de hasta siete rampas de temperatura. Para la medición de la temperatura de reacción, se aloja una termocupla tipo K en el interior del reactor y dentro de una vaina de cuarzo, conectada a un lector digital de temperatura.

Para el análisis y cuantificación de los productos de reacción, la corriente generada en el reactor es inyectada automáticamente mediante una válvula de seis vías marca Valco a un cromatógrafo gaseoso Shimadzu GC-8A equipado con un detector de conductividad térmica. El cromatógrafo está equipado con una columna Hayesep D 100 de 10 m de longitud y un diámetro de 1/8" (Detalles sobre la calibración de la columna y determinación de los factores de respuesta se encuentran en el Anexo I.1).

Cada punto experimental que se reporta implica que ha sido determinada la composición de reactivos y productos a 1 hora de reacción en la condición del punto experimental. Se toman 2 muestras de productos de reacción por cada punto experimental, para la determinación por cromatografía gaseosa.

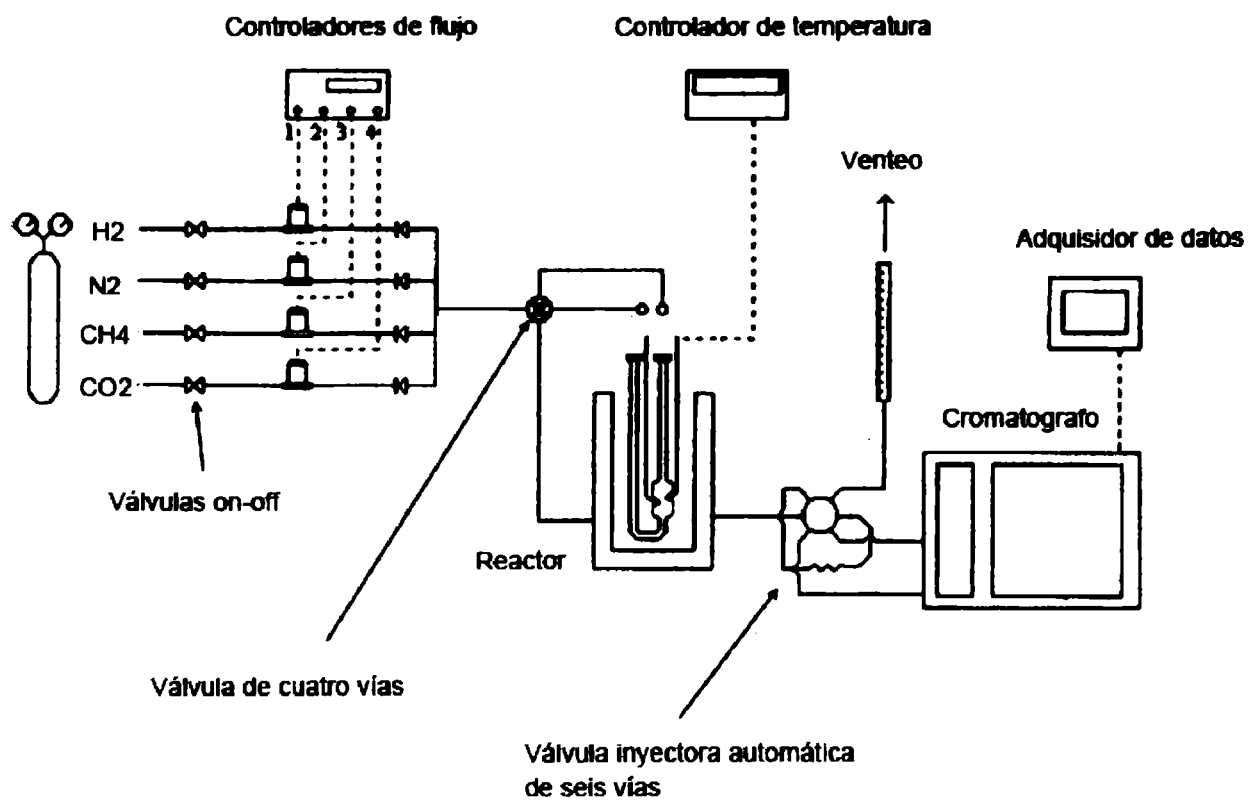


Figura II.1 Equipo experimental utilizado para la evaluación catalítica.

El equipo experimental descrito anteriormente permite evaluar las propiedades catalíticas frente a todas las reacciones de reformación estudiadas, oxidación parcial de metano (POM), reformación mixta de metano con agua y oxígeno (MR), reformación de metano con dióxido de carbono (DR) y el reformado con vapor (SR).

II.3.2 Determinación de las condiciones de reacción.

Con respecto a las condiciones operativas utilizadas en los ensayos, flujo total de alimentación al reactor y tamaño de partícula catalítica, fueron definidas de modo de minimizar las resistencias difusionales en la transferencia de materia intrapastilla (difusión en medios porosos) e interpastilla (difusión por película).

Las posibles limitaciones difusionales en la transferencia de materia en el sistema poroso, son fácilmente verificables a través de la determinación de la velocidad reacción global en función del tamaño de pastilla [1]. El factor de efectividad es el coeficiente que mide la influencia de estos efectos. Este factor depende del módulo de Thiele (máxima velocidad de reacción con respecto a la máxima velocidad de difusión), el que para un conjunto de condiciones operativas fijas depende sólo de la longitud característica de la pastilla. Es así que disminuyendo el tamaño de la pastilla catalítica, a partir del momento en que la conversión permanece invariable, las condiciones corresponden a control exclusivamente químico.

Los resultados obtenidos (Tabla II.1) demuestran que la conversión a CH₄ y la selectividad a CO e H₂ para una de las reacciones de estudio resultan independientes del tamaño de partícula de catalizador para el rango comprendido entre 0,495-0,104 mm.

Tamaño de partícula (mm)	Conversión de CH ₄ (%)	Selectividad a CO (%)
0,833-0,495	32	48
0,495-0,351	42	61
0,248-0,147	42	59
0,120-0,104	44	60

Tabla II.1 Actividad catalítica en la reacción de oxidación parcial de metano en función del tamaño de partícula [2]. Condiciones operativas: catalizador ensayado Ni α , 0,050 g, 700°C, 2,9 mmol min⁻¹ (5 g min/cm³), N₂/CH₄/O₂: 10/2/1.

La transferencia de materia interpartícula encuentra la mayor resistencia en la película que rodea al sólido. La verificación de la existencia de control difusional, es fácilmente realizable desde el punto de vista experimental. Dos metodologías pueden utilizarse: (i) variaciones del número de Reynolds manteniendo constante el tiempo de contacto (relación masa de catalizador a flujo másico); (ii) variación del caudal másico, manteniendo constantes las condiciones de composición y temperatura.

En el caso de la metodología (i), si la conversión resulta constante, es aceptable considerar que no hay efectos difusionales por película. Para la metodología (ii), si el reactor se comporta como diferencial, se acepta la inexistencia de control difusional por película sobre los datos cinéticos, si los puntos de la curva conversión en función del tiempo de contacto están alineados en una recta y pasan por el origen de coordenadas la velocidad de reacción global es constante e independiente del caudal. En este trabajo se utilizó la metodología (ii), obteniendo los resultados que se muestran en la Figura II.2.

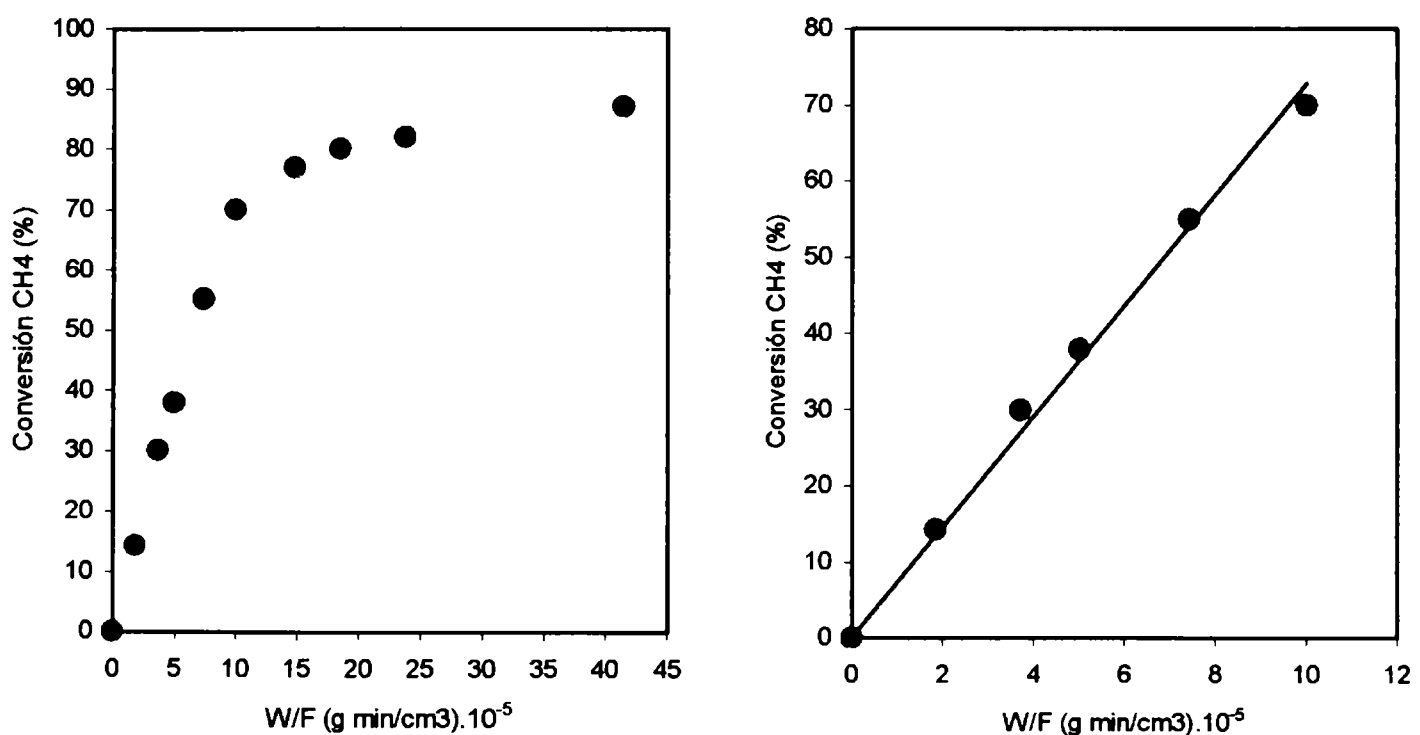


Figura II.2 Efecto del tiempo de contacto sobre la conversión de CH₄ para la reacción DR. Condiciones operativas: catalizador ensayado Ni_{0,8}Ce_{0,2}Zr_α, 0,050 g, diluida con 0.25 g de α-Al₂O₃, temperatura de reacción 700°C, N₂/CH₄/CO₂: 14/2/2.

Los resultados de la Figura II.2 demuestran que la conversión de metano es directamente proporcional al tiempo de residencia hasta $10 \times 10^{-5} \text{ g min cm}^{-3}$, por lo que se ha elegido trabajar por debajo de este límite.

Con referencia al desarrollo de puntos calientes en el lecho catalítico, esto se analiza para el caso de la reacción POM. Debido a que es exotérmica, se deben minimizar dos factores: el gradiente de temperatura entre la fase gas y la fase sólido, y los puntos calientes (“hot spots”) que pueden desarrollarse dentro del lecho catalítico. Ambos factores, fueron cuidadosamente analizados, teniendo en cuenta que pueden obtenerse resultados erróneos respecto al comportamiento cinético de los sistemas en estudio.

Con referencia al gradiente de temperatura entre fases, surgen dos mecanismos claramente diferenciados: la transferencia de calor dentro de la fase sólido y la transferencia de calor en la película gas-sólido, siendo esta última la controlante, debido a la marcadamente menor conductividad térmica del gas comparada a la del sólido. Usando el procedimiento de Froment y Bischoff [1], el máximo gradiente en la película fue estimado en 10°C , considerando solo la reacción de combustión de metano (por ser la más exotérmica $-190 \text{ Kcal mol}^{-1}$).

Son varios los factores que afectan la presencia y la magnitud de los puntos calientes: tiempo de contacto, dilución del sólido, dilución del gas y contenido metálico del catalizador. La magnitud de los puntos calientes fue cuantificada registrando la diferencia de temperatura por dos termocuplas ubicadas dentro del lecho (T_r) y previo al lecho catalítico (T_o).

La Figura II.3 muestra la variación del ΔT como una función del tiempo de contacto y de la dilución de la alimentación gaseosa con N_2 , manteniendo constante la relación CH_4/O_2 : 2. Se observa que la magnitud ΔT es significativa a presión parcial de metano (P_{CH_4}) mayor a $0,15 \text{ atm}$ y bajo tiempo de contacto [2].

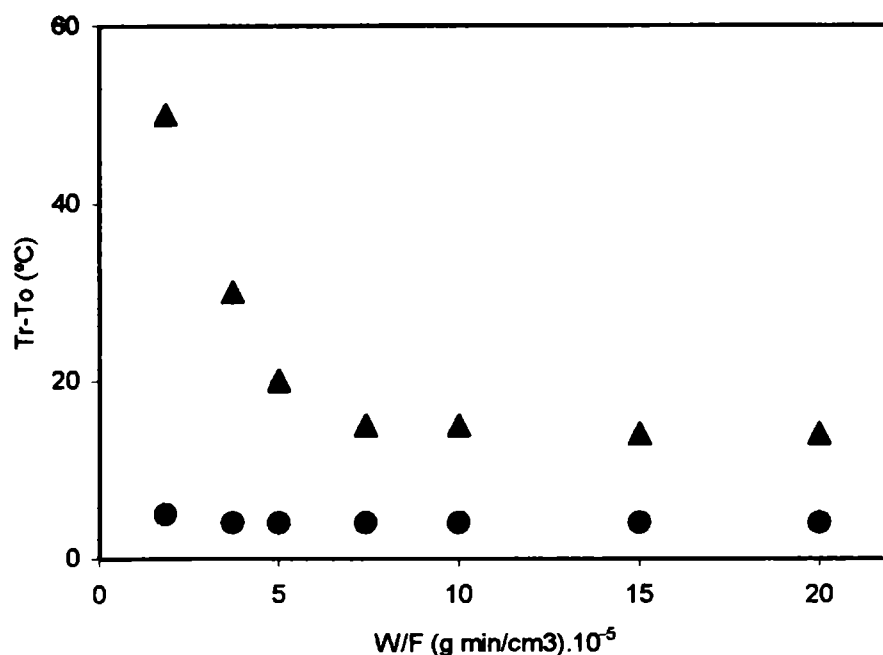


Figura II.3 Influencia del tiempo de contacto en el desarrollo de puntos calientes NiO diluido con α -Al₂O₃ pura de modo de obtener una relación diluyente a catalizador igual a 8/1, con una longitud de lecho de 0,7 cm. (▲) PCH₄: 0,25 atm (N₂/CH₄/O₂: 5/2/1), (●) PCH₄: 0,15 atm (N₂/CH₄/O₂: 10/2/1)

Del conjunto de resultados obtenidos en estas experiencias preliminares, se definieron las condiciones operativas para los ensayos de todas las reacciones de reformación estudiadas, de modo de evitar controles difusionales y generación de puntos calientes en el lecho catalítico, resultando: masa de catalizador máxima: 0,050 g, dilución gaseosa mínima: 70% molar, dilución del lecho catalítico mínima: inerte/catalizador = 8/1, carga metálica del catalizador: 2% p/p.

Los esquemas de cálculos de conversión y selectividad a partir de los resultados de análisis cromatográfico se detallan en el Anexo I.2.

II.4 Técnicas de caracterización

II.4.1 Difracción de rayos X (DRX).

Esta técnica fue utilizada principalmente para caracterizar los soportes. La difracción de rayos X es una de las técnicas de caracterización más potente y más comúnmente utilizadas para el análisis estructural de cristales. Sus características principales son consecuencia de ser una “sonda” electromagnética de la materia con una

longitud de onda ($\lambda=1.542 \text{ \AA}$) de magnitud muy similar al espaciado interplanar de los sólidos (típicamente de unos \AA). Por ser los fotones partículas de masa en reposo nula y libre de carga, interactúan con la materia de forma “suave” lo que produce que la DRX sea una técnica de caracterización no destructiva.

Para los experimentos de difracción de rayos-X, éstos generalmente se producen bombardeando un blanco metálico, generalmente Mo o Cu con electrones que provienen de un filamento incandescente y son acelerados por un campo eléctrico muy fuerte 30-40 Kv. El haz de electrones ioniza electrones de la capa K (1s) de los átomos metálicos y los rayos-X se emiten como consecuencia de la relajación del sistema mediante el llenado de esos orbitales vacíos con electrones que provienen de capas de mayor energía L (2p) o M (3p). Esto da lugar a las líneas de emisión características, $K\alpha$ y $K\beta$, que corresponden a las relajaciones, $L \rightarrow K$: $K\alpha_1$ y $K\alpha_2$ y $M \rightarrow K$: $K\beta_1$ y $K\beta_2$; respectivamente.

Al aumentar el número atómico, la energía de los rayos-X característicos aumenta siendo 1.542 \AA (8.04 keV) la $K\alpha$ del Cu y 0.711 \AA (17.44 keV) la $K\alpha$ del Mo.

Se puede seleccionar un haz monocromático, es decir con solo una longitud de onda, de la salida del tubo de rayos-X, mediante el uso de monocromadores o filtros apropiados. Así se dispone de la radiación monocromática que es uno de los elementos principales de un experimento de difracción de rayos-X.

En los difractómetros, los rayos X provienen de un tubo sellado convencional con anticátodo de cobre. El haz es colimado por un juego de rendijas antes y después de incidir sobre la muestra. El barrido se realiza sincronizadamente entre θ - 2θ , es decir mientras la muestra avanza un ángulo θ el detector avanza un ángulo 2θ . De esta forma en todo momento se mantiene la geometría θ - 2θ y el haz difractado es recogido por el detector cuando se alcanza la condición de Bragg.

Al impactar un haz de rayos X sobre un grupo de átomos que constituyen un plano cristalográfico, el mismo es dispersado en dos direcciones con propiedades especiales. Las direcciones corresponden, a la continuación del haz en la dirección original y a la reflexión del haz por el plano sobre el cual están los átomos. En ambos casos la distancia entre el frente de onda incidente y un átomo, y el nuevo frente de onda es la misma para todos los átomos localizados sobre el plano. La transmisión a través del plano llevada a cabo por los átomos es entonces, equivalente a la reflexión por el plano. Si se mide la intensidad del haz que ha sido difractado, la ley de Bragg permite obtener valores de distancias interplanares de la red cristalina: $n\lambda = 2d \sin\theta$

donde n es un número entero y es el orden de reflexión, λ es la longitud de onda, d es la distancia entre los planos y 2θ es el ángulo formado entre el haz incidente y el haz reflejado.

Las experiencias de rayos X presentados en éste trabajo de tesis se llevaron a cabo en un difractómetro de polvo marca Philips modelo 1140, empleando la radiación $K\alpha$ del Cu ($\lambda = 1.540598 \text{ \AA}$) y operando con un voltaje de 40 kV y la intensidad de corriente de 20 mA. Los difractogramas fueron registrados para un rango de ángulo de reflexión entre 5° y 80° .

II.4.2 Determinación de la superficie específica de los soportes (BET).

La superficie de los sólidos utilizados como soportes es responsable o al menos condiciona muchas de las propiedades determinantes de los catalizadores heterogéneos.

Los átomos que se encuentran en la superficie no tienen las fuerzas de cohesión compensadas, como ocurre en los átomos situados en el seno del sólido, siendo en definitiva esta descompensación, la responsable de las propiedades de adsorción de los sólidos. Existen dos tipos de adsorción: fisisorción y quimisorción. La diferencia fundamental entre ambas es que en el caso de la fisisorción la especie adsorbida (fisisorbida) conserva su naturaleza química, mientras que durante la quimisorción la especie adsorbida (quimisorbida) sufre una transformación para dar una especie distinta.

En el caso de los sólidos porosos, la adsorción ocurre fundamentalmente en los poros. La IUPAC reconoce tres tipos de poros según su tamaño. Si son mayores de 50 nm se los denomina macroporos, si su diámetro está comprendido entre 3 y 50 nm se trata de mesoporos y si son menores de 3 nm se denominan microporos.

En el caso de que el poro sea lo suficientemente ancho las moléculas se irán adsorbiendo formando una monocapa a una distancia determinada de la superficie (distancia de adsorción). Posteriormente, y a medida que aumenta la cantidad adsorbida al adsorbato se ordena en capas sucesivas (llenado en multicapas). Este proceso se conoce como condensación capilar, que es característica de la adsorción en mesoporos, y está adecuadamente descrita por la ecuación de Kelvin, que en el caso de los poros cilíndricos, puede escribirse de la forma:

$$\ln(P/P_0) = -2V\gamma/RT \cos(\phi)$$

donde V y γ son respectivamente el volumen molar y la tensión superficial del adsorbato, r el tamaño de poro del adsorbente y ϕ el ángulo de contacto entre el adsorbato y el adsorbente, que en general se supone igual a cero.

Cuando el tamaño del poro disminuye se produce un incremento significativo del potencial de adsorción, ocasionado por el solapamiento de los potenciales de las paredes del poro. Así para un mismo adsorbato, la interacción con las paredes del poro es mayor cuanto menor es el tamaño del poro, y por lo tanto, mejor el confinamiento de la molécula adsorbida.

La cantidad de gas adsorbido a una temperatura dada para distintas presiones relativas de gas se conoce como isoterma de adsorción. Las isotermas de adsorción son muy útiles para la caracterización de sólidos porosos. La IUPAC reconoce seis tipos de isotermas de adsorción. La forma de la isoterma nos puede dar alguna indicación del tipo de porosidad del sólido. Se han desarrollado numerosos métodos con el objetivo de estimar algunas de las propiedades relacionadas con la porosidad de los sólidos tales como la superficie específica, el volumen de poros y la distribución del tamaño de poros.

El método BET propuesto por Brunauer, Emmett y Teller en 1938 es el más usado para el análisis de los datos de adsorción, el cual introduce un número de simplificaciones para su aplicación. La idea central del método BET consiste en determinar el área superficial de un sólido, conocida la cantidad de gas adsorbido necesario para formar una monocapa y el área que ocupa una de estas moléculas adsorbidas [3].

$$\frac{p}{n(p_0 - p)} = \frac{1}{n_m C} + \frac{(C - 1)}{n_m C} \times \frac{p}{p_0}$$

n : es la cantidad de gas adsorbida en equilibrio con la presión p .

n_m : es la cantidad de gas adsorbida por una monocapa.

p_0 : es la presión de vapor del adsorbato en el estado condensado a la temperatura de adsorción.

C : es una constante que relaciona el calor de adsorción en la primera capa y el calor de condensación del adsorbato. Esta constante determina en parte la forma de la isoterma.

Esta ecuación permite obtener una relación lineal entre $p/n(p_0-p)$ y p/p_0 . La linealidad y por lo tanto el rango de aplicación del método BET está restringido a valores de p/p_0 entre 0,05-0,30.

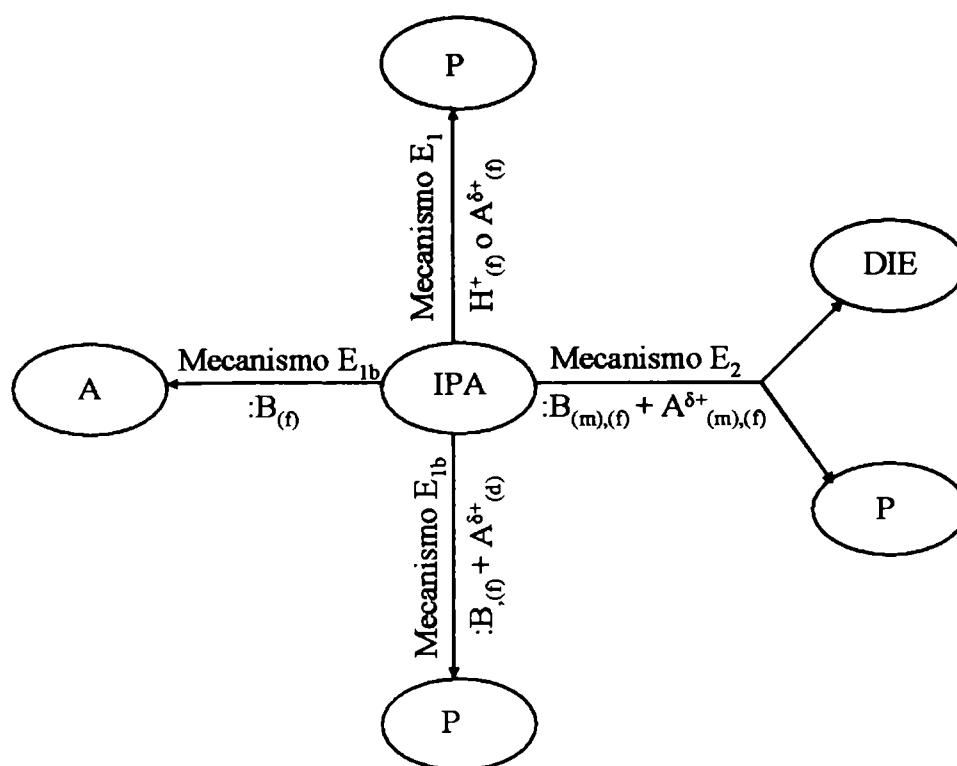
A pesar de la simplicidad del modelo BET y de las simplificaciones hechas para derivar a esta ecuación, el área específica BET es un valor reproducible y correcto para la mayoría de los materiales catalíticos.

Los resultados de área superficial BET presentados en este trabajo de tesis fue medida usando un equipo de adsorción de Nitrógeno Micromeritics Accursorb 2100E, a -196°C sobre 200 mg de muestra previamente desgasificada a 200°C bajo una atmósfera de alto vacío durante 2 horas.

II.4.3 Reacción de descomposición del alcohol isopropílico (IPA).

Existe una gran variedad de métodos de caracterización de sitios ácidos y básicos presentes sobre la superficie de un sólido [4,5]. A grandes rasgos pueden ser clasificados en métodos de titulación, métodos espectroscópicos y métodos que utilizan reacciones sondas. Los dos primeros son considerados determinaciones directas de las propiedades ácido-base, mientras que una reacción test se considera una determinación indirecta. En este último caso, se han empleado frecuentemente como reacciones modelos las descomposiciones de t-butanol, metilbutinol y 2-propanol [6-8]. La descomposición de estos alcoholes involucra reacciones de eliminación (deshidratación y deshidrogenación) que se llevan a cabo a través de tres mecanismos distintos: mecanismo E_1 , mecanismo E_{1b} y mecanismo E_2 [9,10].

En particular, la descomposición del isopropanol es frecuentemente utilizada para investigar las propiedades ácido-base de materiales sólidos, obteniendo como productos principales propeno y acetona. Si se modifican las propiedades ácido-base superficial, se modifica la selectividad hacia uno y otro producto, lo que constituye el motivo principal por el que se utiliza esta reacción para evaluar los centros activos ácidos y básicos. El Esquema II.1 resume los distintos mecanismos involucrados en la descomposición del 2-propanol, indicándose las propiedades ácido-base superficiales requeridas para cada caso.



Esquema II.1. Mecanismos de reacción para la descomposición del IPA sobre soportes ácidos o básicos. :B indica sitio básico; d, m, f indican débil, medio y fuerte respectivamente. $A^{\delta+}$ sitio ácido de Lewis.

Así el propeno, puede ser obtenido a través de cualquiera de los tres mecanismos que permiten obtener olefinas [7]. El mecanismo E₁ involucra sitios ácidos fuertes de Brönsted (H^+) o de Lewis (A). Por otro lado, el mecanismo E_{1b} requiere sitios básicos y sitios ácidos débiles de Lewis, los que actúan concertadamente. Por último, el mecanismo de deshidratación E₂ involucra pares de sitios ácido-base de fuerzas similares. Por este mecanismo se produce además di-isopropil éter por condensación seguida de deshidratación. La deshidrogenación de isopropanol a acetona, se produce a través de un mecanismo E_{1b} que involucra sitios básicos y sitios ácidos débiles.

Este test de descomposición del alcohol isopropílico se ha realizado a los soportes utilizados en el presente estudio. La reacción fue ensayada en un reactor de flujo continuo de lecho fijo entre 150 y 300 °C, a presión atmosférica y en ausencia de oxígeno. La alimentación consiste de 4,5% de isopropanol en helio, con un flujo de 40 cm³ min⁻¹. Los productos de reacción fueron analizados por cromatografía gaseosa usando una columna de Carbowax 20 M sobre Chromosorb W, empleando detector de conductividad térmica.

II.4.4 Quimisorción de H₂.

La quimisorción de moléculas sonda (H₂, CO, O₂) es una técnica simple que brinda información muy valiosa para la caracterización de metales. Involucra la medida de la cantidad de gas requerido para formar una monocapa adsorbida sobre la superficie metálica. El gas es selectivamente quimisorbido sobre la superficie del metal, a diferencia del método BET para la medida de área superficial, donde el gas es débilmente adsorbido sobre toda la superficie del catalizador. De esta manera la quimisorción puede usarse para medir la dispersión, que es la relación entre los átomos metálicos superficiales y la cantidad total de átomos metálicos que posee la muestra. Estos átomos superficiales pueden calcularse a partir del número de sitios de adsorción, que se cuantifican usando quimisorción.

El éxito del método de quimisorción depende del conocimiento de la estequiometría de adsorción de los gases sobre metales. La estequiometría de adsorción se determina directamente por medida de la adsorción sobre un metal puro no soportado con área superficial conocida. Es comúnmente observado que la relación adsorbato-metal es cercana a la unidad para catalizadores en los cuales el tamaño de partícula es de 1 nm o menores, en cuyo caso todos los átomos metálicos están en la superficie. Para algunos metales la estequiometría de adsorción para H₂ y CO excede la unidad, por ejemplo para clusters muy pequeños, debido a la adsorción múltiple sobre átomos metálicos de baja coordinación, tal como el caso de H₂ sobre Rh [1,11].

En este trabajo se estudió la adsorción de H₂ como molécula sonda. El H₂ se adsorbe selectivamente a temperatura ambiente sobre metales de transición (disociativamente en el caso del H₂).

Las medidas de quimisorción requieren que la superficie del catalizador se encuentre libre de gases adsorbidos. Esto se logra generalmente por reducción del metal en hidrógeno y luego evacuación de la muestra, a niveles térmicos suficientes como para que se produzca la desorción del hidrógeno. Finalmente, la muestra es expuesta al gas a quimisorber y se mide la cantidad retenida por la superficie metálica.

El método utilizado en este trabajo de tesis es el de quimisorción dinámica por el método de pulsos. Las medidas se realizan cuantificando el número de pulsos requeridos para alcanzar un plateau. El ensayo comienza con la reducción de la muestra y posterior barrido con gas inerte (Ar o He). Se inyectan pulsos de H₂, mientras se analiza la composición de salida del reactor por un detector de conductividad térmica.

La inyección de pulsos finaliza con la saturación de la superficie, momento en el que la salida tiene igual composición que la entrada. El resultado de la quimisorción se obtiene integrando la cantidad de gas que retuvo la muestra al cabo de la serie completa de pulsos. Para los cálculos de superficie metálica y dispersión se asume el modelo de que cada átomo de H₂ es adsorbido por un átomo de Ni, y que el área de un átomo de Ni es de $6,6 \cdot 10^{-2} \text{ nm}^2$. Conociendo el volumen de H₂ adsorbido se calculan los moles (mH₂) y átomos de hidrógeno (atH), correspondientes a ese volumen.

II.4.5 Microscopía Electrónica de Transmisión (TEM).

La microscopía electrónica de transmisión es una técnica que comenzó a usarse alrededor de 1940 para el estudio de catalizadores metálicos soportados, y a partir de ese momento, su uso para la caracterización de los mismos se ha generalizado enormemente. Tiene la ventaja de ser una técnica directa, que no necesita hacer suposiciones físicas o matemáticas.

El principio de funcionamiento del método es idéntico al del microscopio óptico [12]. La fuente es un haz de electrones generados por efecto termoiónico y acelerados en un campo eléctrico (100 keV). Un sistema de lentes electromagnéticas (condensador) da una imagen reducida y focalizada de la fuente sobre la muestra. Esta debe ser muy fina (espesor del orden de 100 nm) para que permita a los electrones atravesar el objeto sin ser detenidos. Luego mediante otro sistema de lentes electromagnéticas se obtiene una imagen agrandada del objeto del orden de 10^6 veces. La experiencia se lleva a cabo en vacío (10^{-6} torr) para no perturbar el haz de electrones. La formación de la imagen puede realizarse con el sistema de imagen del campo claro o del campo oscuro. En el primer caso el diafragma está centrado sobre el haz central, sólo los electrones transmitidos sin difracción forman la imagen; aquellos que se desviaron pueden ser detenidos. La partícula que difracta aparece entonces oscura sobre un fondo claro. Cuando la imagen se forma, por el contrario, con un rayo difractado y no con el principal, la partícula se ilumina en un campo oscuro. El uso de uno u otro depende de las características del material a observar.

Aunque con los microscopios modernos se pueden alcanzar resoluciones de 0,3 nm o mejores, en la práctica esto no debe esperarse por varias razones. Por ejemplo, una de ellas es que el soporte normalmente tiene gases adsorbidos que son desorbidos durante la irradiación, conduciendo a una disminución en el vacío del instrumento. Otro

problema posible es que el soporte del catalizador es muchas veces aislante y puede hacer que la muestra se cargue eléctricamente, actuando así como una lente extra y degradando de esta manera la calidad de la imagen. También se debe tener en cuenta que la interacción entre el catalizador y la alta energía del haz electrónico puede hacer que los cristales aumenten sensiblemente la temperatura causando el sinterizado, fusión o evaporación del metal. Puede inducir incluso a cambios en la cristalinidad de las partículas.

Los histogramas de distribución de tamaños de partícula, obtenidos por TEM, surgen de las fotos tomadas directamente de la pantalla, utilizando la técnica de imagen de campo claro. El diámetro medio de las partículas se obtuvo a partir del segundo momento de la distribución, denominado diámetro volumen-área (d_{va}).

Para estimar el tamaño de partícula promedio, las partículas fueron consideradas esféricas y el diámetro volumen-área fue calculado usando la siguiente expresión

$$d_{va} = \frac{\sum ni \cdot li^3}{\sum ni \cdot li^2}$$

Donde $li = d(\text{TEM})/\text{ac.u.}$; siendo $d(\text{TEM})$ el tamaño de las partículas obtenidos por TEM y ac.u. la arista de la celda unidad (cúbica centrada en las caras) para el metal estudiado (ni representa el número de partículas que tienen un diámetro li).

De acuerdo al modelo propuesto por Brunelle y colab., y considerando que los metales soportados mantienen una estructura cúbica centrada en las caras, es posible empleando datos de microscopía TEM, calcular la dispersión de los catalizadores mediante la siguiente expresión:

$$D = \frac{(10n^2 + 2n + 1)}{(4n^3 + 6n^2 + 3n + 1)}$$

donde $n = \frac{d_{va}}{a}$ siendo a la longitud de la celda unidad del níquel (0.348 nm) [13].

En este trabajo de tesis se presenta la distribución de los tamaños de partícula, en forma de histogramas para cada una de las muestras analizadas, obtenidas a partir de las fotos tomadas de la pantalla utilizando el sistema de imagen del campo claro.

El diámetro medio de las partículas se obtuvo a partir del segundo momento de la distribución, denominado diámetro volumen-área, ya que éste se relaciona directamente con las medidas de quimisorción.

Se sabe que cuando los catalizadores presentan baja dispersión metálica, los

valores obtenidos a partir de las medidas TEM no difieren demasiado de los obtenidos por quimisorción. La diferencia comienza a ser importante cuando la dispersión es alta, dado que no ajusta correctamente el modelo de Brunelle.

Los resultados de microscopia TEM presentados fueron adquiridos en un microscopio de transmisión electrónica JEOL 100 CX, con resolución nominal de 6Å, operado con un voltaje de aceleración de 100kV, y usando una magnificación de 100000x. Cada histograma fue trazado a partir de datos sobre muestras contando un mínimo de 200 partículas.

II.4.6 Reducción a Temperatura Programada (TPR).

La técnica de reducción a temperatura programada (TPR) es utilizada para la caracterización química de sólidos. Es altamente sensible y no depende de ninguna propiedad específica del sólido, sino solamente de su reducibilidad. Esta técnica se basa en la reducción de un sólido por un gas, al mismo tiempo que la temperatura del sistema varía de manera predeterminada. De esta forma puede obtenerse un diagrama de reducción en función de la temperatura, que presenta una serie de picos. Cada uno de ellos representa el proceso de reducción de una especie química particular del sólido. La posición del pico en el diagrama es determinada por la naturaleza química y el entorno de la especie química [14].

Durante la experiencia de TPR la corriente de gas (H_2-N_2) que ingresa al sistema, pasa a través de dos trampas, una de retención de oxígeno y la otra para retener agua. Luego esta corriente es dirigida a través de una de las ramas de la celda de conductividad térmica. Una vez que deja la celda, fluye a través del reactor que contiene una cantidad conocida de muestra a reducir (lecho fijo). El reactor se calienta siguiendo una programación lineal de temperatura (usualmente $10^\circ C \text{ min}^{-1}$), los gases que salen del mismo se hacen pasar por una trampa conteniendo un tamiz molecular para retener el agua formada durante el proceso de reducción; y finalmente son conducidos a la otra rama de la celda de conductividad, la que detecta los cambios producidos en la concentración de H_2 . Dado que el flujo de gas es constante, el cambio en la concentración de H_2 es proporcional a la velocidad de reducción. La señal de la celda es adquirida y procesada por un equipo convencional.

En el presente estudio, los diagramas de TPR se obtuvieron trabajando con una mezcla de 10% de H₂ y 90% de N₂, a un caudal de 20 cm³ min⁻¹, con una velocidad de calentamiento de 10°C min⁻¹.

II.4.7 Espectroscopía de reflectancia difusa (UV-DRS).

La Espectroscopía de reflectancia difusa (UV-DRS), es una técnica analítica que se basa en la identificación de transiciones electrónicas. La Teoría del Campo Cristalino, permite calcular la diferencia de energía entre los niveles “d” incompletos de los iones de transición, a partir de las propiedades de simetría del campo eléctrico en el cristal. Esta teoría supone que el campo activo depende sólo de los iones que constituyen la primera esfera de coordinación del ión central. La posición y el número de bandas de absorción que identifican las transiciones electrónicas nos permiten conocer la estructura del campo de ligandos del ión central y por lo tanto, inferir de ella, propiedades del sólido que tienen relación directa con la actividad del mismo.

El fenómeno de reflectancia difusa involucra, en el caso simple de un material no absorbente ($k=0$), sólo dispersión de fotones. La dispersión de la luz, puede ser dividida en tres regímenes: dispersión simple, dispersión múltiple y dispersión dependiente. Debido a que los catalizadores heterogéneos son estudiados casi invariablemente en forma de agregados policristalinos densos, se trata de hallar por medio de simplificaciones teóricas y de condiciones experimentales adecuadas, la relación entre la radiación difusa y alguna de las propiedades de los sólidos en estudio.

Por radiación difusa se entiende aquella que tiene una intensidad isotrópica y por reflectancia difusa aquella radiación que es reflejada (remitida) por una superficie satisfaciendo la Ley de Lambert. Así el flujo de la radiación reflejada por unidad de área y por unidad de ángulo sólido es proporcional al coseno del ángulo de observación. La reflectancia difusa de la muestra es fácilmente medible y depende exclusivamente de la relación de los coeficientes de absorción y de dispersión.

Para los análisis de DRS se utilizó un espectrómetro GBC Cintra 40/UV-Visible, con un rango de longitud de onda de 190-1000 nm y PC incorporada.

Se obtuvieron espectros en el rango comprendido entre 380-800 nm, de los catalizadores preparados, de sus correspondientes soportes (utilizados como blancos), como así también de compuestos patrones, usándose como referencia sulfato de bario. Tanto las muestras de los patrones, como de los catalizadores y de los soportes, fueron

previamente molidas y compactadas en los correspondientes portamuestras, lográndose una superficie plana adecuada, debajo de la ventana de cuarzo.

II.4.8 Análisis termogravimétrico (TPO-TGA).

Numerosas técnicas de caracterización en catálisis demandan condiciones isotérmicas, no obstante, trabajando en estado no estacionario, utilizando un programa de temperaturas adecuado es posible obtener una gran cantidad de información acerca de un determinado sistema catalítico [15].

El análisis térmico es útil tanto cuantitativamente como cualitativamente. Las muestras se pueden identificar y caracterizar mediante investigaciones cualitativas de su comportamiento térmico. A partir del análisis de datos térmicos es posible obtener información respecto a la composición y estructura detallada de las diferentes fases de una muestra dada. Es posible también, obtener resultados cuantitativos a partir de los cambios de peso y de entalpía que tienen lugar a medida que la muestra se calienta.

La termogravimetría (TG) o análisis termogravimétrico (TGA) proporciona una medición cuantitativa de cualquier cambio de peso asociado a transiciones térmicamente inducidas. En TG el peso de la muestra se registra continuamente a medida que se incrementa la temperatura. Las muestras se colocan en un crisol de alúmina poco profundo que se introduce en un horno sobre un soporte de cuarzo unido a una balanza de registro automático.

Los datos obtenidos por TG son útiles en la caracterización de precursores y catalizadores, y en la investigación de la termodinámica y cinética de reacciones y transiciones en función de la temperatura.

En este trabajo se realizaron medidas cinéticas de la activación de la molécula de metano sobre los diferentes catalizadores, y ensayos de oxidación a temperatura programada (TPO) para la caracterización de los depósitos de carbono de las muestras posreacción.

El equipo utilizado fue una termobalanza Shimadzu TGA-50, trabajando hasta 850°C; con termocupla de cromel-alumel; cápsula de alúmina con 10-20 mg de muestra; atmósfera de He, aire, o mezcla de gases reactivos; con una precisión de 0,001 mg.

II.4.9 Espectroscopia Raman.

La espectroscopia Raman se basa en hacer incidir un haz de luz monocromático de frecuencia ν_0 sobre una muestra cuyas características moleculares se desean determinar, y examinar la luz dispersada por dicha muestra. La mayor parte de la luz dispersada presenta la misma frecuencia que la luz incidente pero una fracción muy pequeña presenta un cambio en la frecuencia como resultado de la interacción de la luz con la materia. La luz que mantiene la misma frecuencia que la luz incidente (ν_0) se conoce como dispersión Rayleigh y no aporta ninguna información sobre la composición de la muestra analizada. La luz dispersada que presenta frecuencias distintas a la de la radiación incidente, es la que proporciona información sobre la composición molecular de la muestra y es la que se conoce como dispersión Raman. Las nuevas frecuencias $+\nu_r$ y $-\nu_r$ son las frecuencias Raman, características de la naturaleza química y del estado físico de la muestra e independientes de la radiación incidente.

Si el resultado de la interacción fotón-molécula es un fotón dispersado a la misma frecuencia que el fotón incidente, se dice que el choque es elástico ya que ni el fotón ni la molécula sufren variaciones en su estado energético. La molécula vuelve a su estado energético inicial y el fotón dispersado tiene una frecuencia ν_0 igual a la incidente, dando lugar a la denominada dispersión Rayleigh.

Si el resultado de la interacción fotón-molécula es un fotón dispersado a una frecuencia diferente que el fotón incidente, se dice que el choque es inelástico (existe transferencia de energía entre el fotón y la molécula); en este caso se pueden dar dos fenómenos: si el fotón dispersado tiene una energía menor al incidente se produce una transferencia de energía del fotón a la molécula ($\nu_0 - \nu_r$) a este tipo de dispersión se la conoce como dispersión Raman Stokes. Si el fotón dispersado tiene una energía mayor al incidente se produce una transferencia de energía de la molécula al fotón a ($\nu_0 + \nu_r$) a este tipo de dispersión se la conoce como dispersión Raman anti-Stokes.

Cada material tendrá un conjunto de valores ν_r característicos de su estructura poliatómica y de la naturaleza de los enlaces químicos que la forman.

Los ensayos por espectroscopia Raman presentados en esta tesis se realizaron para caracterizar la naturaleza del carbón depositado en las muestras posreacción. Fueron realizados en un equipo Jovin Yvon-Horiba Labram 800 equipado con un

detector CCD y con una fuente de excitación Láser cuya longitud de onda es de 633 nm (He-Ne).

II.4.10 Espectroscopia Fotoelectrónica de Rayos X (XPS).

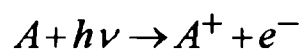
La espectroscopia fotoelectrónica XPS (o ESCA) es una técnica de sumo interés en catálisis ya que permite aportar respuestas a dos cuestiones fundamentales: las concentraciones relativas de los diferentes componentes de un catalizador en las primeras capas superficiales (15-50 Å) y el estado de oxidación de los diferentes elementos y/o el carácter covalente de los enlaces metal-ligando. Además, es una técnica que permite la determinación de todos los elementos excepto el hidrógeno (y el deuterio).

La espectroscopia fotoelectrónica se basa en un proceso de entrada de un fotón / salida de un electrón. La energía del fotón incidente viene dada por la ecuación:

$$E = h\nu$$

donde h es la constante de Planck (6.62×10^{-34} J seg) y ν la frecuencia (Hz) de la radiación. La espectroscopia fotoelectrónica utiliza fuentes de radiación monocromática (esto es, fotones de energía fija). Como fuentes de excitación se usa las líneas $K\alpha_{1,2}$ de Mg o Al que tienen energías de 1253.6 y 1486 eV, respectivamente. En XPS, el fotón es absorbido por un átomo en una molécula o sólido, conduciendo a la ionización y la emisión de un electrón de las capas internas del átomo.

La distribución de energía cinética de los fotoelectrones emitidos (es decir, el número de fotoelectrones emitidos en función de su energía cinética) puede medirse utilizando un analizador de energía electrónica apropiado, y de ese modo registrar el espectro fotoelectrónico. El proceso de fotoionización puede ser considerado de diversas maneras, una de ellas es considerar el proceso global como sigue:



El principio de conservación de energía requiere que:

$$E(A) + h\nu = E(A^+) + E(e^-)$$

Dado que la energía del electrón sólo aparecerá como energía cinética (KE), esta ecuación puede reacomodarse para dar la energía cinética del fotoelectrón emitido:

$$KE = h\nu - (E(A^+) - E(A))$$

El término entre paréntesis representa la diferencia de energía entre el átomo ionizado y el átomo neutro, y se lo denomina la “energía de enlace” o “binding energy” (BE) del electrón. Si introducimos esta definición, encontramos la conocida relación:

$$KE = h\nu - BE$$

La energía de enlace se define como la diferencia entre la energía del estado fundamental inicial (E_i) y el estado final (E_f) con la vacancia electrónica creada por la partida del electrón eyectado:

$$BE = E_f^{N-1} - E_i^N$$

En la aproximación de Koopmans se considera que la partida de un fotoelectrón no modifica el sistema, como si los otros orbitales fueran congelados y no reaccionaran con el electrón inicial [16]. En realidad, los otros orbitales si reaccionan y tiene lugar una reconstrucción con liberación de la energía denominada “energía de relajación”, que tiende a minimizar la energía total del sistema. Esta energía de relajación es desconocida, pero es sencillo imaginar que depende de la naturaleza y fuerza de los enlaces químicos.

Si los fotoelectrones emitidos en el proceso tienen una energía cinética muy alta, la energía potencial del sistema sufre una variación repentina, en este caso en el espectro aparecerán picos satélites. El valor de la energía de enlace de un electrón del core se verá fuertemente perturbada por la distribución de los electrones de valencia

Las aplicaciones más importantes de la técnica XPS se basan en el hecho de que la interacción de los electrones con la materia es muy fuerte y las energías de los electrones emitidos son relativamente bajas (≤ 1.5 keV) por lo que son detenidos muy fácilmente. Solo electrones emitidos o que han interaccionando en la superficie de la muestra pueden alcanzar el detector para ser analizados. Por esto, la técnica XPS es superficial (informa sobre tres o cuatro capas de átomos en la superficie de la muestra).

La preparación de la muestra es fundamental para que lo que se mida sea representativo de la muestra bajo estudio. Las superficies se pueden contaminar o modificar por reacciones con el entorno y el resultado de un estudio XPS puede originar confusión. Por esto, la preparación y manipulación de la muestra es cada vez más importante en los estudios por XPS. Hay que mencionar que al emitir los electrones, la muestra queda cargada positivamente aunque el soporte esté conectado a tierra. Puesto que el voltaje que se desarrolla depende de la conductividad de la muestra (y otros factores) las energías que se detectan están sujetas a una desviación que hay que

calibrar. Este paso se conoce como calibración del cero de energía y es un problema muy difícil de corregir con exactitud.

XPS es una poderosa fuente de análisis químico superficial. No solo se pueden cuantificar la relación atómica de los constituyentes de la superficie (mediante las intensidades de los picos) sino que se puede tener idea de los estados de oxidación y de las geometrías de coordinación por la posición de dichas bandas (valor de las energías de enlace).

Los espectros XPS fueron realizados en un equipo Leybold Heraeus LHS10, operado en modo FAT, con radiación Al K α (1486.6 eV).

El comportamiento espectroscópico del Ce es muy complejo debido a los multipletes de la señal. Para el ajuste de los datos experimentales se empleó la técnica denominada “multiplet splitting”, para ello fueron fijadas las separaciones entre los picos de Ce⁺³ y Ce⁺⁴ y las intensidades de dichas señales. Los análisis de datos incluyen smoothing, remoción de las bandas satelitales, substracción de línea de base del tipo Shirley y ajuste de las curvas utilizando una mezcla de funciones Gaussiana-Lorentziana por ajuste de mínimos cuadrados (Esca Tools 4.2 software, Surface Interface Inc., Mountain View, California). Los valores de energía de enlace (BE) fueron referenciados al C1s a 285.0 eV y medidos con una precisión de ± 0.2 eV.

CAPÍTULO III

III.1 Introducción

En este capítulo se presentan y discuten los resultados de la caracterización de los materiales catalíticos preparados, desde los soportes utilizados hasta llegar a los catalizadores finales.

Los resultados presentados en esta sección resultan de gran importancia para el desarrollo del presente trabajo dado que permite establecer la naturaleza de las fases activas soportadas. En la primera parte, se presentan los resultados de caracterización de los soportes, comenzando con los de adsorción de N₂ (BET), de modo de determinar las propiedades texturales del soporte. Luego, se analizan los resultados que permiten caracterizar estructuralmente al soporte: Difracción de rayos X (DRX), Espectroscopía Fotoelectrónica de rayos X (XPS), Espectroscopía de Reflectancia Difusa (UV-DRS), y la reacción de descomposición de isopropanol (IPA) utilizada para determinar las propiedades ácido-base.

Finalmente, se presentan los resultados correspondientes a la caracterización de los catalizadores metálicos soportados utilizando un amplio número de técnicas como Microscopía Electrónica de Transmisión (TEM), Quimisorción de Hidrógeno, Reducción a Temperatura Programada (TPR), Espectroscopía de Reflectancia Difusa (UVvisible-DRS) y Espectroscopía Fotoelectrónica de rayos X (XPS).

Al final del capítulo, en las conclusiones parciales, se realiza la discusión sobre el conjunto de resultados obtenidos.

III.2 Caracterización de los soportes

En el presente trabajo se ha utilizado como soporte de base una α -Al₂O₃ (α) comercial de Rhone Poulenc (Spheralite 512), de superficie específica aproximada a 10 m²g⁻¹. El soporte α -Al₂O₃ se obtiene por tratamiento térmico del precursor, generalmente gibbsita, a temperaturas superiores a 1000°C, lo que provoca una estructura muy estable, donde los iones Al⁺³ ocupan posiciones octaédricas en el empaquetamiento denso. Estos soportes se caracterizan por su baja superficie específica, bajo volumen de poro y son altamente inertes. A diferencia de la γ -Al₂O₃ que no es estable térmicamente a temperaturas por encima de los 650°C, la α -Al₂O₃ es muy estable hasta 2000 °C y compatible con la severidad de los procesos de reformación de gas natural, los que generalmente operan a temperaturas superiores a 650°C.

Capítulo III. Catalizadores de Ni soportados. Caracterización

A partir de α -Al₂O₃ comercial, se prepararon los soportes modificados por el agregado de CeO₂ y/o ZrO₂, por impregnación, y de manera sucesiva (primero Zr y posteriormente Ce), a partir de soluciones acuosas de ZrO(NO₃)₂.xH₂O (Aldrich), y Ce(NO₃)₃.6H₂O (Alfa). Finalmente se procedió al secado a 120 °C durante 12 h y a la calcinación en aire durante 4 h a 700°C. Los soportes preparados, indicando denominación y composición, se muestran en la Tabla III.1.

Debido a la muy baja interacción que presenta el soporte α -Al₂O₃, es de esperar que el agregado de un alto contenido de óxidos forme un soporte en si mismo. Por esta razón, no se trabajará con contenidos superiores al 5% p/p de óxidos de cerio y/o circonia.

Soporte	CeO ₂ (%)	ZrO ₂ (%)	Denominación
α -Al ₂ O ₃	0	0	α
1 CeO ₂ / α -Al ₂ O ₃	1	0	1Cea
0,8 CeO ₂ /0,2 ZrO ₂ / α -Al ₂ O ₃	0,8	0,2	0,8Ce0,2Zra
0,5 CeO ₂ /0,5 ZrO ₂ / α -Al ₂ O ₃	0,5	0,5	0,5Ce0,5Zra
0,2 CeO ₂ /0,8 ZrO ₂ / α -Al ₂ O ₃	0,2	0,8	0,2Ce0,8Zra
1 ZrO ₂ / α -Al ₂ O ₃	0	1	1Zra
5 CeO ₂ / α -Al ₂ O ₃	5	0	5Cea
4 CeO ₂ /1 ZrO ₂ / α -Al ₂ O ₃	4	1	4Ce1Zra
2,5 CeO ₂ /2,5 ZrO ₂ / α -Al ₂ O ₃	2,5	2,5	2,5Ce2,5Zra
1 CeO ₂ /4 ZrO ₂ / α -Al ₂ O ₃	1	4	1Ce4Zra
5 ZrO ₂ / α -Al ₂ O ₃	0	5	5Zra

Tabla III.1. Soportes preparados, composición y denominación.

III.2.1 Propiedades texturales

La Tabla III.2 muestra para los diferentes soportes los resultados correspondientes a la superficie específica Brunauer-Emmett-Teller (BET) y volumen de poros obtenidos en un equipo de adsorción de nitrógeno.

Soporte	Superficie específica (m ² /g)	Volumen de poros (cm ³ /g)
α	10	0,5
5Ceα	7	0,2
4Ce1Zrα	7	0,3
5Zrα	7	0,2
1Ceα	8	0,4
0,8Ce0,2Zrα	7	0,2
1Zrα	8	0,3

Tabla III.2. Resultados BET para los diferentes soportes.

Se observa una ligera disminución en la superficie específica y en el volumen de poros de todos los soportes modificados por el agregado de CeO₂ y/o ZrO₂ comparados con los valores obtenidos para el soporte de referencia α-Al₂O₃. En base al volumen de poros y radio de poros, los soportes empleados en este trabajo son mesoporosos.

III.2.2 Propiedades estructurales, Difracción de Rayos X.

Los soportes fueron analizados estructuralmente por difracción de rayos X (DRX). El diagrama correspondiente a la α-Al₂O₃ se presenta en la Figura III.1 muestra el alto grado de cristalinidad de este soporte. Los picos característicos de α-Al₂O₃ (α) se indican en la Tabla III.3.

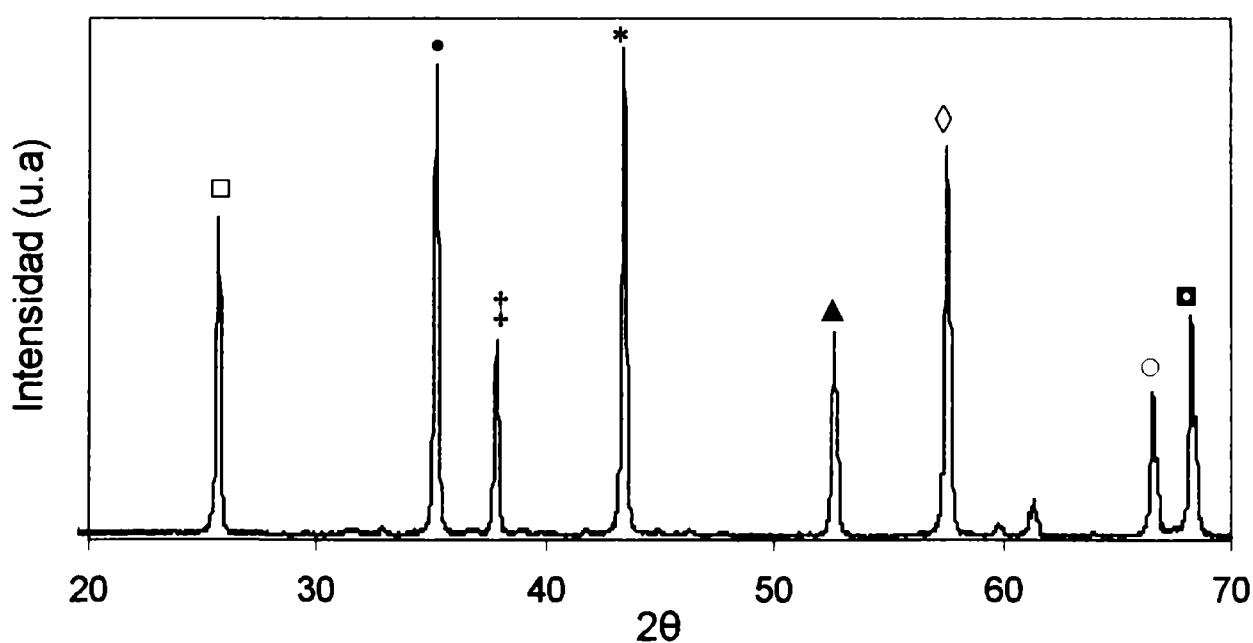


Figura III.1. Diagrama de DRX para el soporte base α-Al₂O₃ (α).

2θ	Intensidad	2θ	Intensidad
25,66 (□)	70	52,64 (▲)	42
35,22 (•)	97	57,58 (◊)	82
37,88 (‡)	42	66,76 (○)	30
43,42 (*)	100	68,30 (■)	45

Tabla III.3. Picos característicos de α -Al₂O₃ (α) determinados por DRX.

Los diagramas de DRX para las muestras modificadas por el agregado de óxidos de cerio y circonia con 1% de óxidos totales no permiten determinar diferencias respecto del soporte de referencia α -Al₂O₃, probablemente debido al bajo contenido de estos óxidos. En los difractogramas de los soportes con 5% de óxidos totales se pueden observar diferencias respecto del soporte de referencia (α) en las regiones de 2θ~30 y 48 (Figura III.2). Se identificaron los picos más intensos correspondientes a CeO₂ cúbico (según base de datos “Joint Committee on Powder Diffraction Standards”, JCPDS 81-0792) que se presentan a 2θ=28,54 (*) y 47,47 (▲) [1]. Con respecto a la circonia, sólo se observaron las líneas de mayor intensidad correspondiente a la fase tetragonal de ZrO₂ (JCPDS 88-1007), que corresponden a 2θ = 30,27 (○); 50,36 (■), tal como lo reportaron Malek y colab. [2].

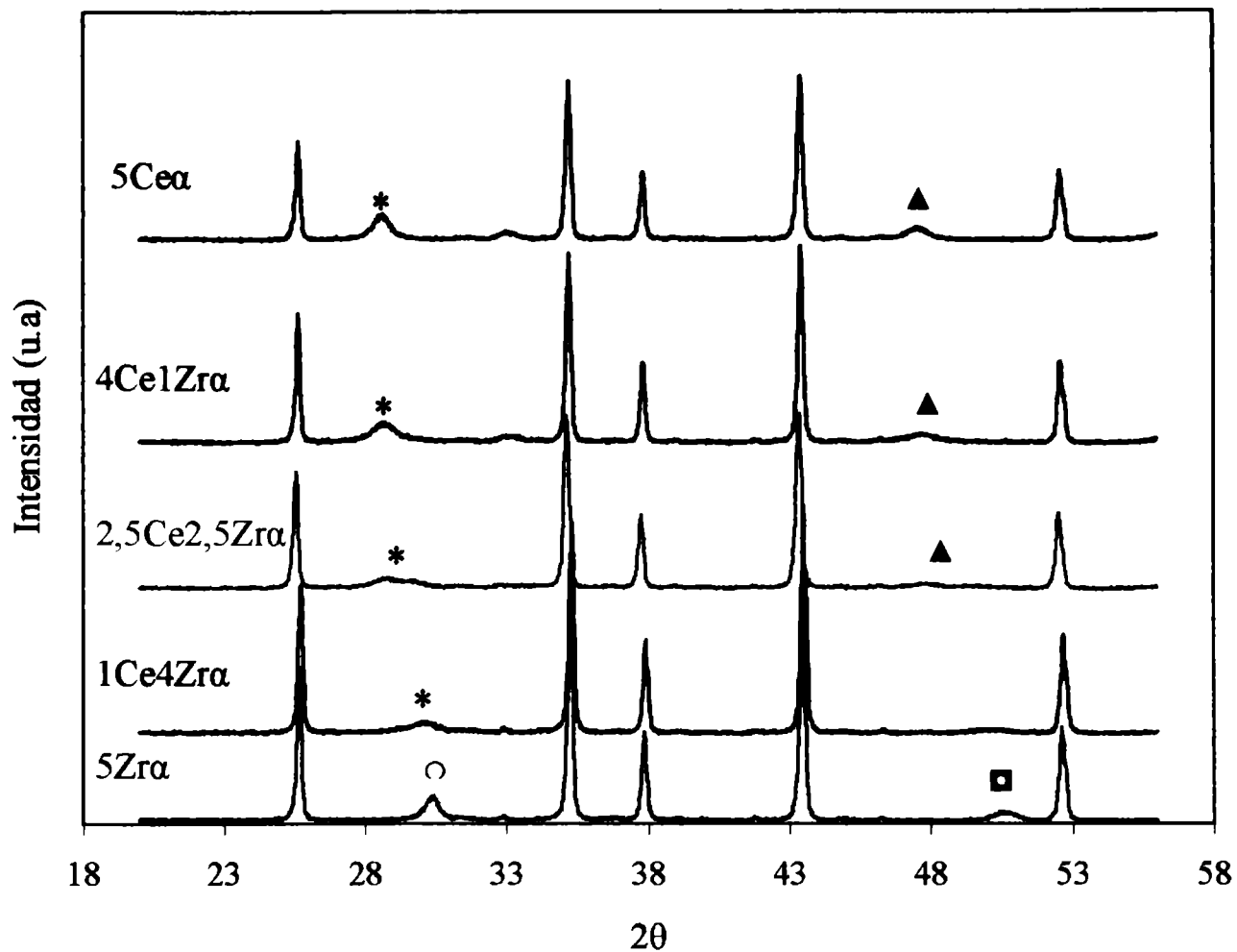
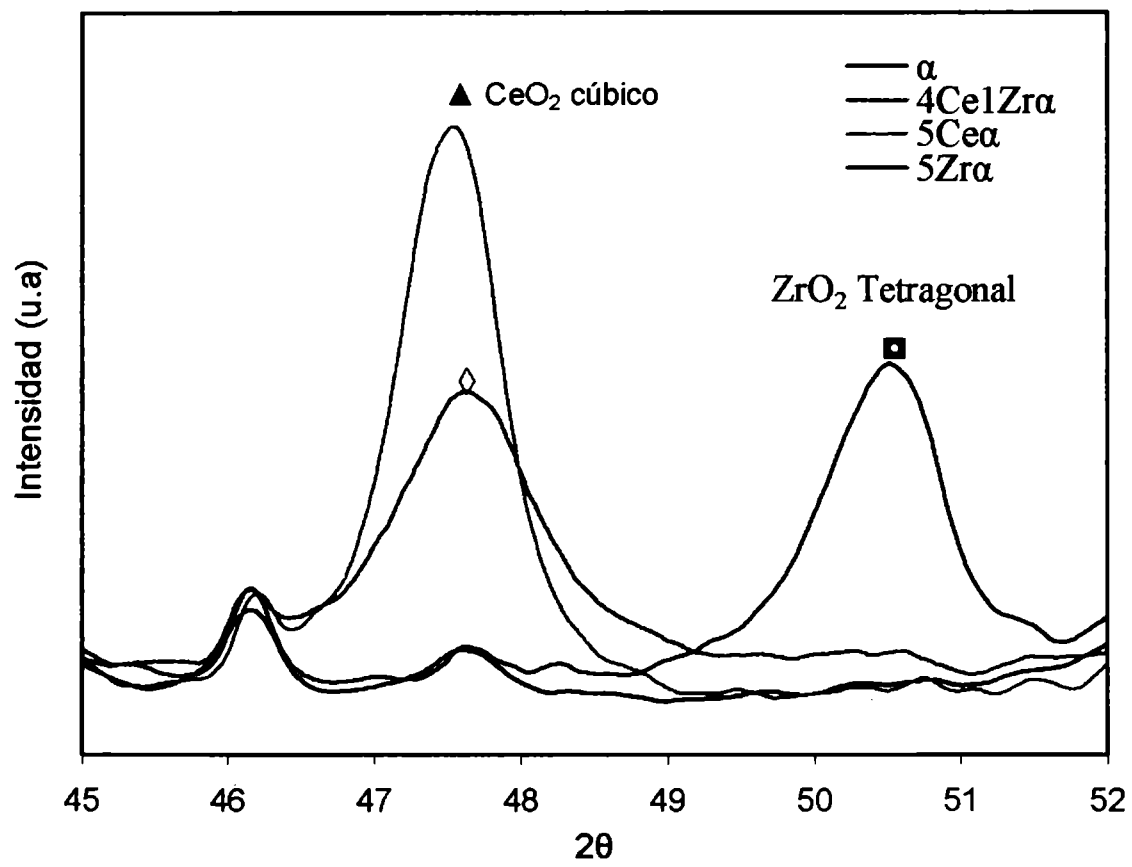
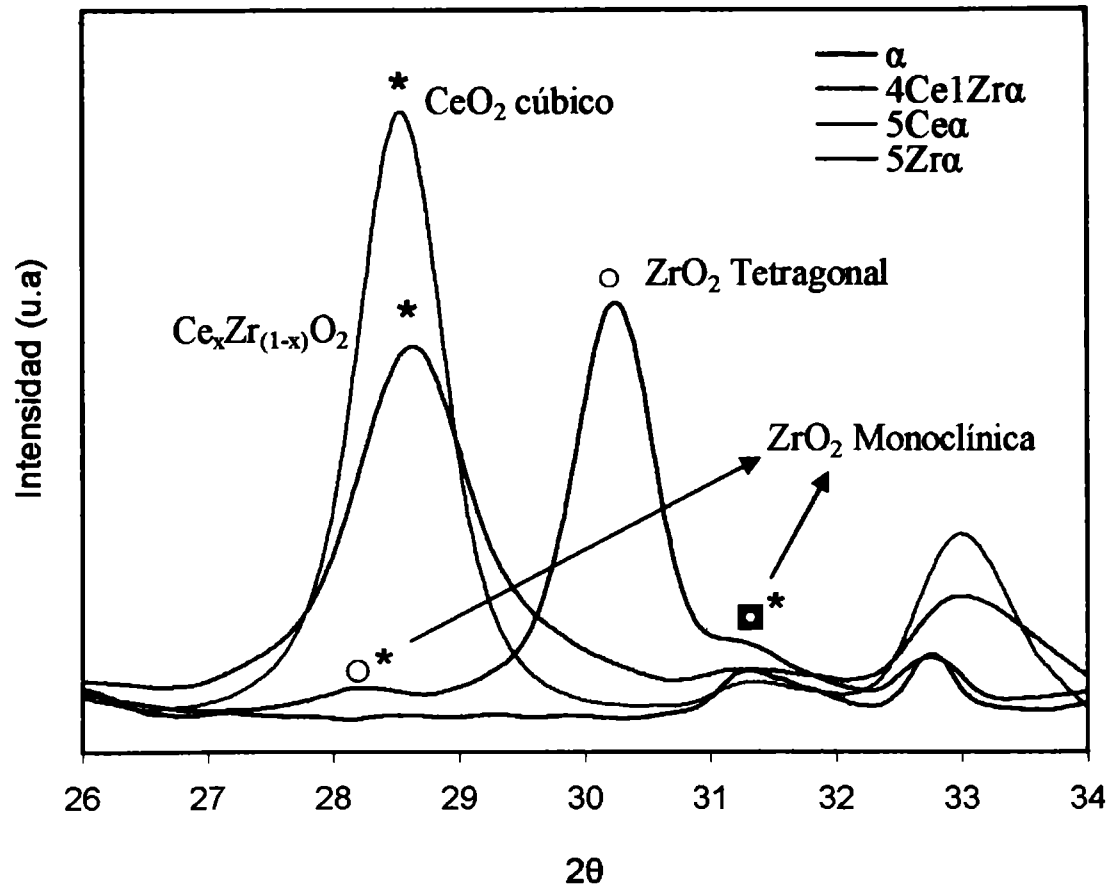


Figura III.2. Diagramas de DRX para los soportes modificados con 5% de óxidos totales. Los picos más intensos correspondientes a CeO_2 cúbico se presentan a $2\theta=28,54$ (*) y $47,47$ (▲); la fase tetragonal de ZrO_2 , corresponde a $2\theta = 30,27$ (○); $50,36$ (■).

Con el objetivo de poder determinar con mayor precisión las diferencias observadas, se realizaron medidas de difracción utilizando un paso de $0,02 \theta$ con una duración de la adquisición de datos de 5 segundos por cada paso. Los difractogramas obtenidos en las regiones $2\theta = 26-34$ y $2\theta = 45-50$ se muestran en las Figuras III.3.



Figuras III.3. Diagramas de DRX para los soportes modificados con 5% de óxidos totales en las regiones (a) $2\theta = 26-34$, y (b) $2\theta = 45-52$.

En el soporte 5Ce α , tal como ya se mencionó, se detectaron los picos más intensos correspondientes a CeO₂ cúbico ($2\theta = 28,54$ (*) y $47,47$ (\blacktriangle)). En el soporte 5Zr α , se distingue la señal principal de la fase tetragonal de ZrO₂ ($2\theta = 30,27$ (\circ); $50,36$ (\blacksquare) y una muy pequeña contribución de los picos correspondientes a la fase monoclinica ($2\theta = 28,4$ ($\circ*$); $31,4$ ($\blacksquare*$) [3]. En el compuesto 4Ce1Zr α se detectaron las líneas a $2\theta = 28,68$ (*); $47,86$ (\diamond) correspondientes a una estructura del tipo Ce_xZr_{1-x}O₂ (JCPDS 28-0271). Esto indicaría la formación de una especie de óxido mixto del tipo Ce_xZr_{1-x}O₂ de fase cúbica tal como lo reportaron previamente Meriani y colab. [4].

Kozlov y colab. [5], estudiaron la preparación y caracterización de materiales del tipo Ce_xZr_{1-x}O₂ soportados sobre γ -Al₂O₃ siguiendo la señal a $2\theta \sim 29$ correspondiente a plano (1,1,1) del óxido mixto, utilizando la base de datos JCPDS, tal como se muestra en la Figura III.4.

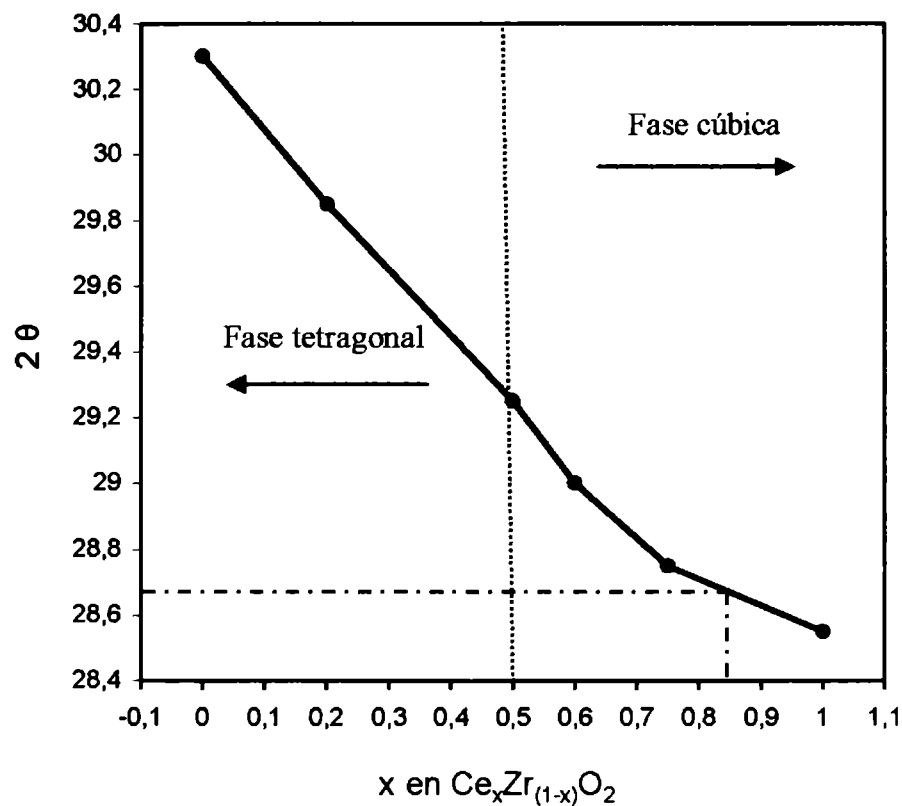


Figura III.4. Composición del óxido mixto en función de la señal 2θ del plano (1,1,1) [5]

La señal 2θ del plano (1,1,1) en el compuesto 4Ce1Zr α aparece a $2\theta = 28,68$ (*) (Figura III.3.a), lo cual según la correlación de la Figura III.4, la estequiometría del óxido mixto corresponde a un valor de x cercano a 0,8 (Ce_{0,8}Zr_{0,2}O₂).

III.2.3 Espectroscopia fotoelectrónica de rayos X (XPS).

Una de las aplicaciones fundamentales de XPS es el estudio de las superficies. Este estudio permite detectar los elementos presentes en la superficie, cuantificarlos y en casos particulares con los estudios adecuados se puede obtener los estados de oxidación y entornos de coordinación de los elementos presentes en esas superficies.

Los detalles del equipo y condiciones de operación empleadas en las determinaciones de XPS ya se han reportado en el Capítulo II.

La composición superficial fue determinada por la relación área/pico utilizando los valores de fotoionización transversal reportados por Scofield y colab., y los factores de sensibilidad atómica derivados de los factores respuesta empíricos reportados por Wagner y colab., acorde a las siguientes expresiones:

$$\text{Ecuación.a} = \frac{(nA)}{(nB)} = \frac{\left(\frac{I_A}{\sigma_A}\right)}{\left(\frac{I_B}{\sigma_B}\right)}$$

donde σ_A y σ_B son los valores de fotoionización transversal determinados a partir de los espectros.

$$\text{Ecuación.b} = \frac{(nA)}{(nB)} = \frac{\left(\frac{I_A}{S_A}\right)}{\left(\frac{I_B}{S_B}\right)}$$

donde S_A y S_B son valores determinados a partir de los factores de respuesta empíricos [6,7].

En general los dos métodos de análisis presentan buena concordancia en los resultados reportados. El error en el análisis superficial cuantitativo por XPS es del orden del 10%.

La nomenclatura utilizada para reportar las comparaciones entre las composiciones superficiales y bulk es la siguiente:

b = composición bulk.

Ecuación.a = composición superficial determinada utilizando los valores de fotoionización transversal.

Ecuación.b = composición superficial determinada utilizando los factores de respuesta empíricos.

Capítulo III. Catalizadores de Ni soportados. Caracterización

En la Tabla III.4 se presenta los resultados obtenidos por XPS para el soporte 5Zr α , donde se muestra la energía de enlace (BE) del O 1s, Zr 3d_{5/2} y Al 2p, y la relación de las intensidades Zr/Al. Las energías de enlace están expresadas en eV, los valores entre paréntesis representan el ancho total de las curvas medidas en los valores medios máximos (FWHM). Los picos del espectro XPS fueron levemente más anchos de lo esperado debido a los efectos de carga, los valores de la energía de enlace están en concordancia con los valores reportados en la literatura para Al₂O₃ y ZrO₂.

Soporte	O 1s /eV	Zr 3d _{5/2} /eV	Al 2p /eV
5Zr α	531.2 (2.2)	182.3 (2.5)	74.5 (2.2)

Soporte	(nZr/nAl) ^b	(nZr/nAl) ^{σ}	(nZr/nAl) ^s
5Zr α	0.022	0.072	0.059

Tabla III.4. Resultados obtenidos por XPS para el soporte 5Zr α .

El valor de la energía de enlace para el Al 2p en el soporte 5Zr α es el mismo que el valor correspondiente a la alúmina pura 74.6 ± 0.2 eV.

Por medio del análisis de las relaciones de intensidades Zr/Al determinadas experimentalmente por XPS se puede establecer si la circonia se encuentra sobre la alúmina formando una monocapa o formando islas o cristales.

Kerkhof y colab., estudiaron la deposición de ZrO₂ sobre SiO₂ y γ -Al₂O₃ en función del contenido de ZrO₂ [8]. Determinaron que sobre γ -Al₂O₃ la circonia se deposita formando una monocapa para contenidos menores al 13 % p/p de ZrO₂, detectándose un leve incremento en los valores de la BE para el Zr 3d_{5/2}, dado cierto cambio en el número de coordinación de la circonia. Esto fue explicado por la interacción entre los átomos de Zr y Al debido a la formación de un enlace Zr-O-Al. En el sistema 5Zr α , el valor de la energía de enlace para el Zr 3d_{5/2} está de acuerdo con el valor reportado en la literatura para el Zr⁺⁴ en la circonia pura 182 ± 0.2 eV [9], lo que indica que no hay cambios en el número de coordinación de la circonia. La relación (nZr/nAl)_{medida} es ligeramente mayor que el valor (nZr/nAl)_{bulk}, por lo que el soporte de α -Al₂O₃ presentaría islotes superficiales de ZrO₂, que según se vió en la sección de DRX, serían principalmente ZrO₂ tetragonal.

Capítulo III. Catalizadores de Ni soportados. Caracterización

La Tabla III.5 presenta resultados obtenidos por XPS para el soporte 5Ce α , donde se muestra la energía de enlace (BE) del O 1s, Ce 3d_{5/2} y Al 2p, y la relación de las intensidades Ce/Al.

Soporte	O 1s /eV	Ce 3d _{5/2} /eV	Al 2p /eV
5Ce α	530.8 (2.2)	882.4 (3.5)	74.5 (2.2)
	532.4 (2.1)	887.8 (4.8)	
		898.4 (3.7)	

Soporte	(nCe/nAl) ^b	(nCe/nAl) ^{σ}	(nCe/nAl) ^s
5Ce α	0.016	0.080	0.100

Tabla III.5. Resultados obtenidos por XPS para el soporte 5Ce α .

El comportamiento espectroscópico del Ce es muy complejo debido a los multipletes de la señal. El efecto conocido como multiplete ocurre debido al acoplamiento entre el spin y el momento angular del electrón f desapareado y el nivel 3d vacío, es conocido como acoplamiento spin-órbita [10]. En general este efecto se observa con un ensanchamiento de las bandas. El valor de la energía de enlace para el Ce 3d_{5/2}, presente como cerio puro, aparece en la región de 882.5, 887.8 y 898.5 eV. Mientras que la presencia de Ce⁺³ se evidencia por la aparición de un pico a 885.5 eV [11].

El valor de la energía de enlace para el Al 2p en el soporte 5Ce α es el mismo que el valor correspondiente a la alúmina pura 74.6 \pm 0.2 eV. El valor de la energía de enlace para el Ce 3d_{5/2} está de acuerdo con el valor reportado en la literatura para el Ce⁺⁴ en CeO₂ puro de 882 \pm 0.2 eV. La asimetría hacia altos valores de BE mostradas para los valores del O 1s puede ser atribuida a la presencia de grupos hidroxilos superficiales o a efectos de carga.

No se observan cambios notables en los valores de la BE para el Ce 3d_{5/2} en esta muestra, lo cual indicaría que no hay modificaciones o cambios en el número de coordinación de la ceria.

Shyu y colab., estudiaron la preparación y caracterización de diferentes soportes de γ -Al₂O₃ modificada por CeO₂ [10]. Graficando la relación de intensidades Ce/Al en

función del contenido de CeO_2 , encontraron que para contenidos menores a 5% de CeO_2 , el cerio se encuentra como una fase dispersa sobre la $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, mientras que para contenidos mayores al 5% el cerio se encuentra formando una fase bulk. [12]. Por la relación de intensidades $(n\text{Ce}/n\text{Al})_{\text{medida}}$ en $\text{Ni}_5\text{Ce}\alpha$, el cerio se encontraría formando parches superficiales que, a diferencia de la circonia, el cerio presenta mejor dispersión que la circonia sobre la alúmina, debido probablemente a estructuras planares o 2D.

Martínez-Arias y colab., estudiaron diferentes soportes de $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ modificados con cerio (1, 2, 10 y 40% de Ce), con el objeto de establecer una correlación entre la estructura con el contenido de cerio [13]. En este estudio fue demostrado que hay dos estructuras de cerio: especies de cerio dispersas en forma de parches bidimensionales (2D), y agregados cristalinos con estructura tridimensional (3D). A medida que el contenido de cerio aumenta, se observa un aumento en la formación de las especies 3D en detrimento de las especies 2D que disminuyen. En $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, contenidos superiores al 10 % de cerio conducen principalmente a especies de estructura 3D.

Frente a un soporte como $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, con mucho menor area y reactividad que $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, es posible que el sistema $5\text{Ce}\alpha$, debido al bajo contenido de cerio, presente principalmente estructuras del tipo parches o 2D. Sumado a los resultados de DRX, podría pensarse que estas partículas están formadas por CeO_2 cúbico.

En la Tabla III.6 se presentan los resultados obtenidos por XPS para el compuesto $4\text{Ce}1\text{Zr}\alpha$, donde se muestra la energía de enlace (BE) del O 1s, Ce $3d_{5/2}$, Zr $3d_{5/2}$ y Al 2p, y la relación de las intensidades Ce/Al y Zr/Al. Los valores de la energía de enlace están en concordancia con los valores reportados en la literatura para Al_2O_3 , CeO_2 y ZrO_2 .

Soporte	O1s /eV	Ce $3d_{5/2}$ /eV	Zr $3d_{5/2}$ /eV	Al 2p /eV
4Ce1Zr α	531.5 (2.2)	883.1 (3.5)	181.7 (2.8)	74.3 (2.0)
	533.4 (2.1)	887.8 (4.8)		
		898.7 (3.7)		

Soporte		(nCe/nZr)	(nCe/nAl)	(nZr/nAl)
4Ce1Zr α	<i>bulk</i>	2.86	0.012	0.004
	Ecuación .a	2.14	0.083	0.040
	Ecuación .b	3.20	0.110	0.034

Tabla III.6. Resultados obtenidos por XPS para el soporte 4Ce1Zr α .

De acuerdo a estos datos de XPS, la energía de enlace de la Zr(IV) en la matriz del soporte disminuye de 182.3 eV (5Zr α) a 181.7 eV (4Ce1Zr α), debido a que la matriz rica en cerio se ve modificada por la presencia de la circonia. Esto indica una fuerte interacción entre el cerio y la circonia, probablemente formando una solución sólida, lo cual podría ser consecuencia de la formación del óxido mixto Ce_xZr_{1-x}O₂ evidenciado por DRX.

III.2.4 Espectroscopía de reflectancia difusa (UV-DRS).

Rao y colab., realizaron estudios de UV-DRS sobre una serie de soluciones sólidas de CeO₂-ZrO₂, encontrando que el CeO₂ cristalino absorbe fuertemente en la región UV comenzando la absorción en los 400 nm, mientras que el ZrO₂ tetragonal comienza la absorción en los 240 nm [14].

El CeO₂ presenta cuatro bandas en la región de 250-350 nm, y dichas bandas son atribuidas a las transferencias de carga O-Ce que involucran a iones superficiales Ce⁴⁺ con diferentes números de coordinación que pueden variar entre 4 y 8 [15,16].

La señal correspondiente a los 229 nm en el diagrama de la Figura III.5, obtenida para el composito 4Ce1Zr α , se puede atribuir a la transición 4f-5d de los iones Ce³⁺ que tienen como vecinos al Zr⁴⁺. La banda ubicada a 263 nm correspondería a Ce³⁺ ← O²⁻, para la banda de transferencia de carga Ce⁴⁺ ← O²⁻ corresponde la señal a 299 nm, y por último la banda que aparece en la región de 333 nm se la asigna a las transiciones Zr⁴⁺ ← O²⁻ presentes en la solución sólida dado que los óxidos de CeO₂ y ZrO₂ puros no dan ninguna de estas señales [17]. Estos resultados confirman la presencia de una solución sólida en el composito 4Ce1Zr α .

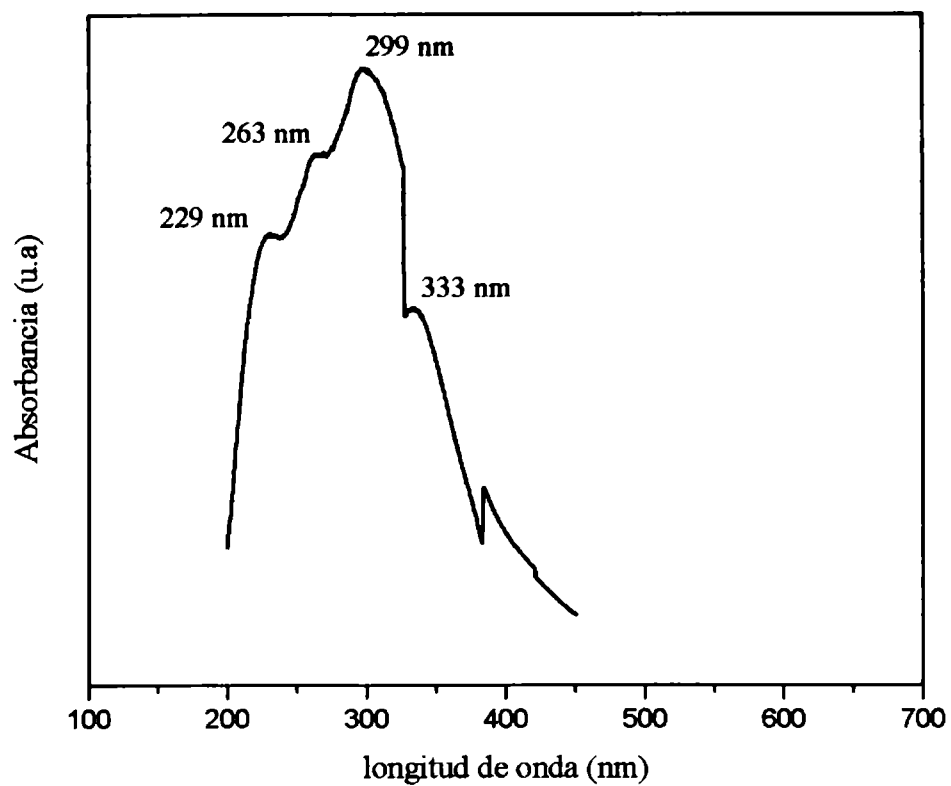
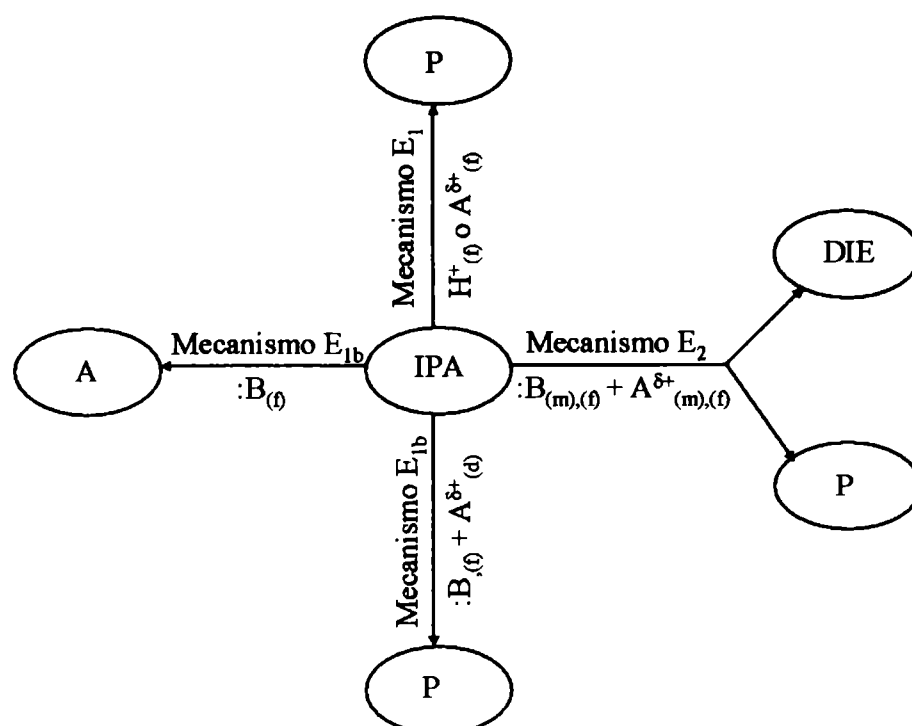


Figura III.5 Espectro DRS para el compuesto 4Ce1Zrα obtenido en la región UV.

III.2.5 Propiedades ácido-base.

Las propiedades finales de un catalizador dependen marcadamente de la naturaleza de la interacción precursor-soporte generada durante la etapa de preparación. Para determinar las propiedades ácido-base del soporte se llevó a cabo una caracterización de la acidez superficial [18].

La reacción de descomposición catalítica de isopropanol es extremadamente sensible a la distribución y fuerza de los sitios ácidos y básicos presentes en los sistemas catalíticos, lo que la hace adecuada como reacción de caracterización. Cuando se produce la descomposición de isopropanol (IPA) por medio de un sólido puede ocurrir una reacción de deshidrogenación, obteniéndose acetona (A) e hidrógeno como productos, o reacciones de deshidratación que originan propileno (P) y agua o diisopropil éter y agua (DIE) (Esquema III.1).



Esquema III.1. Mecanismos de reacción para la descomposición del IPA sobre soportes ácidos o básicos. $:B$ indica sitio básico; d, m, f indican débil, medio y fuerte respectivamente. $A^{\delta+}$ sitio ácido de Lewis.

Como lo han demostrado Ai y colab., la deshidratación de isopropanol es catalizada por sitios ácidos mientras que la deshidrogenación, en ausencia de metales, es catalizada por sitios ácidos y básicos a través de un mecanismo concertado. Como consecuencia, la velocidad de deshidratación se interpreta como una medida de la acidez mientras que la relación entre la velocidad de deshidrogenación y la velocidad de deshidratación, como una medida de la basicidad de los materiales analizados [19]. La fuerza ácida de una gran variedad de óxidos ha sido evaluada por Gervasini y colab., empleando la descomposición de isopropanol como reacción test. Si se modifican las propiedades ácido-base superficiales, se modifica la selectividad, lo que constituye el motivo principal por el que se utiliza esta reacción para evaluar los centros activos ácidos y básicos [20].

Para determinar cualitativamente si hay diferencias en las propiedades ácido-base superficial de los soportes utilizados en este estudio, se evaluó la conversión de isopropanol (IPA) y distribución de productos en la reacción de descomposición de isopropanol en el rango de 150 a 400 °C.

En la Figura III.6 se muestran los resultados de conversión de isopropanol (%) en función de la temperatura para algunos de los soportes estudiados (con 1 y 5 % de óxidos modificadores).

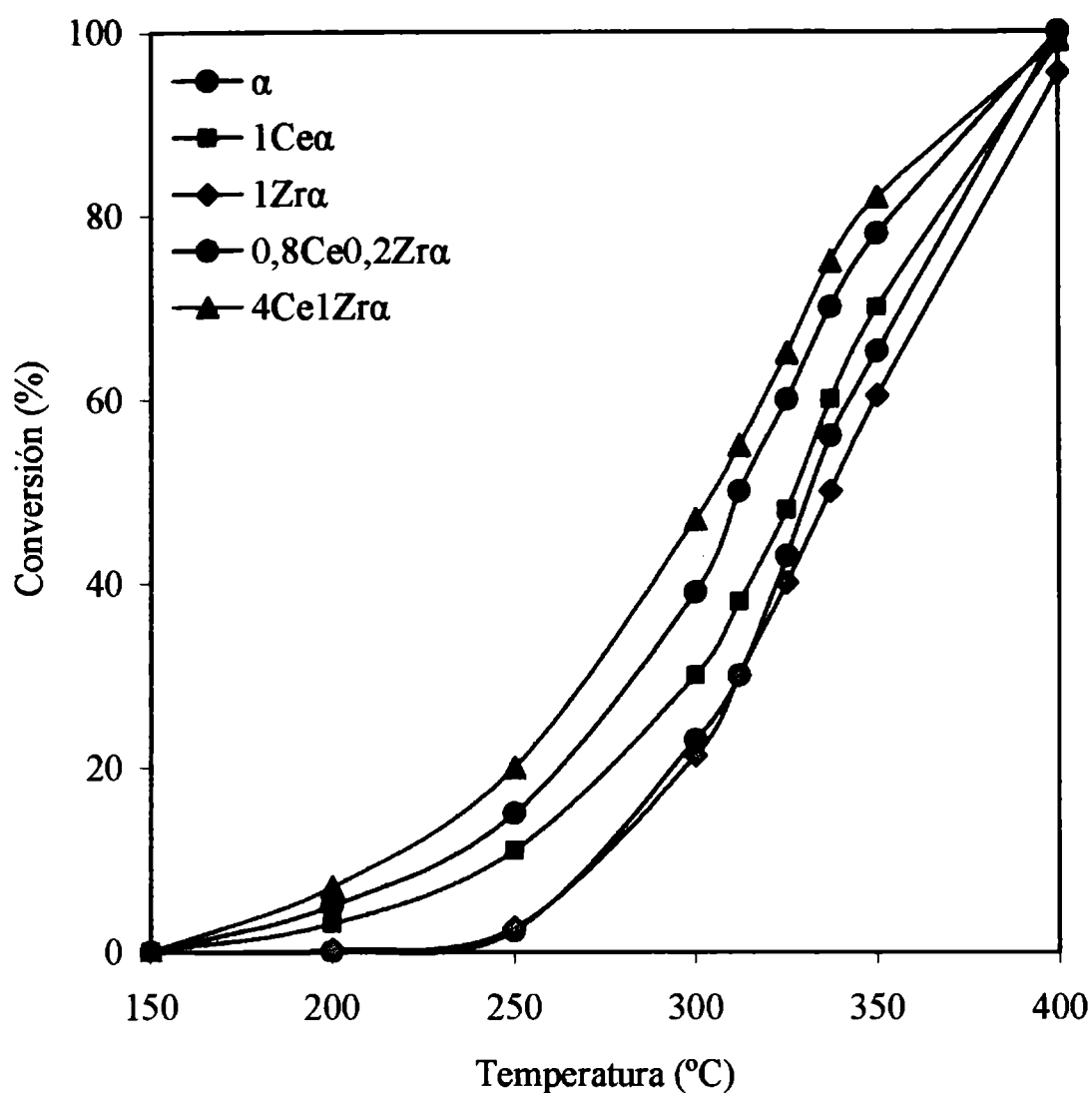


Figura III.6. Conversión de isopropanol (%). Condiciones del ensayo: temperatura: 150 a 400 °C, presión atmosférica, alimentación de 4,5% de IPA en Helio, con un flujo de $40 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$.

Se pudo observar que en todos los soportes modificados hay un aumento en la actividad global debido al aumento de sitios activos superficiales.

Comparando la selectividad a los diferentes productos de reacción, a conversión de isopropanol constante y aproximada a 60%, se establecieron las diferencias que se muestran en la Figura III.7. Se detectó como productos de reacción acetona y propileno, sin producción de di-isopropileter.

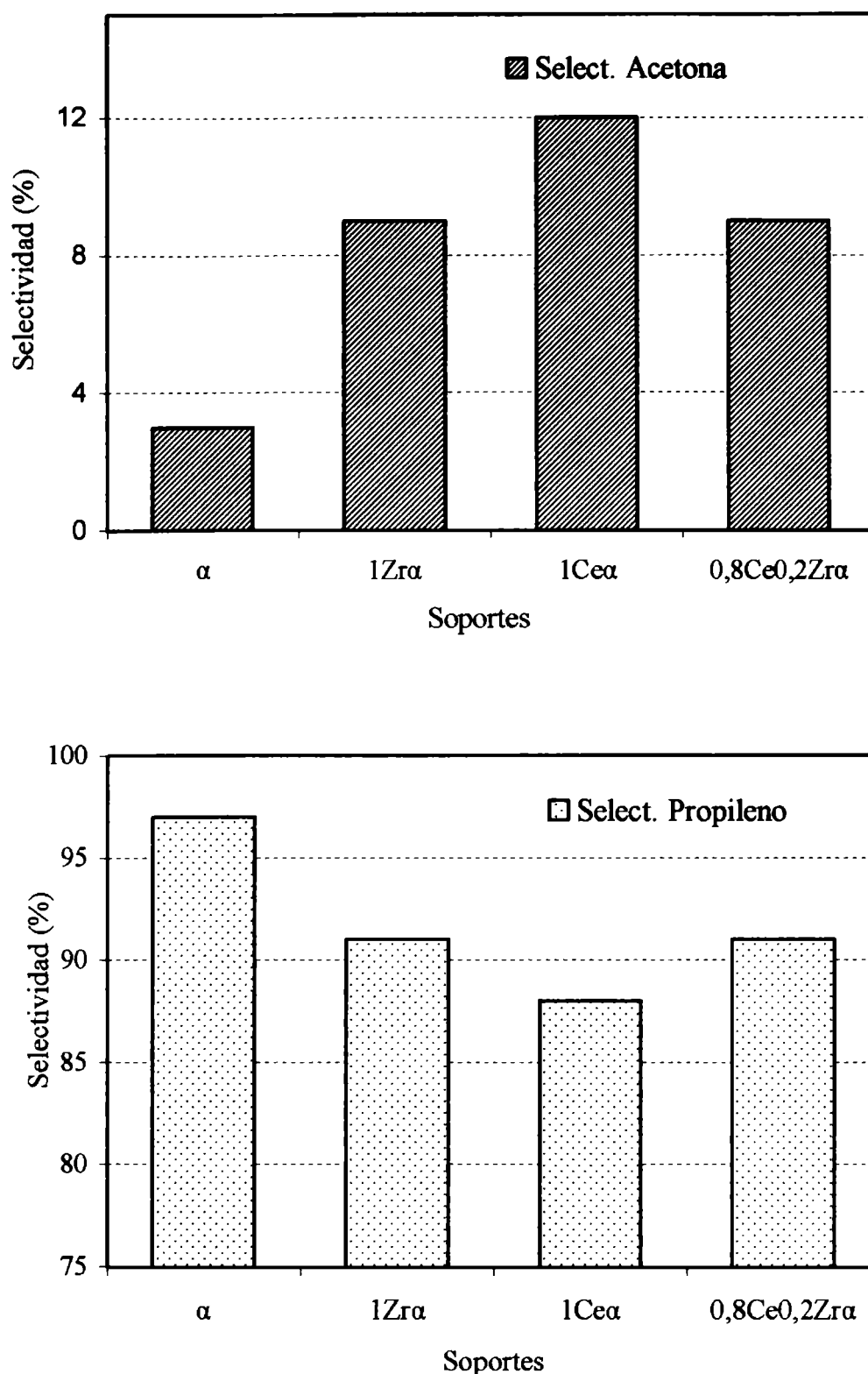


Figura III.7. Selectividades a acetona y propileno medidas a conversión de IPA 60%

Se observa que en los soportes modificados hay mayor selectividad a acetona comparado con el soporte de alúmina puro, lo que indicaría que la reacción de deshidrogenación de isopropanol se ve favorecida probablemente debido a la mayor presencia de sitios básicos fuertes [19,20]. La selectividad a propileno, por el contrario, disminuye en los soportes modificados, indicando que hay menos sitios ácidos fuertes (mecanismo E1) que en la alúmina pura y no hay presentes sitios del tipo base fuerte-acido Lewis débil (mecanismo E1b).

A la luz de estos resultados, si bien esta técnica permite obtener sólo información cualitativa de la naturaleza ácido-base de los soportes analizados, resulta evidente que existen diferencias entre los sistemas estudiados, que se manifestarán durante la preparación del catalizador dada las diferencias de interacción precursor de níquel - soporte.

III.3 Conclusiones parciales de la caracterización de los soportes.

Hasta aquí pudo observarse que los soportes modificados, si bien reducen ligeramente el área superficial del $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, proporcionan mayor número de sitios activos superficiales, principalmente los de naturaleza básicos fuertes.

Con respecto a la estructura de los soportes, se determinó que 5Ce α presenta una fase de ceria formando parches superficiales con estructuras del tipo 2D formadas por CeO₂ cúbico.

El sistema 5Zr α , no se encuentra totalmente disperso sobre la $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, sino que se encontraría como islotes superficiales compuestos principalmente de la fase tetragonal.

Los compositos de Ce y Zr presentan una fuerte interacción entre el cerio y la circonia como consecuencia de la formación de óxidos mixtos. En particular el composito 4Ce1Zr α presenta un óxido mixto de fase cúbica del tipo Ce_xZr_{1-x}O₂, donde x sería próximo a 0,8, formando una solución sólida confirmada por DRS. Estudios previos han determinado que el comportamiento de los óxidos mixtos no es una superposición de los óxidos individuales, sino que sus propiedades son muy diferentes y dependen del contenido de cada óxido [21]. En los compositos de Ce y Zr, el enriquecimiento superficial del óxido mixto, observado por DRX y XPS, con ambos cationes Ce⁺⁴ y Zr⁺⁴ expuestos, forman vacancias en su estructura, las que permiten el transporte y almacenamiento de oxígeno. Esta propiedad de almacenamiento y transporte de oxígeno es conocido como OSC (Oxygen Storage Capacity). Trovarelli y colab., estudiando la OSC en una serie de óxidos mixtos del tipo Ce_xZr_{1-x}O₂ encontraron que la máxima capacidad de almacenamiento de oxígeno se obtiene cuando x tiene un valor cercano a 0.8 [22]. Balducci y colab., por medio de cálculos teóricos estudiaron los defectos en las estructuras de los óxidos mixtos y las propiedades redox de los mismos [23], demostrando que con pequeñas cantidades de circonia, la energía de reducción del par Ce⁺⁴/Ce⁺³ disminuye y la energía de activación para la migración de

oxígeno desde el bulk hacia la superficie es menor, provocando así el aumento en la OSC.

III.4 Caracterización de los catalizadores de Níquel.

Tal como fue indicado en el Capítulo II, los catalizadores fueron preparados por el método de impregnación a humedad incipiente. El contenido metálico es del 2% p/p, determinado por absorción atómica.

III.4.1 Microscopía Electrónica de Transmisión (TEM).

Los histogramas de distribución de tamaños de partícula, obtenidos por TEM, surgen de las fotos tomadas directamente de la pantalla, utilizando la técnica de imagen de campo claro. El diámetro medio de las partículas se obtuvo a partir del segundo momento de la distribución, denominado diámetro volumen-área (d_{va}).

Para estimar el tamaño de partícula promedio, las partículas fueron consideradas esféricas y el diámetro volumen-área fue calculado usando la siguiente expresión

$$d_{va} = \frac{\sum ni \cdot li^3}{\sum ni \cdot li^2}$$

Donde $li = d(\text{TEM})/\text{ac.u.}$; siendo $d(\text{TEM})$ el tamaño de las partículas obtenidos por TEM y ac.u. la arista de la celda unidad (cúbica centrada en las caras) para el metal estudiado (ni representa el número de partículas que tienen un diámetro li).

De acuerdo al modelo propuesto por Brunelle y colab., y considerando que los metales soportados mantienen una estructura cúbica centrada en las caras, es posible empleando datos de microscopía TEM, calcular la dispersión de los catalizadores mediante la siguiente expresión:

$$\text{Dispersión} = \frac{(10n^2 + 2n + 1)}{(4n^3 + 6n^2 + 3n + 1)}$$

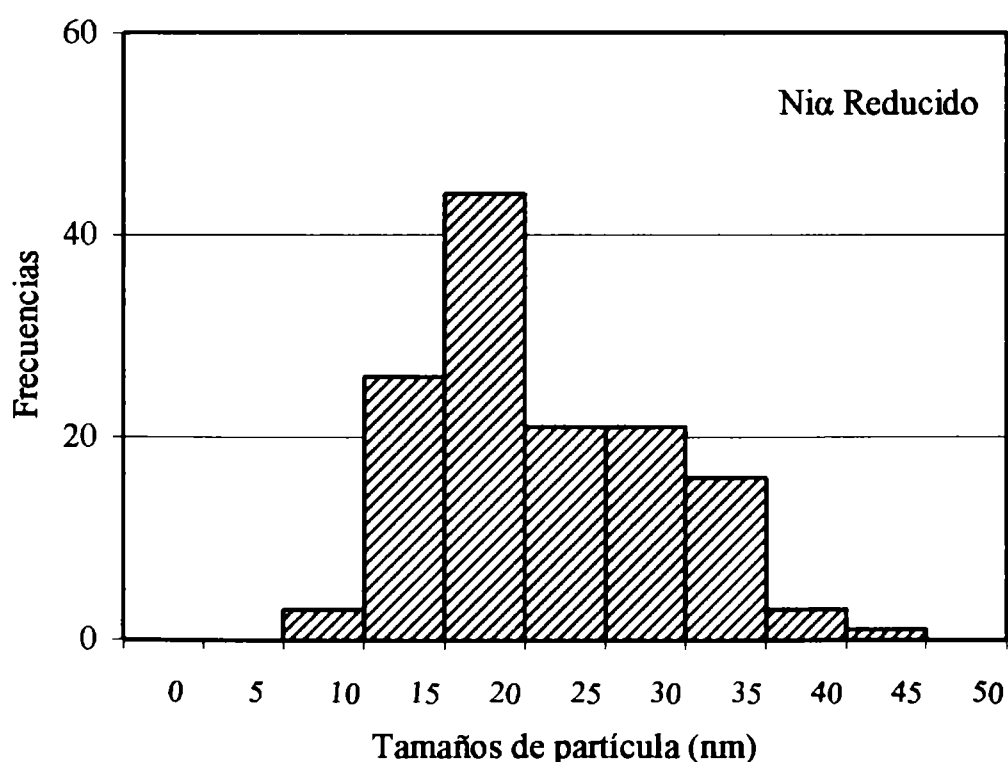
donde $n = \frac{d_{va}}{a}$ siendo a la longitud de la celda unidad del níquel (0.348 nm) [24].

Los resultados obtenidos de la caracterización por TEM, para los catalizadores estudiados se presentan en la Tabla III.7

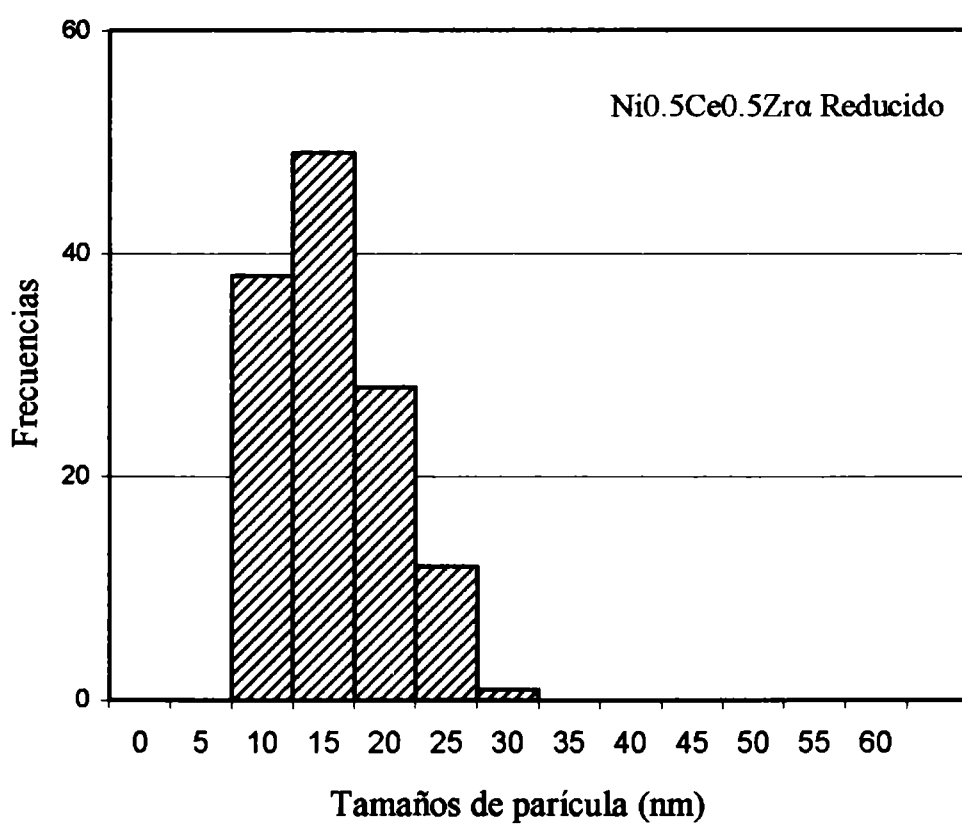
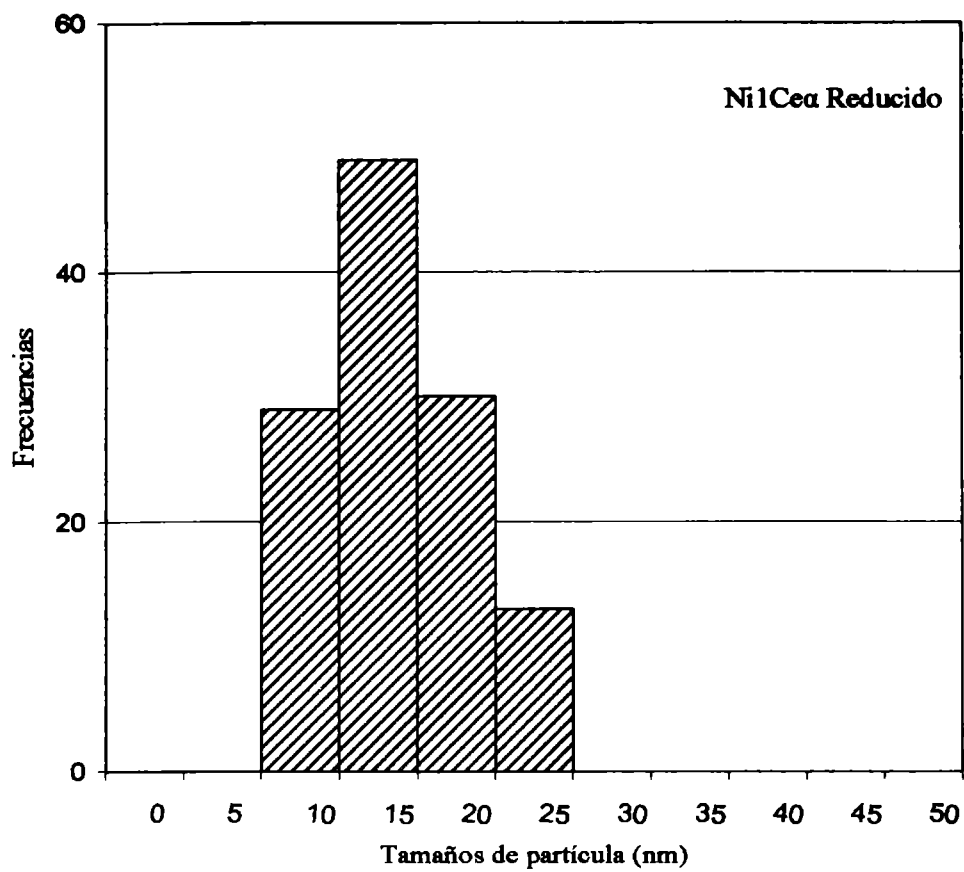
Catalizador	Diám. partícula (nm) d_{va}	Dispersión determinada por la Ec.de Brunelle (%)
Ni α	18	4,7
Ni1Ce α	16	5,3
Ni0.8Ce0.2Zr α	13	6,5
Ni0.5Ce0.5Zr α	16	5,3
Ni0.2Ce0.8Zr α	14	6,0
Ni1Zr α	17	5,0
Ni5Ce α	14	6,0
Ni4Ce1Zr α	12	7,0
Ni2.5Ce2.5Zr α	12	7,0
Ni1Ce4Zr α	14	6,0
Ni5Zr α	16	5,0

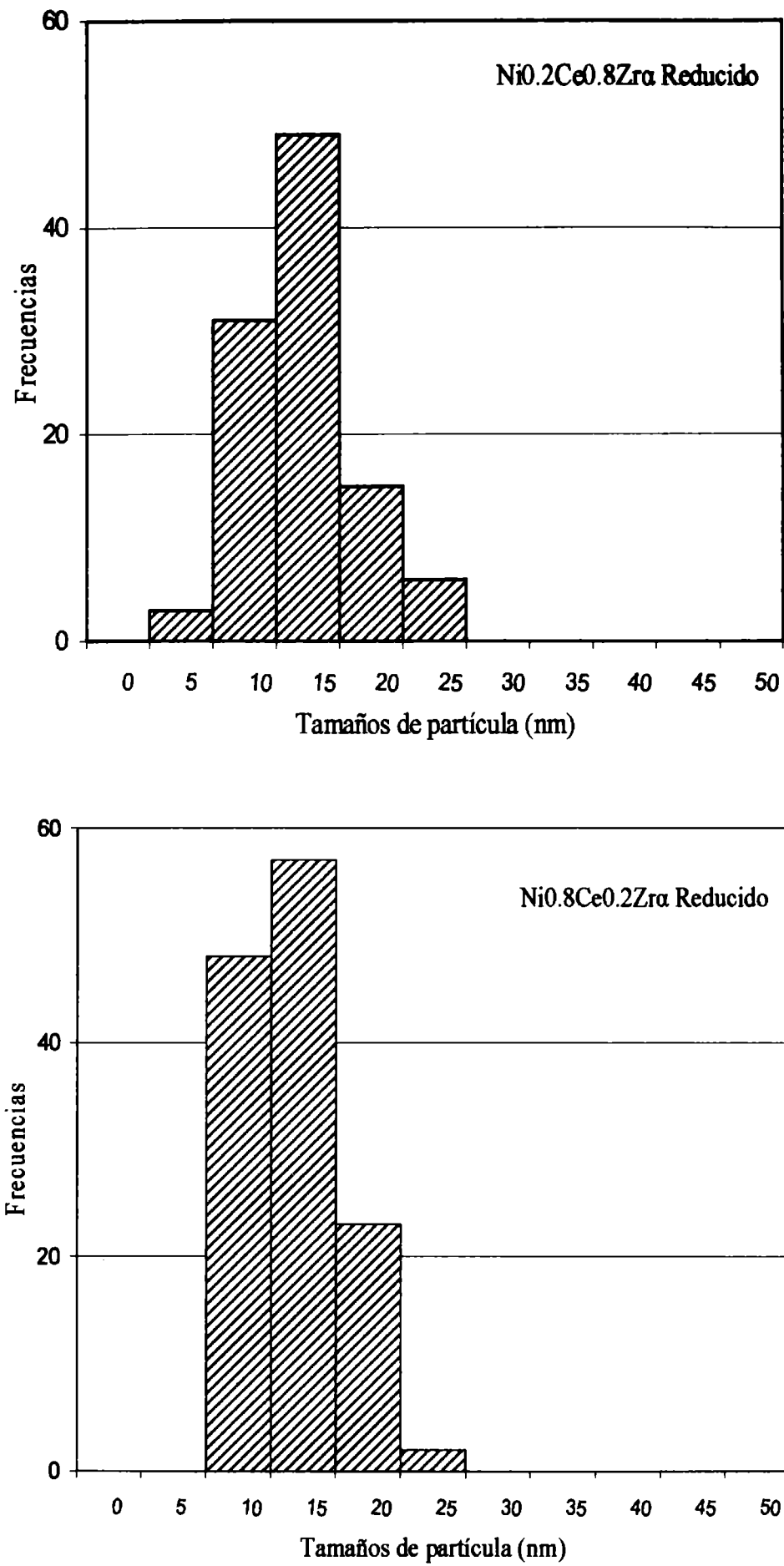
Tabla III.7. Diámetro de partícula obtenido por TEM y dispersión metálica determinada a partir de la ecuación de Brunelle.

Algunos de los resultados de distribución de tamaño de partícula obtenidos a partir de los datos TEM se presentan como histogramas en las Figuras III.8.



Capítulo III. Catalizadores de Ni soportados. Caracterización





Figuras III.8. Distribución de tamaño de partícula determinados por TEM.

Estos histogramas indican una distribución de tamaño de partícula más homogénea para los sistemas catalíticos preparados utilizando los soportes modificados.

En el caso de Ni α la distribución de tamaño de partícula muestra una alta concentración de partículas alrededor de 15-20 nm, las que coexisten con un grupo considerable de partículas cuyos tamaños están comprendidos entre 25-35 nm. Para los demás sistemas estudiados las distribuciones de partículas son similares y centradas en alrededor de 10-15 nm. Resultados similares se obtienen con los catalizadores preparados en soportes modificados con 5% de óxidos.

III.4.2 Determinación del área metálica por quimisorción de hidrógeno.

El método utilizado en este trabajo es el de quimisorción dinámica por el método de pulsos. En este método, se miden los pulsos de gas adsorbido a temperatura ambiente sobre los catalizadores metálicos reducidos. Las medidas se realizan aumentando el número de pulsos hasta alcanzar un plateau (los detalles del procedimiento se encuentran en el Capítulo II). Los resultados de quimisorción de pulsos de H₂ se presentan en la Tabla III.8.

Catalizador	Dispersión por quimisorción de H ₂ (%)	Area Sup. Ni (m ² /g)	Dispersion por TEM s/ec. Brunelle (%)
Ni α	2,3	0,32	4,7
Ni1Ce α	4,1	0,53	5,3
Ni0.8Ce0.2Zr α	5,8	0,79	6,5
Ni0.5Ce0.5Zr α	4,7	0,64	5,3
Ni0.2Ce0.8Zr α	4,9	0,67	6,0
Ni1Zr α	4,6	0,62	5,0
Ni5Ce α	5,6	0,77	6,0
Ni4Ce1Zr α	7,0	0,95	7,0
Ni2.5Ce2.5Zr α	7,2	0,98	7,0
Ni1Ce4Zr α	5,7	0,78	6,0
Ni5Zr α	5,4	0,75	5,0

Tabla III.8. Comparación de los resultados obtenidos por quimisorción de hidrógeno y microscopia TEM.

A partir de estos datos se calcularon los valores de dispersión metálica de todos los sistemas estudiados. Se observa que, aunque estamos frente a sistemas muy poco dispersos, los catalizadores con soportes modificados presentan mayor dispersión de Ni que el sistema de base sobre $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$.

Puede apreciarse que en general los valores de dispersión obtenidos a partir de las medidas TEM son similares a los obtenidos por la quimisorción dinámica de hidrógeno; esto puede asignarse a que el modelo de Brunelle ajusta correctamente para bajas dispersiones de la fase metálica [24].

III.4.3 Reducción a temperatura programada (TPR).

Los ensayos de reducción a temperatura programada (TPR) fueron realizados usando un equipo dinámico convencional, tal como fue descrito en el Capítulo II. La relación H_2/N_2 en la alimentación fue 1/9 y la velocidad de calentamiento de 10°Cmin^{-1} , desde temperatura ambiente hasta 1000°C .

De los numerosos estudios realizados sobre la reducción de sistemas de Ni soportados sobre alúminas, se ha demostrado que pueden presentar tres zonas de reducción: la zona de $T < 450^\circ\text{C}$ es asignada a la presencia de NiO másico o de muy débil interacción con el soporte; la zona de $450 < T < 700^\circ\text{C}$ correspondiente a especies de óxidos mixtos de níquel y aluminio, con estructura en desarrollo tipo espinela superficial, en interacción medianamente fuerte con el soporte; y por último la zona de $T > 700^\circ\text{C}$ asignada a la presencia de la especie NiAl_2O_4 , espinela cristalina que se caracteriza por una muy fuerte interacción del níquel con el soporte [25-28].

En la Figura III.9 se presentan los resultados de la reducción a temperatura programada para los catalizadores en estudio. Para una mejor interpretación se presenta la Tabla III.9 que muestra las temperaturas de los máximos de los picos principales, áreas de los picos de reducción, el consumo de H_2 calculado a partir de la calibración con CuO y la estimación de la reducibilidad de las muestras. El grado de reducción o reducibilidad fue calculado como: $[(\text{cantidad de H}_2 \text{ consumido por TPR})/(\text{cantidad teórica de consumo de H}_2 \text{ para la reducción total}) \times 100]$.

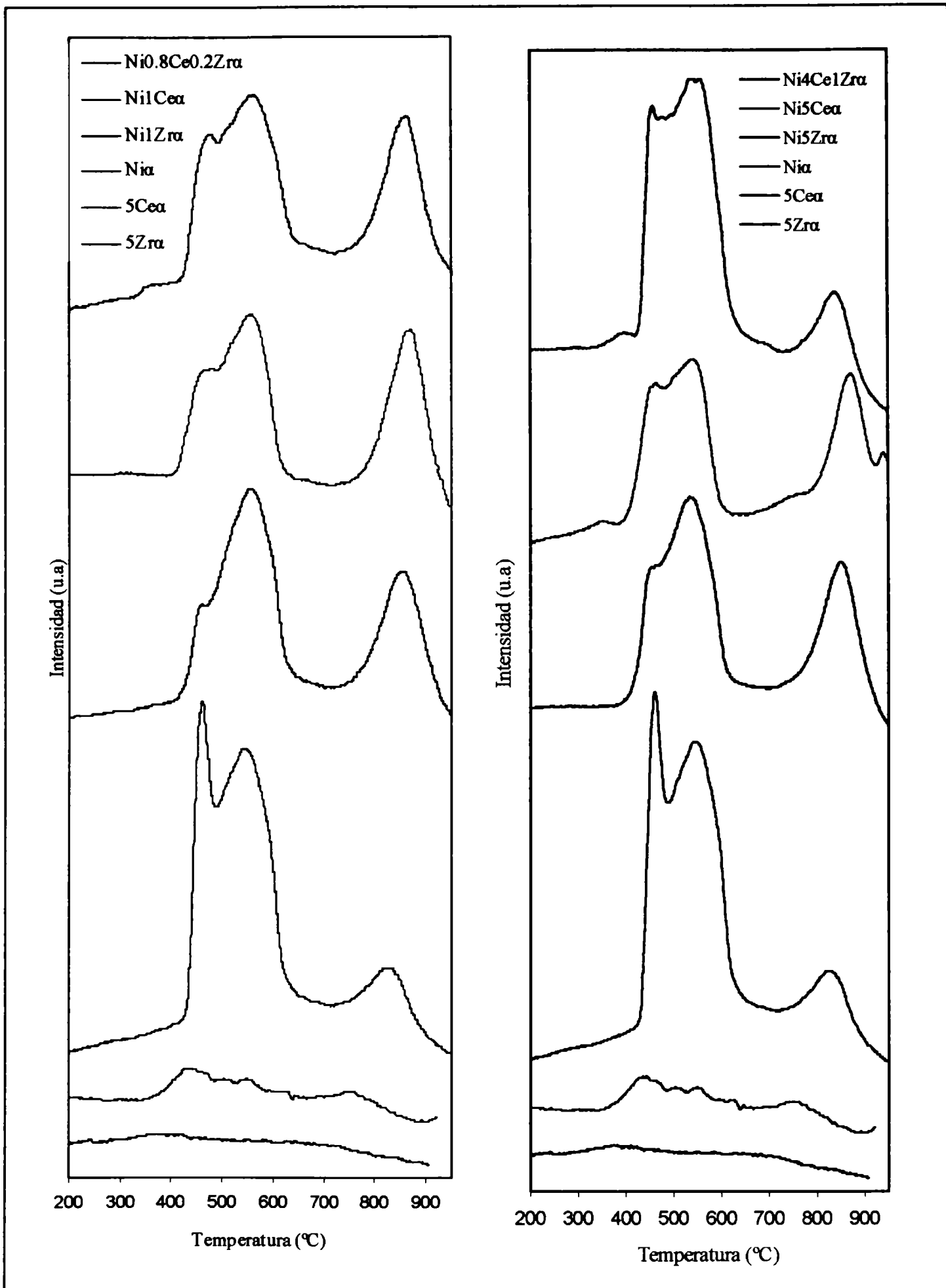


Figura III.9. Perfiles de reducción de los catalizadores por TPR

Catalizador	Temperatura (°C)				Consumo H ₂ (mmol H ₂ g ⁻¹)	Reducibilidad (%)
	370	460	540	870		
	Áreas relativas (%)					
Ni α	0,39	29,5	58,9	11,2	0,27	80
Ni1Ce α	0,58	17,2	43,4	38,8	0,21	61
Ni0.8Ce0.2Zr α	1,00	18,1	48,1	32,7	0,23	67
Ni1Zr α	0	9,20	60,2	30,6	0,22	65
Ni5Ce α	0,95	20,7	38,3	36,5	0,22	63
Ni4Ce1Zr α	0,90	24,3	62,1	12,7	0,25	74
Ni2.5Ce2.5Zr α	0,23	22,1	53,6	24,1	0,19	58
Ni1Ce4Zr α	3,03	15,8	54,2	26,9	0,24	69
Ni5Zr α	0	14,9	55,5	29,6	0,21	62
5Ce α	0	48,3	39,6	12,1	~0	9
5Zr α	0	0	0	0	0	0

Tabla III.9. Resultados obtenidos por TPR

En el catalizador Ni α se observan tres picos principales a 463, 555 y 835 °C, lo que indicaría la presencia de 3 fases, i) NiO másico de muy débil interacción con el soporte, que representa ~30% del total del Ni reducido, ii) óxido mixto de níquel y aluminio de interacción medianamente fuerte con el soporte, especie mayoritaria que representa ~60%, y iii) especie NiAl₂O₄ de interacción muy fuerte con el soporte, que representa ~10% del total de Ni reducido.

En los catalizadores con modificaciones en el soporte por Ce y/o Zr, los perfiles de reducción y la reducibilidad difieren al sistema de base Ni α . Se distingue un cambio en la distribución de los picos con leves corrimientos en las temperaturas mayores. Se observa que disminuyen las áreas de los picos de baja temperatura (< 450°C), lo cual indicaría la menor presencia de NiO másico de débil interacción. Los picos de reducción de mayor temperatura aumentan (450-800°C), indicando la presencia de especies NiO_x de mayor interacción con los óxidos modificadores del soporte (CeO₂, ZrO₂ o Ce_xZr_{1-x}O₂) [29].

Con respecto a la reducción de los óxidos modificadores en el soporte, los diagramas de 5Ce α y 5Zr α muestran que el consumo de H₂ es muy bajo para 5Ce α y despreciable para 5Zr α , por lo que los cambios en los perfiles de reducción no pueden asignarse a la reducción de los soportes. En bibliografía se han informado perfiles de reducción de catalizadores soportados sobre ZrO₂ puro donde no se detectan picos de reducción de la circonia [30].

Hasta aquí, es claro que la mayor interacción del Ni con los soportes modificados se evidencia no sólo por la mayor dispersión de Ni sobre la superficie del soporte (determinada por TEM y quimisorción de H₂), sino además se corresponde con la presencia de especies de NiO_x (Ni⁺²) que reducen a mayores temperaturas y con la disminución de NiO másico o *bulk*.

III.4.4 Espectroscopía de reflectancia difusa (UV-DRS).

La espectroscopía de reflectancia difusa es una técnica adecuada para caracterizar las fases obtenidas en función del tipo de soporte.

La formación de óxidos mixtos de níquel y aluminio, conduce a espinelas en formación o precursores de espinelas. La estructura de una espinela se esquematiza en la Figura III.10, donde los 8 iones A (Ni) son los que ocupan sitios tetraédricos en la red cúbica centrada en las caras y los 16 iones B (Al) ocupan sitios octaédricos.

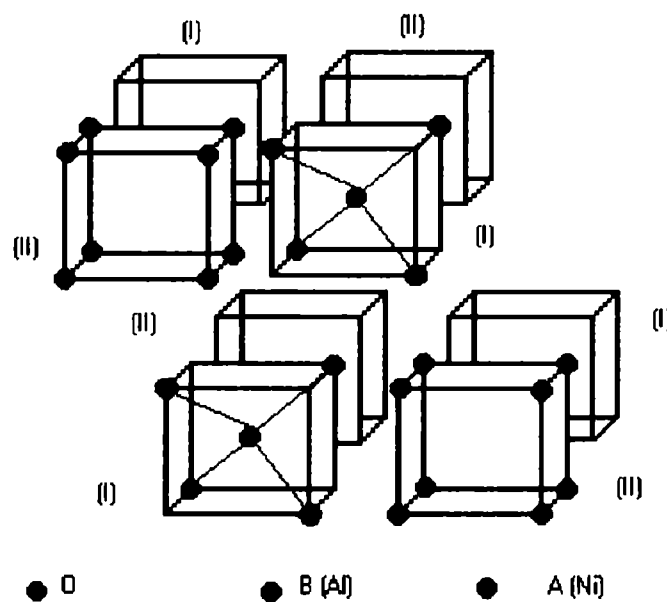


Figura III.10. Esquema de la estructura de espinela.

La estructura espinela puede considerarse formada por 8 octantes con tetraedros AO₄ (I) y cubos B₄O₄ (II) ubicados en forma alternada, tal como lo indica la Figura

III.10. Los oxígenos tienen la misma orientación en los 8 octantes y en conjunto forman una red cúbica centrada en las caras con 32 iones, con iones A (Ni) en coordinación tetraédrica y B (Al) en octaédrica.

Los 4 octantes (I) contienen 4 iones A y los 4 octantes (II) contienen 16 iones B. La celda unidad se completa mediante un cubo circundante, centrado en las caras, de iones A ($A_8B_{16}O_{32}$), tal como se muestra en la Figura III.11.

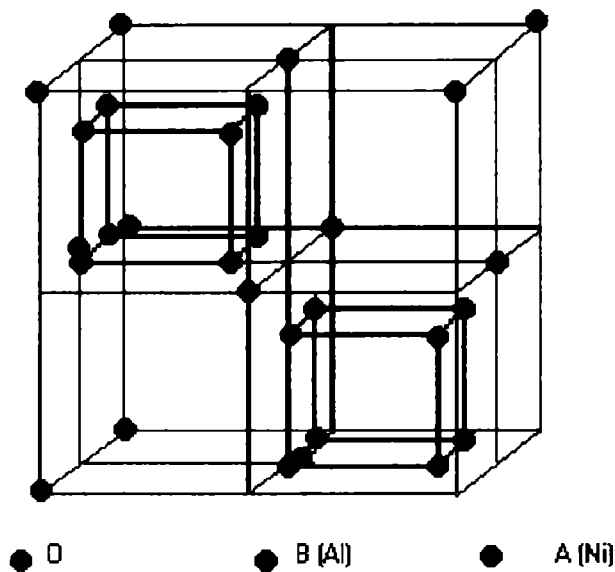


Figura III.11. Esquema de la celda unidad completa.

Las espinelas de Ni siempre se encuentran parcialmente invertidas, lo cual significa que no toda la estructura corresponde precisamente a la anteriormente descrita, en la que los cationes A (Ni) están en posiciones tetraédricas y los cationes B (Al) en posiciones octaédricas. Es posible la existencia de espinelas invertidas, en donde algunos de los cationes B (Al) ocupan posiciones tetraédricas. El grado de desorden o inversión, queda representado por la fracción de cationes B (Al) en posiciones tetraédricas.

Finalmente, la estructura que adopte una espinela depende de factores tales como el tamaño y carga de los iones, parámetro de distorsión y constante de Madelung de la red y la influencia de los efectos de estabilización del campo cristalino [31]. Pequeñas variaciones de estos factores pueden ser suficientes para modificar la energía reticular del sistema, favoreciendo una estructura frente a la otra. Si se considera la energía reticular de la espinela normal, esta configuración es más estable que la inversa (25 Kcal mol^{-1}). Pero la energía de estabilización del campo cristalino del ion Ni^{+2} en coordinación octaédrica es más elevada (21 Kcal mol^{-1}) que en un campo cristalino tetraédrico, compensando el balance energético, haciendo prácticamente iguales las

energías de las formas normal e invertida. El resultado es que una espinela de Ni, no es ni una estructura normal, ni totalmente invertida, sino que existen diferentes posiciones posibles de los cationes.

En la Figura III.12 se muestran los espectros de reflectancia difusa (uv-visible) para muestras de NiO másico (sin interacción con el soporte) y NiAl₂O₄ másico, obtenidos para muestras preparadas en el CINDECA y utilizadas como patrón.

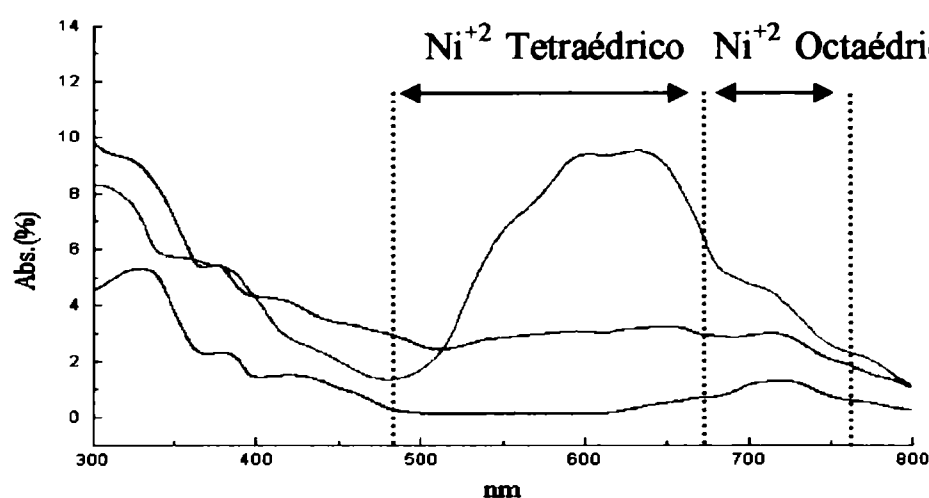


Figura III.12. Espectros de DRS de muestras patrones: (—) NiAl₂O₄ (---) NiO (—) Mezcla mecánica 1:1 de NiO y Al₂O₄.

El espectro del NiO muestra bandas a 350, 380, 440, 460 y 720 nm, en coincidencia con los espectros obtenidos en bibliografía [32]. El espectro del NiAl₂O₄ presenta las bandas típicas a 550, 600 y 640 del triplete característico de iones Ni en simetría tetraédrica y la banda menos pronunciada a 720 nm. Esta banda a 720 nm, que coincide con la observada en esta posición para el NiO másico, es asignada a iones Ni en simetría octaédrica, lo que se debe a la distorsión o inversión mencionada.

Generalmente estas espinelas de Ni se encuentran parcialmente invertidas, lo que significa que no todos los cationes de Ni están en posiciones tetraédricas y no todos los cationes Al en posiciones octaédricas. El grado de inversión o desorden puede representarse por la fracción de cationes Al en posiciones tetraédricas [25,33]. La caracterización por UV-DRS permite estimar la relación de iones Ni⁺² en coordinación tetraédrica y octaédrica presente en cada catalizador de Ni, sabiendo que los iones Ni⁺² en simetría octaédrica presentan las bandas a 350, 440, 460 y 720 nm; mientras que los iones Ni⁺² en simetría tetraédrica presenta el triplete característico a 550, 600 y 640 nm, con una banda menos pronunciada a 720 nm [34,35].

En la Figura III.13, se presentan los resultados obtenidos para algunos de los catalizadores estudiados, en estado calcinado sin pre-reducción. Se observa claramente que las muestras Ni α y Ni5Ce α , presentan las tres bandas características de la simetría tetraédrica 550, 600 y 640 nm y la banda correspondiente a 720 nm asignada a la simetría octaédrica. En el caso del catalizador Ni α , dado los resultados obtenidos por las técnicas precedentes, la simetría octaédrica se debe a la presencia de NiO. Por la misma razón, es posible que en Ni5Ce α la simetría octaédrica se deba al grado de inversión de la espinela superficial. En la muestra Ni4Ce1Zr α el espectro muestra una menor contribución de átomos de Ni⁺² en coordinación tetraédrica. Teniendo en cuenta que los átomos de níquel en posición tetraédrica son menos accesibles a la reducción [36], estos resultados de DRS son consistentes con los de TPR, que indicaron mayor grado de reducibilidad para la muestra Ni4Ce1Zr α .

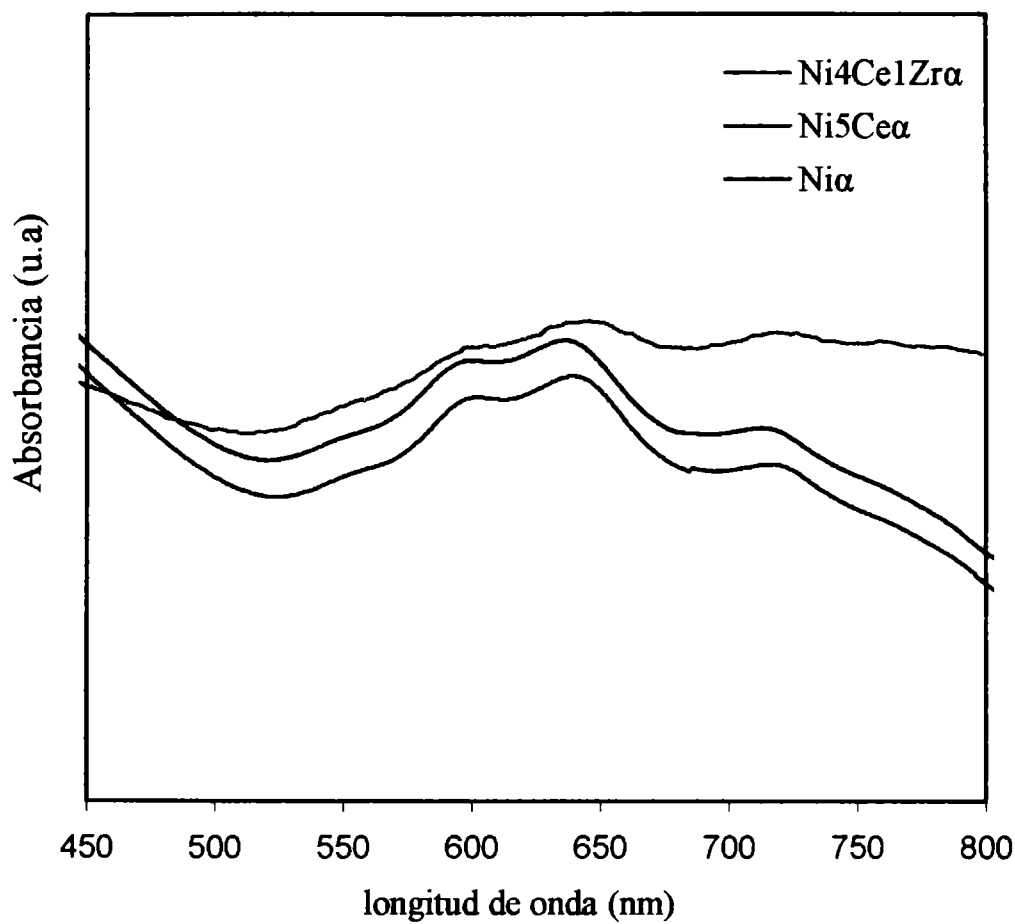


Figura III.13. Diagramas obtenidos por DRS-UV visible

III.4.5 Espectroscopia fotoelectrónica de rayos X (XPS).

Los detalles de las consideraciones de este análisis, fórmulas y nomenclatura empleada, ya se ha detallado en la sección III.2.3.

En primer lugar, en la Tabla III.10 se presentan los resultados XPS obtenidos para los catalizadores Ni α , Ni5Ce α , Ni5Zr α y Ni4Ce1Zr α calcinados. Analizando los valores de las energías de enlace (BE) obtenidas por XPS, podemos concluir que los estados de oxidación de las especies presentes son: Ni⁺², Ce⁺⁴ y Zr⁺⁴.

Catalizador	O 1s (eV)	Ni 2p _{3/2} (eV)	Ce 3d _{5/2} (eV)	Zr 3d _{5/2} (eV)	Al 2p (eV)
Ni α	531.4	856.5	-----	-----	74.5
Ni5Zr α	531.1	856.1	-----	182.0	74.3
Ni5Ce α	531.1	856.3	883.1 888.1 898.8	-----	74.4
Ni4Ce1Zr α	530.8	856.0	882.8 887.9 895.4	182.0	74.2

Tabla III.10. Energías de enlace (BE) del O 1s, Ni 2p_{3/2}, Ce 3d_{5/2}, Zr 3d_{5/2} y Al 2p correspondiente a los catalizadores Ni α , Ni5Ce α , Ni5 Zr α y Ni4Ce1Zr α calcinados.

Las composiciones superficiales calculadas a partir de los resultados XPS (Tabla III.11), revelan un enriquecimiento o aglomeración superficial de Ni, lo cual es consistente con sistemas de baja dispersión metálica.

El catalizador Ni4Ce1Zr α presenta una relación de intensidades (nNi/nCe) y (nNi/nZr) muy similar a la relación *bulk*, lo cual podría indicar la incorporación del Ni en el óxido Ce_xZr_{1-x}O₂ del soporte [29].

Capítulo III. Catalizadores de Ni soportados. Caracterización

Catalizador		(nNi/nCe)	(nNi/nZr)	(nNi/nAl)	(nCe/nZr)	(nCe/nAl)	(nZr/nAl)
Ni α	bulk	-----	-----	0.018	-----	-----	-----
	(ec.a) ^σ	-----	-----	0.097	-----	-----	-----
	(ec.b) ^S	-----	-----	0.175	-----	-----	-----
Ni5Zr α	bulk	-----	0.84	0.018	-----	-----	0.022
	(ec.a) ^σ	-----	1.12	0.086	-----	-----	0.079
	(ec.b) ^S	-----	1.65	0.103	-----	-----	0.065
Ni5Ce α	bulk	1.17	-----	0.018	-----	0.015	-----
	(ec.a) ^σ	0.95	-----	0.076	-----	0.080	-----
	(ec.b) ^S	0.91	-----	0.091	-----	0.100	-----
Ni4Ce1Zr α	bulk	1.46	4.19	0.018	2.86	0.012	0.004
	(ec.a) ^σ	1.30	3.33	0.105	2.58	0.081	0.031
	(ec.b) ^S	1.24	4.90	0.127	3.57	0.103	0.026

Tabla III.11. Relación de composiciones superficiales correspondiente a los catalizadores Ni α , Ni5Ce α , Ni5Zr α y Ni4Ce1Zr α calcinados.

En las Tablas III.12 y III.13 y Figuras III.14 a III 17, se presentan los resultados obtenidos en los análisis de XPS de los mismos catalizadores reducidos *in-situ*. Para este ensayo se procedió primero a una pre-reducción *ex-situ* a 700 °C y posteriormente las muestras *in-situ* fueron analizadas en flujo de hidrógeno a 400°C.

Catalizador		(nNi/nCe)	(nNi/nZr)	(nNi/nAl)	(nCe/nZr)	(nCe/nAl)	(nZr/nAl)
Ni α	bulk	-----	-----	0.018	-----	-----	-----
	(ec.a) ^σ	-----	-----	0.070	-----	-----	-----
	(ec.b) ^S	-----	-----	0.120	-----	-----	-----
Ni5Zr α	bulk	-----	0.840	0.018	-----	-----	0.022
	(ec.a) ^σ	-----	0.826	0.043	-----	-----	0.060
	(ec.b) ^S	-----	1.210	0.075	-----	-----	0.060
Ni5Ce α	bulk	1.17	-----	0.018	-----	0.015	-----
	(ec.a) ^σ	0.80	-----	0.055	-----	0.071	-----
	(ec.b) ^S	0.73	-----	0.090	-----	0.110	-----
Ni4Ce1Zr α	bulk	1.46	4.19	0.018	2.86	0.012	0.004
	(ec.a) ^σ	0.90	3.26	0.075	3.60	0.082	0.022
	(ec.b) ^S	0.90	4.80	0.130	5.50	0.140	0.026

Tabla III.12. Relación de composiciones superficiales correspondientes a los catalizadores Ni α , Ni5Ce α , Ni5Zr α y Ni4Ce1Zr α reducidos.

Capítulo III. Catalizadores de Ni soportados. Caracterización

Catalizador	O 1s (eV)	Ni 2p _{3/2} (eV)	Ce 3d _{5/2} (eV)	Zr 3d _{5/2} (eV)	Al 2p (eV)
Ni α	531.4	853.3 (55%) 856.9 (45%)	-----	-----	74.5
Ni5Zr α	531.3	853.2 (48%) 856.6 (52%)	-----	182.2	74.5
Ni5Ce α	531.3	853.2 (50%) 856.7 (50%)	883.2 885.9	-----	74.4
Ni4Ce1Zr α	531.8	853.3 (75%) 856.8 (25%)	883.0 885.7	182.0	74.2

Tabla III.13. Energías de enlace (BE) del O 1s, Ni 2p_{3/2}, Ce 3d_{5/2}, Zr 3d_{5/2} y Al 2p correspondientes a los catalizadores Ni α , Ni5Ce α , Ni5 Zr α y Ni4Ce1Zr α reducidos.

En la región de Ni2p, la deconvolución de los picos permitió determinar la contribución de las especies Ni⁰ a 853.2 ± 0.2 eV y Ni⁺² a 856.7 ± 0.2.

Comparando los catalizadores Ni α y Ni5Zr α , tal como se esperaba, el estado de oxidación de ZrO₂ no fue modificado por el tratamiento de reducción. La contribución de Ni⁰ es aproximadamente el 50% de la intensidad total para ambos catalizadores (Tabla III.13, Figuras III 14 y III 15).

En estas muestras, Ni α y Ni5Zr α , también se observa una disminución de las intensidades (nNi/nAl) y (nNi/nZr) en estado reducido (Tabla III.12) frente a las intensidades en estado oxidado (Tabla III.11), indicando la aglomeración de las especies de Ni debido al tratamiento de reducción.

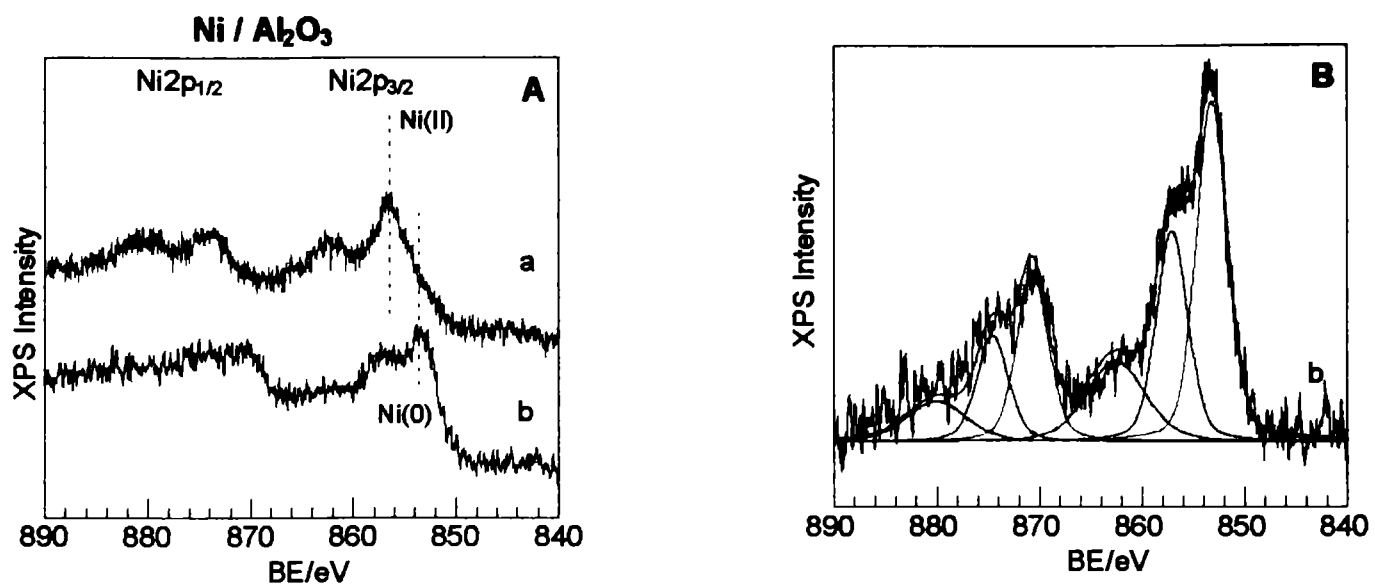


Figura III.14. Región Ni2p para Ni α : A: espectro (a) obtenido con muestra pre-reducida ex situ y expuesta al aire, curva b, obtenido en flujo de hidrógeno; B: deconvolución de los picos del espectro (b).

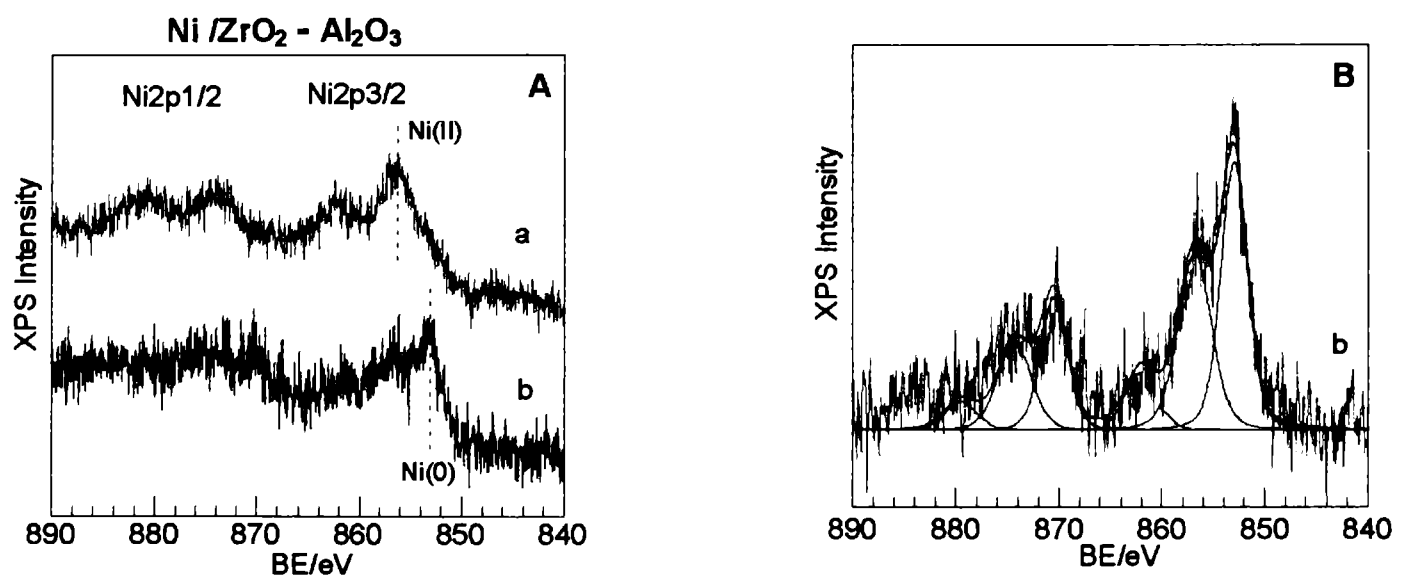


Figura III.15. Región Ni2p para Ni5Zr α : A: espectro (a) obtenido con muestra pre-reducida ex situ y expuesta al aire, curva b, obtenido en flujo de hidrógeno; B: deconvolución de los picos del espectro (b).

Los espectros de los catalizadores Ni5Ce α y Ni4Ce1Zr α correspondientes a la región Ce3d y Ni2p se muestran en las Figuras III.16 y III.17 respectivamente. Debido a la complejidad de la región Ce3d y al solapamiento parcial con la región Ni2p, resulta difícil determinar la contribución de la especie Ce⁺³. La región Ce3d está compuesta por

dos grupos de picos principales correspondientes a $3d_{5/2}$ y $3d_{3/2}$ con sus picos satélites. La asimetría de estos picos se atribuye a la coexistencia de iones Ce^{+3} y Ce^{+4} . La contribución de Ce^{+3} correspondería a las señales de 885 y 904 eV.

Comparando los espectros obtenidos antes y después del tratamiento en flujo de H_2 , curvas (a) y (b) de las Figuras III.16 y III.17, se observó la reducción del Ce por el aumento de la señal a 885 eV, y la reducción del Ni por la aparición de Ni^0 a 853 eV.

En las muestras Ni_5Ce_α y $Ni_4Ce_1Zr_\alpha$ se observa la disminución de las intensidades (nNi/nCe) en estado reducido (Tabla III.12) frente a las intensidades en estado oxidado (Tabla III.11), indicando nuevamente la aglomeración de las especies de Ni debido al tratamiento de reducción.

Analizando la región de $Ni2p$ para el compuesto $Ni_4Ce_1Zr_\alpha$ se observa que la contribución de Ni^0 representa el 75% de la intensidad total, frente al 50% obtenido para el resto de los catalizadores (Tabla III.13).

En resumen, estos resultados junto a los de TPR y DRS, indican que el compuesto $Ni_4Ce_1Zr_\alpha$ presenta átomos de Ni^{+2} superficiales que resultan de mayor reducibilidad e interacción con el óxido superficial del tipo $Ce_xZr_{1-x}O_2$ presente en el soporte.

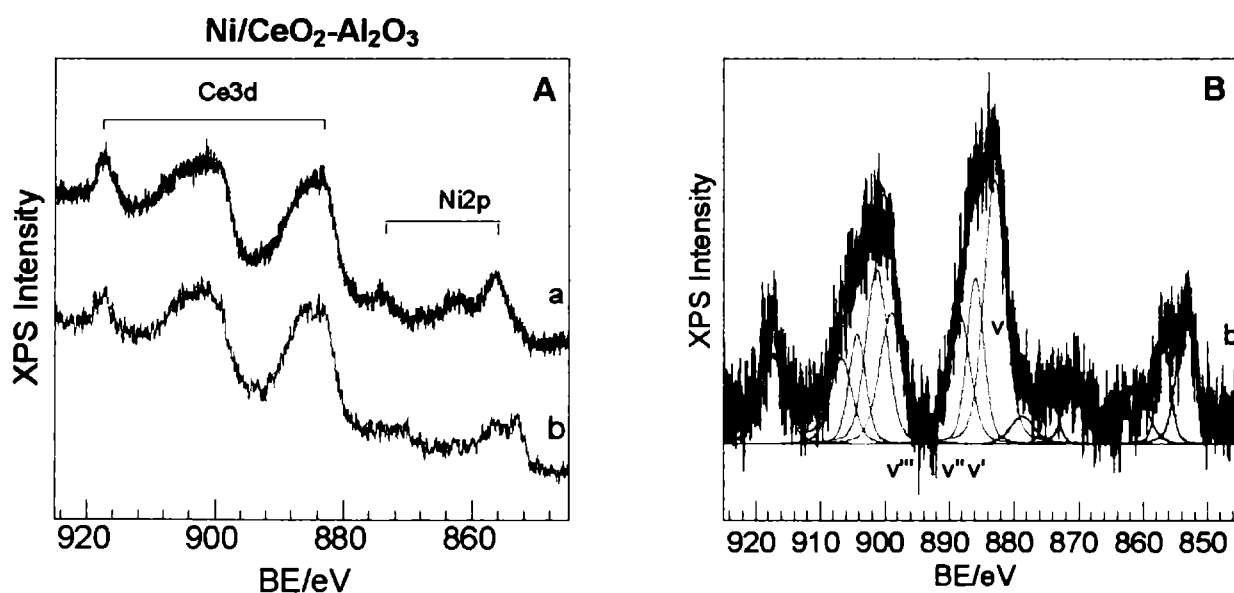


Figura III.16. Región $Ni2p$ y $Ce3d$ para Ni_5Ce_α : A: espectro (a) obtenido con muestra pre-reducida ex situ y expuesta al aire, curva (b), obtenido en flujo de hidrógeno; B: deconvolución de los picos del espectro (b).

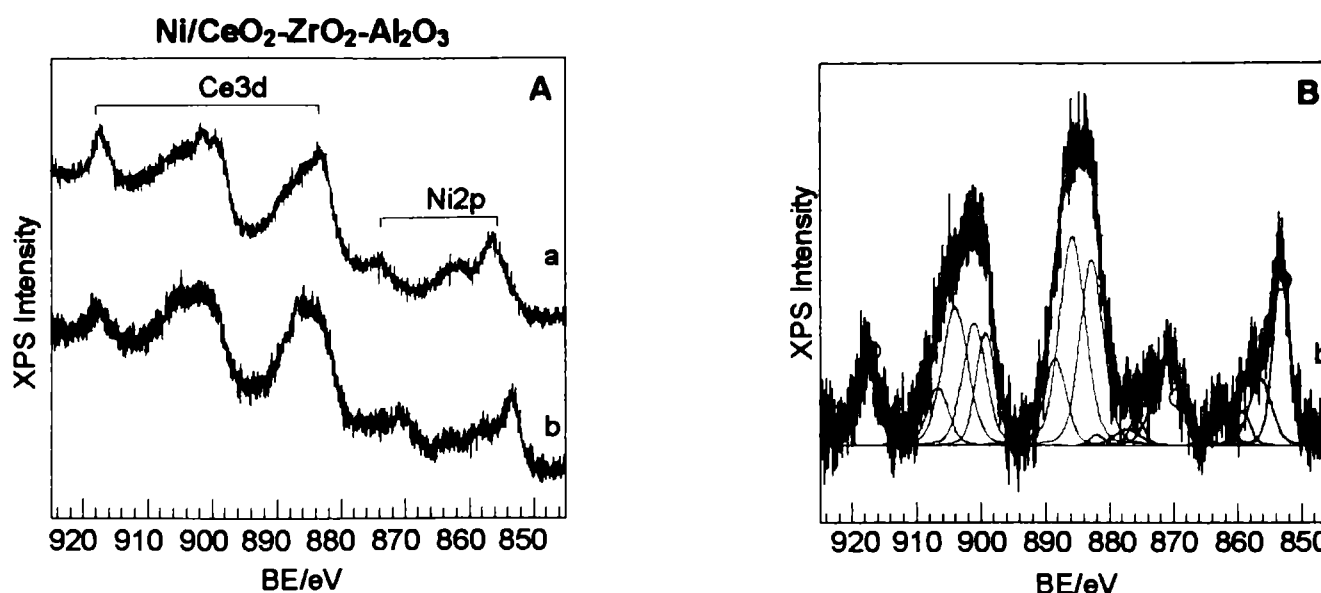


Figura III.17. Región Ni2p y Ce3d para Ni₄Ce₁Zr_α: A: espectro (a) obtenido con muestra pre-reducida ex situ y expuesta al aire, curva b, obtenido en flujo de hidrógeno; B: deconvolución de los picos del espectro (b).

III.5 Conclusiones parciales de la caracterización de los catalizadores.

Se caracterizaron soportes de α -Al₂O₃, base de este trabajo, modificados por el agregado de óxidos de cerio y circonia. Se observaron cambios en las propiedades texturales y estructurales de los soportes modificados respecto a la α -Al₂O₃, tal como fue indicado en la sección III.3.

La modificación de los soportes por óxidos, proporciona mayor número de sitios activos superficiales, principalmente los de naturaleza básicos fuertes. Dado que la interacción metal-soporte es fuertemente dependiente del soporte utilizado y aumenta según lo hace el número de sitios activos superficiales, es de esperar desde la etapa de preparación se logre una mayor interacción con el precursor de níquel, que se mantiene luego de la etapa de activación de los sistemas catalíticos.

El catalizador de base Ni α presenta NiO másico de muy baja interacción con el soporte α -Al₂O₃. Los resultados TPR muestran claramente que en los catalizadores modificados crece la presencia de especies de NiO_x de mayor interacción con los óxidos modificadores CeO₂, ZrO₂ y Ce_xZr_{1-x}O₂.

Si bien los catalizadores estudiados son de baja dispersión metálica, se determinó por TEM y por quimisorción de H₂, que en los sistemas modificados mejora la dispersión y homogeneidad en la distribución de tamaños de partícula.

Capítulo III. Catalizadores de Ni soportados. Caracterización

En la muestra Ni₄Ce₁Zr_α los resultados obtenidos por DRS evidenciaron una menor contribución de átomos de Ni⁺² en coordinación tetraédrica, en concordancia con la mayor reducibilidad determinada por TPR y XPS.

En conclusión, las mayores diferencias observadas corresponden al compuesto Ni₄Ce₁Zr_α, que comparado con el resto de los catalizadores, presenta átomos de Ni⁺² superficiales que resultan de mayor reducibilidad e interacción con el óxido superficial del tipo Ce_xZr_{1-x}O₂ presente en el soporte, lo que probablemente afectará las propiedades catalíticas del sistema.

En los capítulos siguientes se pondrá énfasis en tratar de correlacionar la actividad catalítica y la estabilidad frente a mecanismos de sinterizado y deposición de carbono, en función de las características en los soportes y catalizadores determinadas en este capítulo.

CAPÍTULO IV

IV.1 Introducción

En este capítulo se presentan y discuten los resultados de los ensayos catalíticos. Los catalizadores de Ni estudiados (2% p/p) están soportados sobre α -Al₂O₃ como sistema de referencia y una serie de soportes de α -Al₂O₃ modificada por el agregado de óxidos (1 y 5 % p/p) de Ce, Zr, y compositos de Ce+Zr de diferentes relaciones de Ce/Zr (0,25:1; 1:1; 4:1).

Las condiciones de los ensayos experimentales, seleccionadas a partir de los ensayos exploratorios, se han presentado en el Capítulo II.

Los test catalíticos comprenden las reacciones de reformado con vapor (SR), oxidación parcial (POM), reformado seco con CO₂ (DR) y reformado mixto (con H₂O+O₂) (MR). Para todas las reacciones mencionadas se determina niveles de conversión y distribución de productos para el rango de temperaturas de 450 a 700°C.

Este análisis del comportamiento catalítico para las diferentes reacciones de reformado, resulta de marcado interés, no sólo en reacciones que optimizan el uso de recursos energéticos y la protección del medio ambiente (por ejemplo POM y MR), sino también en el caso de los procesos tradicionales (como SR) considerados como de referencia. Estos resultados resultan de importancia, ya sea por el interés intrínseco de evaluar los catalizadores preparados frente a la reactividad que ofrecen los distintos agentes reformantes (H₂O, O₂, CO₂), como por su contribución en la comprensión de los mecanismos puestos en juego en las diferentes reacciones.

La estabilidad, propiedad catalítica que resulta crítica en los sistemas basados en Ni, ha sido considerada con especial énfasis en este trabajo de tesis, por lo que se analiza con profundidad en el próximo capítulo.

IV.2 Reacciones de reformación y test catalíticos.

Tal como se mencionó en el Capítulo I, la obtención de gas de síntesis a partir de gas natural puede llevarse a cabo vía diferentes procesos: vaporeformación, reformación con dióxido de carbono, oxidación parcial de metano y reformaciones mixtas o autotérmicas. Mientras las reacciones de vaporeformación y reformación con CO₂ son fuertemente endotérmicas, requiriendo un alto consumo de energía (horno de combustión), la oxidación parcial es una reacción exotérmica y de mayor eficiencia energética, permitiendo la eliminación de hornos que generan gases contaminantes

(NO_x, CO, SO_x y CO₂). Sin embargo, la reacción POM presenta serios inconvenientes desde el punto de vista tecnológico como la naturaleza explosiva de la mezcla reaccionante y la exotermicidad de la reacción que puede provocar el desarrollo de puntos calientes en el lecho catalítico (“hot spots”) [1-4].

El reformado con CO₂ resulta interesante de estudiar, debido al consumo de ambos reactivos, CO₂ y CH₄, críticos en el efecto invernadero, y sobre todo si se tiene en cuenta los yacimientos de nuestro país en los que ambos reactivos se extraen conjuntamente. Por último, la reformación mixta (H₂O y O₂) aparece como una alternativa tecnológica, que permitiría el control de temperatura, evitando mezclas explosivas y con posibilidad de variar las relaciones de H₂/CO entre 1 y 2 según la composición con que se alimenta la reacción.

Los sistemas catalíticos estudiados y su respectiva denominación se resumen en la Tabla IV.1.

Catalizador (2%Ni)	CeO ₂ (%)	ZrO ₂ (%)	Denominación
Ni/α-Al ₂ O ₃	0	0	Niα
Ni/1CeO ₂ /α-Al ₂ O ₃	1	0	Ni1Ceα
Ni/0,8CeO ₂ /0,2 ZrO ₂ /α-Al ₂ O ₃	0,8	0,2	Ni0,8Ce0,2Zrα
Ni/0,5CeO ₂ /0,5 ZrO ₂ /α-Al ₂ O ₃	0,5	0,5	Ni0,5Ce0,5Zrα
Ni/0,2CeO ₂ /0,8 ZrO ₂ /α-Al ₂ O ₃	0,2	0,8	Ni0,2Ce0,8Zrα
Ni/1ZrO ₂ /α-Al ₂ O ₃	0	1	Ni1Zrα
Ni/5CeO ₂ /α-Al ₂ O ₃	5	0	Ni5Ceα
Ni/4CeO ₂ /1ZrO ₂ /α-Al ₂ O ₃	4	1	Ni4Ce1Zrα
Ni/2.5CeO ₂ /2.5ZrO ₂ /α-Al ₂ O ₃	2.5	2.5	Ni2.5Ce2.5Zrα
Ni/1CeO ₂ /4ZrO ₂ /α-Al ₂ O ₃	1	4	Ni1Ce4Zrα
Ni/5ZrO ₂ /α-Al ₂ O ₃	0	5	Ni5Zrα

Tabla IV.1 Catalizadores preparados, composición y denominación.

Todos los test catalíticos se inician con la reducción de las muestras en flujo de hidrógeno puro (30 cm³/min) desde temperatura ambiente hasta 700°C, con una velocidad de calentamiento de 10°C/min y se mantiene a 700°C durante una hora. Luego se hace circular una corriente de inerte Ar y finalmente se permite el ingreso de la mezcla de reacción.

A continuación se detallan las condiciones de operación para los test de actividad:

Se trabaja a presión atmosférica, en el rango de temperaturas desde 450 a 700°C, con caudales de alimentación en el rango de 100 a 150 cm³/min, masa de catalizador: 0,010-0,025 g, dilución gaseosa mínima: 70% molar con N₂, dilución en el lecho catalítico: relación inerte/catalizador = 8/1.

Para todas las reacciones se mantuvo aproximadamente la misma presión parcial de CH₄ (pCH₄ ≈ 0,13 atm) y las restantes composiciones de la alimentación de manera de mantener aproximadamente la relación atómica C:O ~ 1.

De este modo, las relaciones molares de las distintas alimentaciones quedaron definidas:

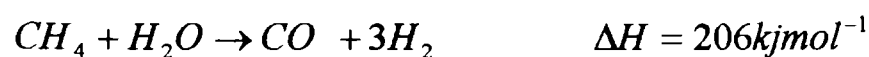
SR	N ₂ /CH ₄ /H ₂ O = 10/2/2
POM	N ₂ /CH ₄ /O ₂ = 10/2/1
DR	N ₂ /CH ₄ /CO ₂ = 14/2/2
MR	N ₂ /CH ₄ /O ₂ /H ₂ O = 10/2/1/1

El esquema del cálculo de conversiones y selectividades a los productos de reacción, se presentan en el Anexo I.

Los cálculos de conversiones de equilibrio que se presentan en el análisis de cada reacción fueron obtenidos empleando el método de cálculo basado en la determinación de las coordenadas de reacción o grado de avance, a partir de los valores de las constantes de equilibrio, conocido como termodinámica de equilibrio multi-reacción (MTE, Multi-reaction Thermodynamic Equilibrium)[1]. Para efectuar estos cálculos se plantearon las reacciones principales de cada proceso de reformación, despreciando las reacciones de formación de carbón.

IV.2.1 Reformado de Metano con vapor de agua (SR).

En la reformación de metano con vapor de agua se presentan dos reacciones principales: la reacción de reformación propiamente dicha y la reacción de conversión de gas de agua (conocida como “*Water Gas Shift*” (WGS)) [5].



La elevada endotermicidad de la primera reacción gobierna térmicamente el proceso, el que se ve favorecido por las elevadas temperaturas y bajas presiones (600–1000°C; 1–20 atm). La segunda reacción, WGS, es ligeramente exotérmica.

En general, en la reacción de reformado con vapor se utiliza una relación en la alimentación de $\text{CH}_4/\text{H}_2\text{O} = 1/3$ de modo de minimizar la desactivación por deposición de carbono. En este estudio, se ha considerado de interés incluir la reacción de reformado con vapor, manteniendo constante la presión parcial del metano para todas las reacciones, con una relación de inerte o diluyente de la reacción $\text{N}_2 \approx 70\%$, por lo que se trabaja con una relación $\text{CH}_4/\text{H}_2\text{O} = 1/1$.

Los resultados de conversión de metano, para el rango de temperaturas estudiado, se presentan en las Figuras IV.1a y IV.1b. Se observa que todos los sistemas resultaron activos para esta reacción y que los niveles de conversión en las condiciones de operación están alejados del equilibrio. Los sistemas $\text{Ni}_{0,8}\text{Ce}_{0,2}\text{Zr}_\alpha$, $\text{Ni}_{0,5}\text{Ce}_{0,5}\text{Zr}_\alpha$ (Figura IV.1a) se destacan por el nivel de conversiones más alto en su serie. Estas diferencias son ligeramente superiores para los sistemas con 5% de óxidos, específicamente $\text{Ni}_4\text{Ce}_1\text{Zr}_\alpha$, $\text{Ni}_{2,5}\text{Ce}_{2,5}\text{Zr}_\alpha$ y $\text{Ni}_5\text{Zr}_\alpha$ (Figura IV.1b). Estos compositos, tal como fue presentado en el Capítulo III, presentaron la mayor dispersión metálica, lo que podría explicar esta mayor actividad.

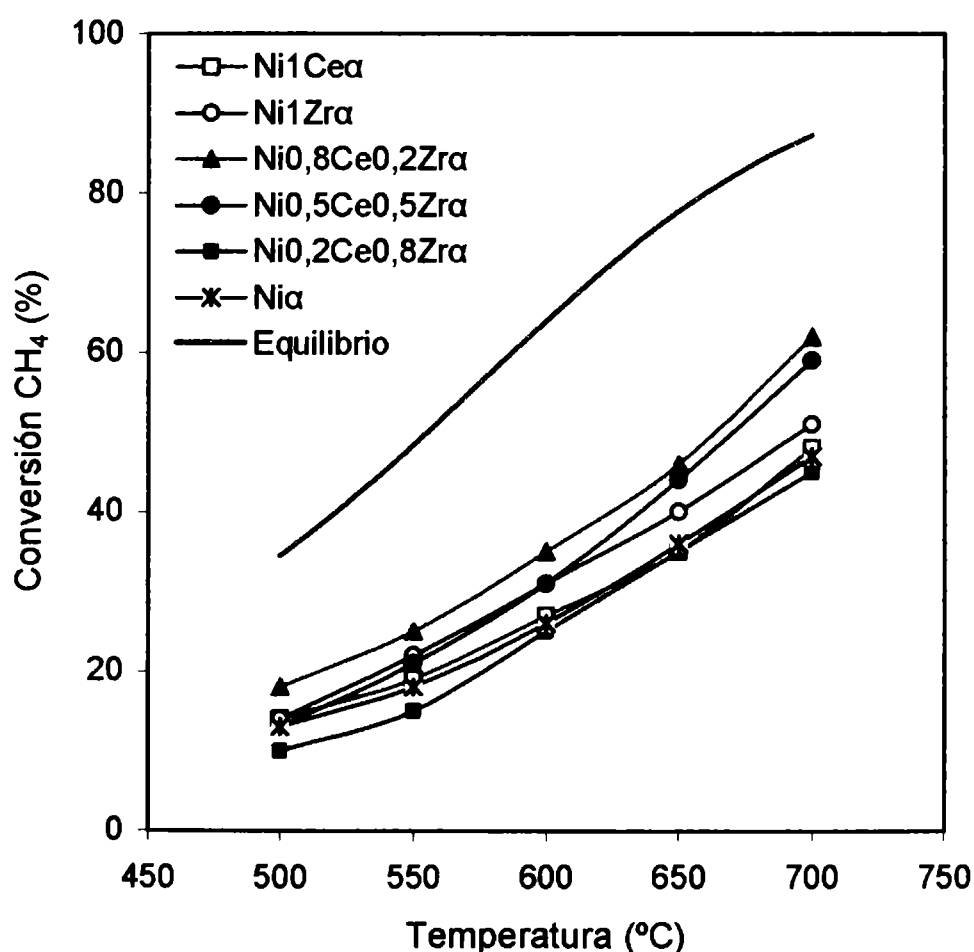


Figura IV.1a. Conversión de metano (%) en función de la temperatura para la reacción SR. Catalizadores con 1% de óxidos modificadores.

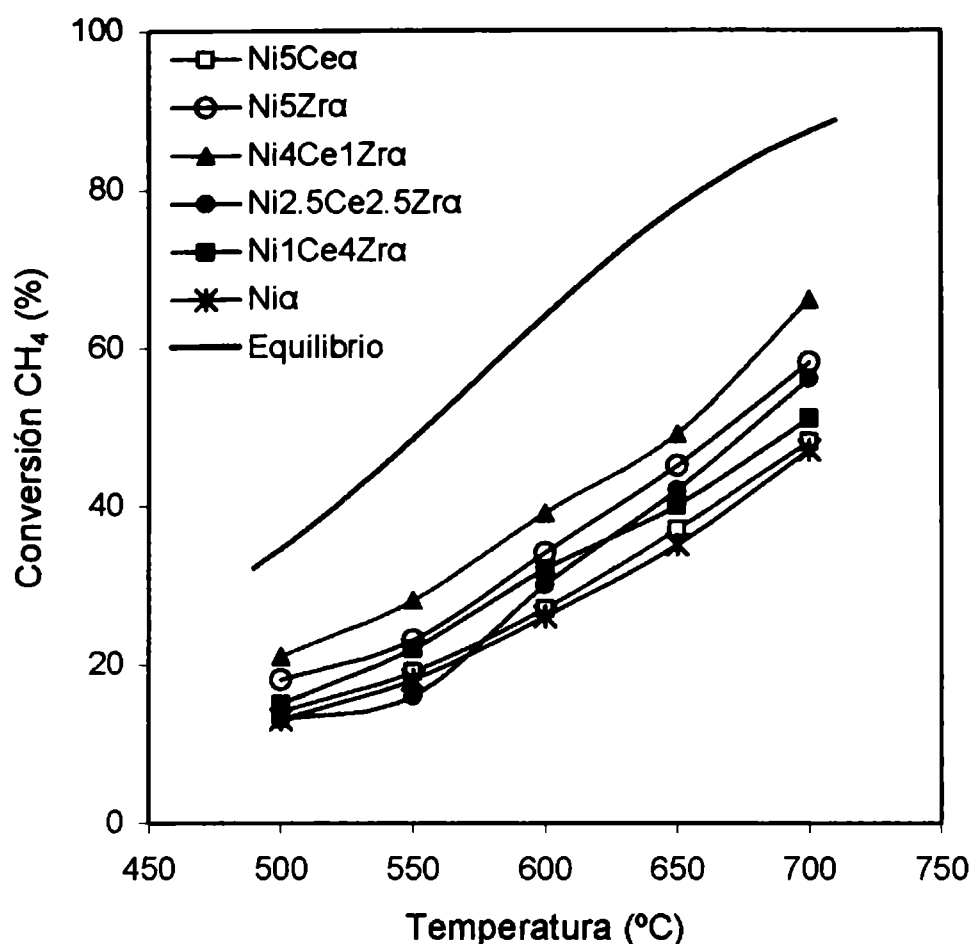


Figura IV.1b. Conversión de metano (%) en función de la temperatura para la reacción SR. Catalizadores con 5% de óxidos modificadores.

Respecto de la selectividad a gas de síntesis, se ha representado en las Figuras IV.2a y IV.2b la relación molar de H_2/CO . Esta relación H_2/CO es una propiedad muy importante en los procesos de reformado dado que diferentes relaciones H_2/CO son requeridas en los diversos procesos que utilizan el gas de síntesis. Si se comparan los resultados con la relación estequiométrica $H_2/CO = 3$, puede observarse que los valores obtenidos para estos sistemas, a partir de 650 °C son superiores, entre 4 y 6. No se observa una tendencia que marque cambios por efectos de la modificación del soporte.

Dado que la reacción del gas de agua (WGS), afecta a la relación H_2/CO por consumo de CO y generación de H_2 ($H_2O + CO \rightarrow CO_2 + H_2, \Delta H = -41 kJ mol^{-1}$), las relaciones H_2/CO mayores a 3 indican la presencia de la reacción del gas de agua, en especial a bajas temperaturas donde esta reacción se ve favorecida termodinámicamente.

Analizando los resultados a altas temperaturas ($\approx 700^\circ C$), también hay que considerar que debido a la baja relación de H_2O/CH_4 de la mezcla de reacción, resulta favorable la formación de carbón, lo que afectaría también a la relación H_2/CO .

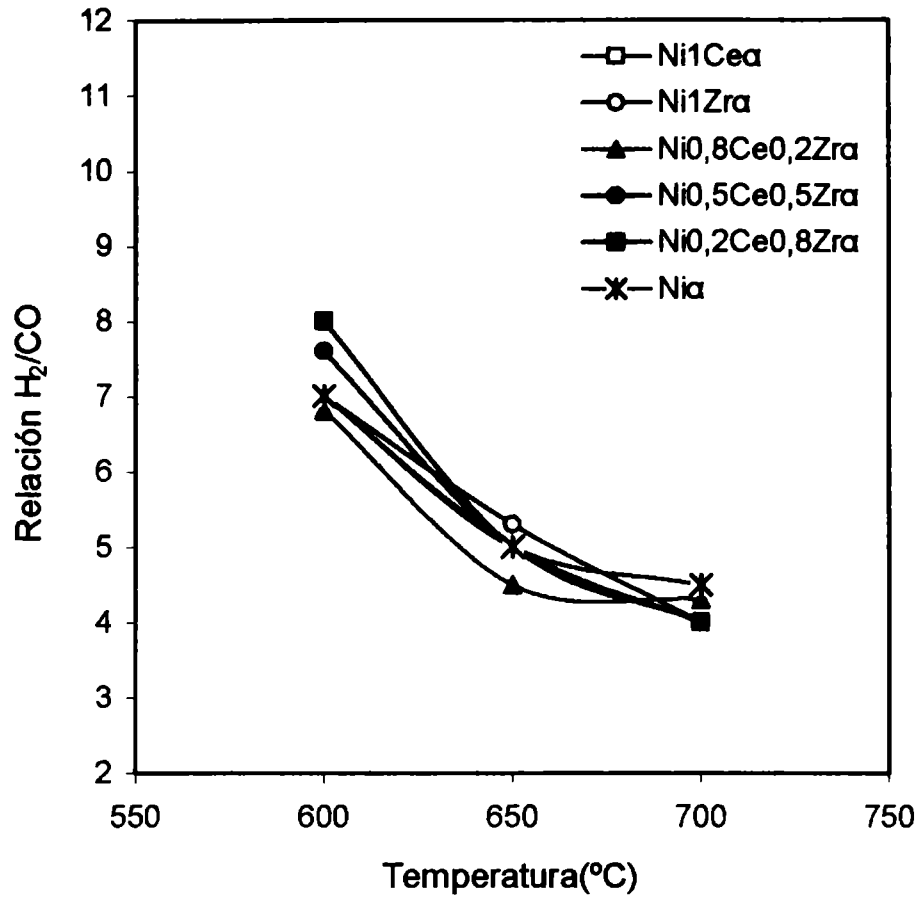


Figura IV.2a Relaciones H₂/CO en función de la temperatura para la reacción SR. Catalizadores con 1% de óxidos modificadores.

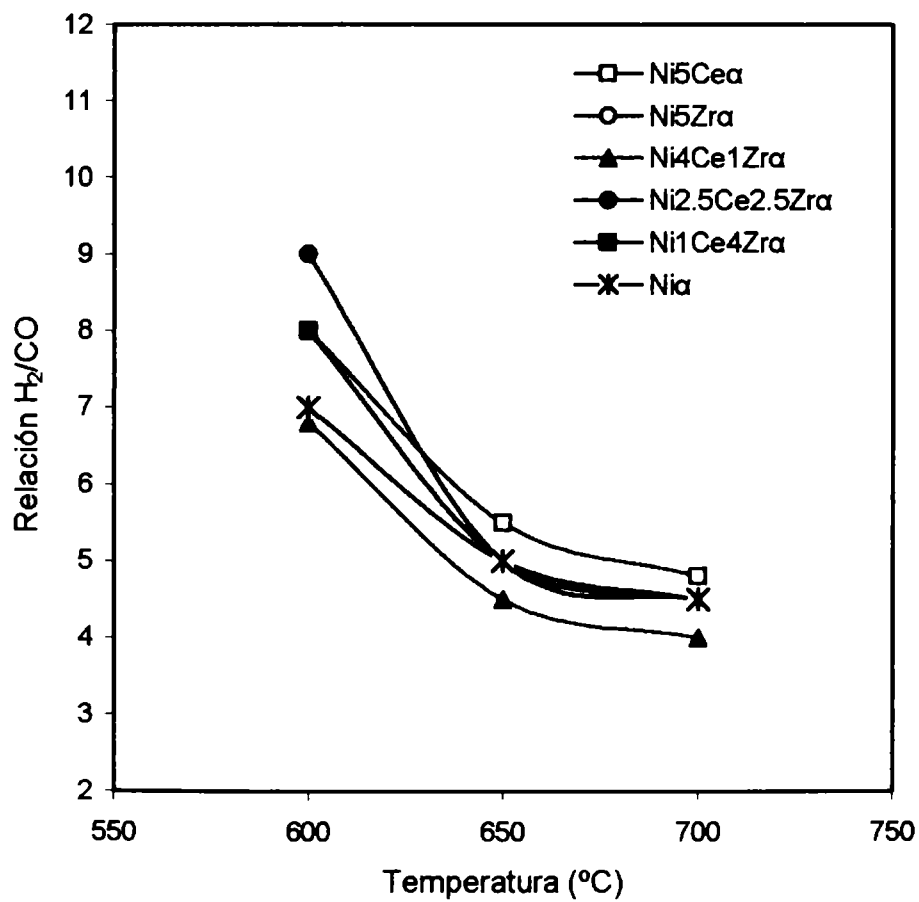
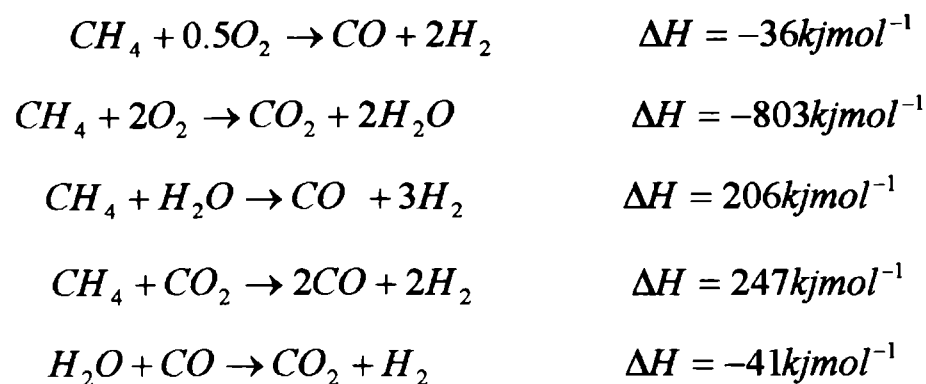


Figura IV.2b Relaciones H₂/CO en función de la temperatura para la reacción SR. Catalizadores con 5% de óxidos modificadores.

IV.2.2 Oxidación Parcial del Metano (POM).

Las reacciones principales consideradas en la oxidación parcial de metano se esquematizan a continuación:



Según la revisión bibliográfica, la oxidación parcial del metano (POM) puede proceder por dos rutas diferentes: i) una oxidación directa o mecanismo de una etapa, y ii) por vía indirecta o mecanismo de dos etapas. En general, para metales nobles, la mayor parte de las referencias reportan la vía de oxidación directa o de una etapa. Para el caso de los metales no nobles, tales como el Ni, se sugiere que la ruta de obtención de gas de síntesis es indirecta o vía dos etapas, en la que en la primera etapa ocurre la reacción de oxidación total a CO_2 y H_2O , y en la segunda etapa tienen lugar las reacciones de reformación del metano remanente con el CO_2 y H_2O producidos en la primera etapa [6,7].

Los resultados de los test catalíticos para la reacción POM se muestran en las Figuras IV.3a y IV.3b. Para los sistemas con 1% de modificadores (Figura IV.3a) el compuesto $Ni_{0.8}Ce_{0.2}Zr_{\alpha}$ resulta superior al Ni_{α} . En cambio, todos los catalizadores con 5% de modificadores en el soporte, Figura IV.3b, presentan mayor actividad que Ni_{α} . En particular resulta superior el compuesto $Ni_4Ce_1Zr_{\alpha}$.

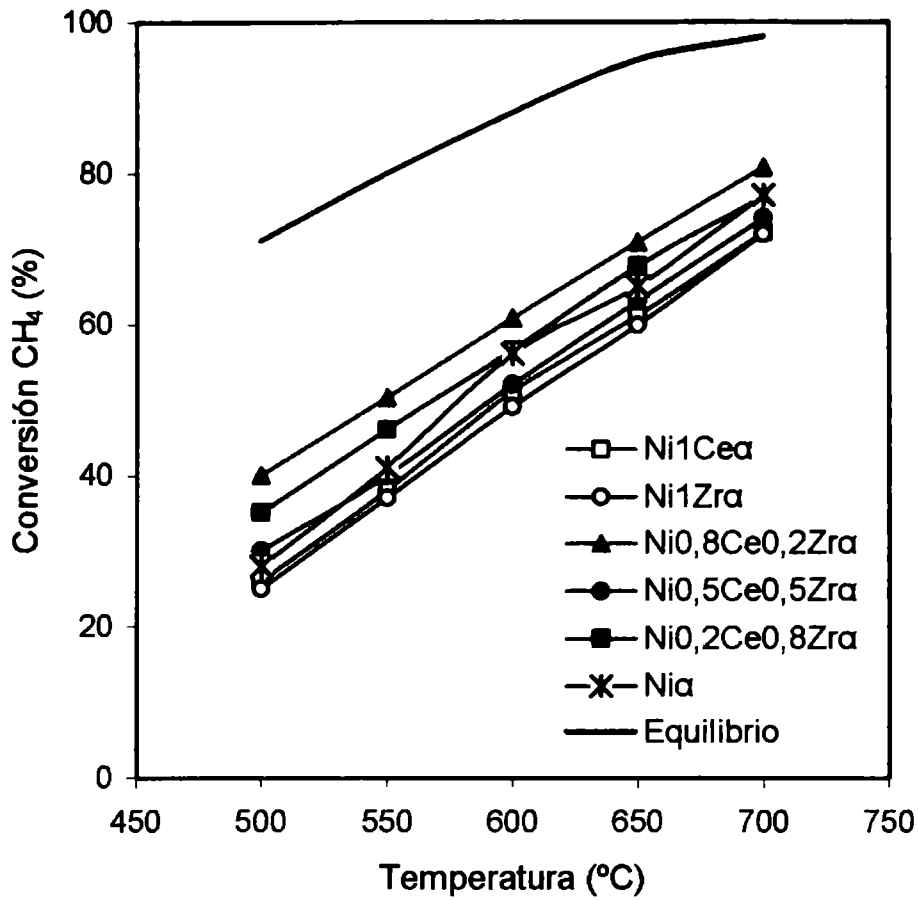


Figura IV.3a. Conversión de metano (%) en función de la temperatura para la reacción POM. Catalizadores con 1% de óxidos modificadores.

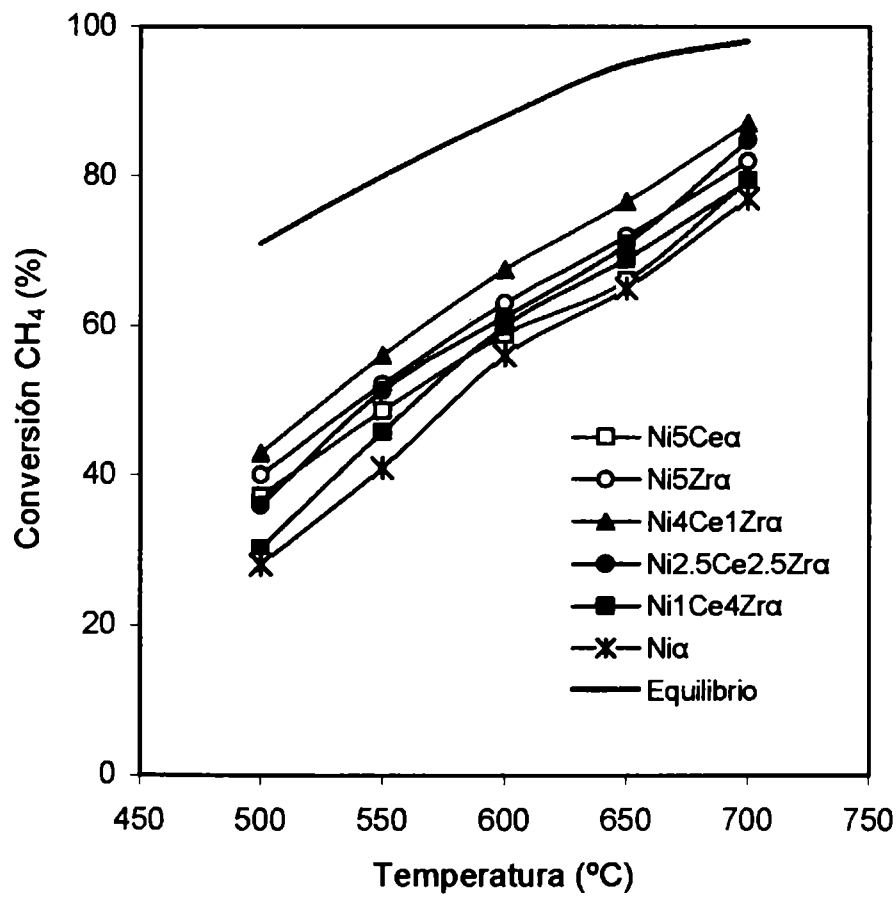


Figura IV.3b. Conversión de metano (%) en función de la temperatura para la reacción POM. Catalizadores con 5% de óxidos modificadores.

Para el caso de la reacción POM, la relación H_2/CO (Figura IV.4) producida es mayor que el valor estequiométrico ($H_2/CO=2$), oscilando entre 2.5-3.8, para el rango de temperaturas 600-700°C, lo que manifiesta la presencia de la reacción de gas de agua. En esta reacción la variación en la relación H_2/CO también indicaría cierta dependencia con el soporte.

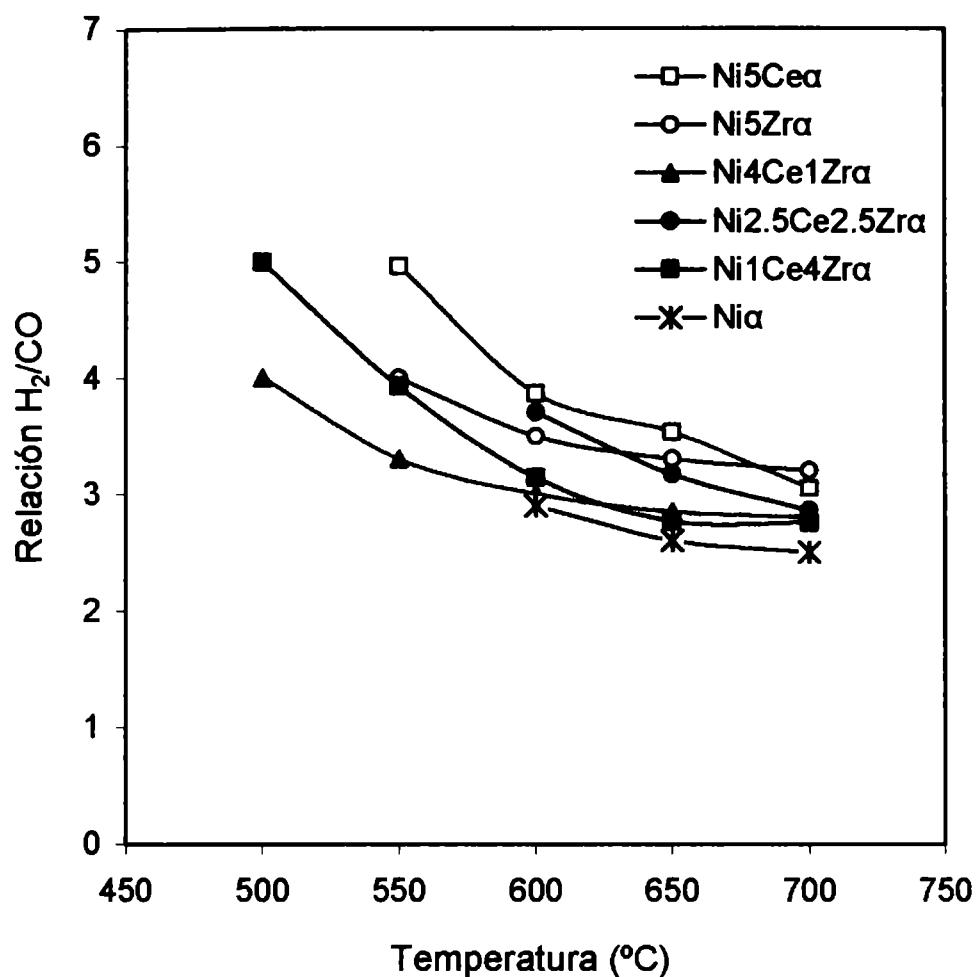


Figura IV.4 Relaciones H_2/CO en función de la temperatura para la reacción POM. Catalizadores con 5% de óxidos modificadores.

A partir de los resultados obtenidos, las diferencias observadas en POM pueden ser consecuencia de la mayor dispersión metálica que presentan los catalizadores preparados a partir de soportes modificados.

Debido a que la reacción POM se lleva a cabo en presencia de oxígeno, resulta interesante analizar el comportamiento de los catalizadores en estado inicial oxidado. Para los sistemas catalíticos de Ni aquí estudiados, se observó que partiendo desde temperatura ambiente y efectuando aumentos secuenciales de temperatura, se alcanzan elevados niveles de conversión y selectividad a gas de síntesis sólo a temperaturas superiores a 700°C. La Figura IV.5 representa estos cambios para $Ni\alpha$ y $Ni_{0,8}Ce_{0,2}Zr\alpha$.

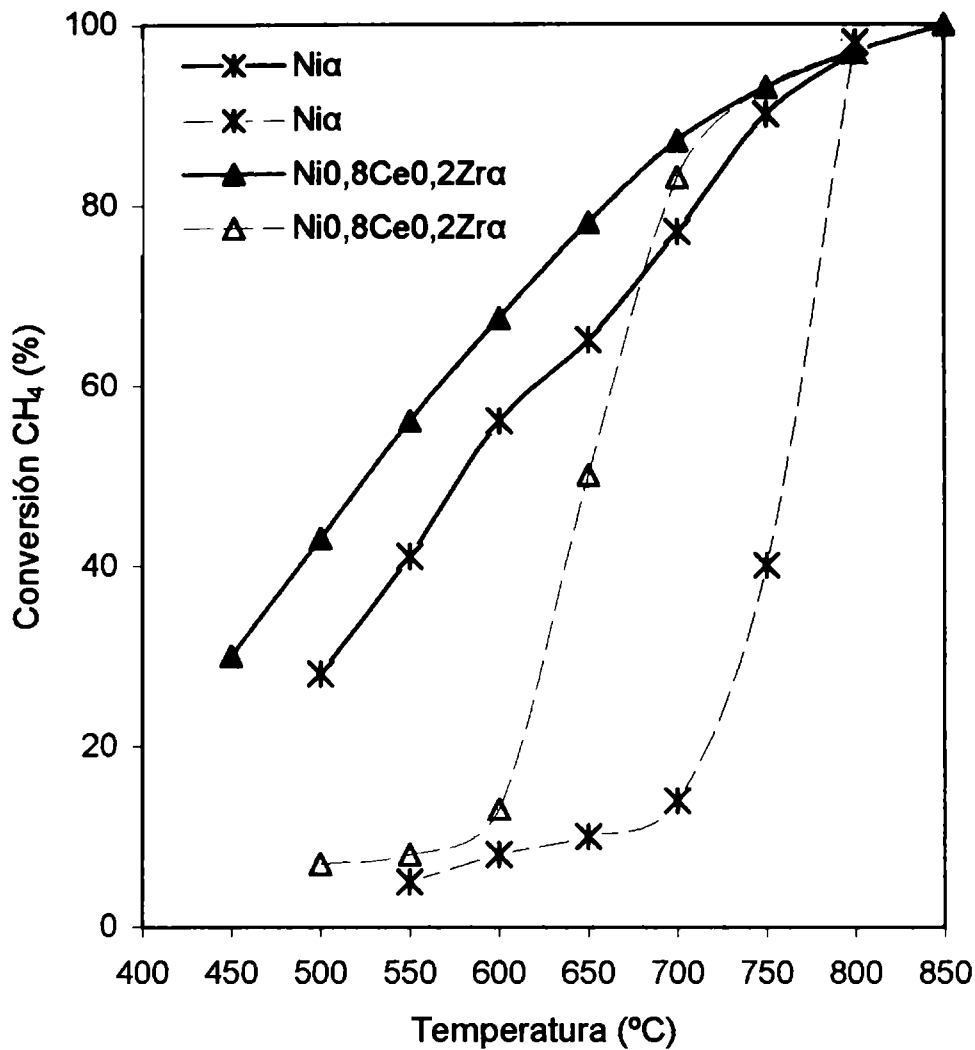


Figura IV.5 Cambios secuenciales en la temperatura de reacción. Ciclos de Activación. (----- calentamiento, ——— enfriamiento)

Se observa para el catalizador Ni α , que por debajo de 700°C, tanto la conversión como la selectividad a CO son muy bajas (conversión de CH₄ ~ 10%) y sólo se detectan como productos de reacción CO₂ y H₂O en la parte inferior de la curva punteada de la Figura IV.5. A temperaturas próximas a 800°C, un posterior aumento en la temperatura de reacción provoca un abrupto cambio en la conversión, con producción de CO e H₂. A partir de este punto, disminuyendo la temperatura, la conversión varía según la curva de la Figura IV.5 que se indicada con trazos llenos.

El soporte muestra un importante efecto sobre esta temperatura de encendido del ciclo. La Figura IV.5 muestra que Ni_{0,8}Ce_{0,2}Zr α presenta una temperatura de encendido de aproximadamente 100°C menor que en Ni α .

Nichio y colab., demostraron que el encendido de la reacción está relacionado con las modificaciones en el estado de oxidación de la fase metálica activa [8,9]. Una

explicación que permite interpretar este comportamiento, es; en la primera etapa se genera H_2 por la reacción de craqueo de metano (a temperatura próxima a los $800^\circ C$, para el $Ni\alpha$) y luego este H_2 provoca la reducción del Ni^{+2} a Ni^0 metálico, la verdadera fase activa.

La diferencia significativa en la temperatura de encendido de la reacción para los diferentes catalizadores estaría relacionada con las diferencias en la capacidad de craqueo inicial. Con el objeto de verificar estas diferencias, se programaron una serie de análisis termogravimétricos tendientes a la determinación de condiciones de activación de metano sobre los diferentes catalizadores estudiados.

Por análisis termogravimétrico, a partir de una muestra de catalizador en estado oxidado y alimentando una mezcla reactiva compuesta por He y CH_4 , se determina la temperatura a partir de la cual se registra un incremento de peso debido a depósitos de carbón superficial como resultado del craqueo de CH_4 . En forma paralela se analiza por cromatografía gaseosa la presencia de H_2 en la salida de los gases. De este modo, el ensayo permite determinar la temperatura de activación de metano. La Figura IV.6 y la Tabla IV.2 muestra estos resultados para los catalizadores $Ni\alpha$ y $Ni_{0,8}Ce_{0,2}Zr\alpha$.

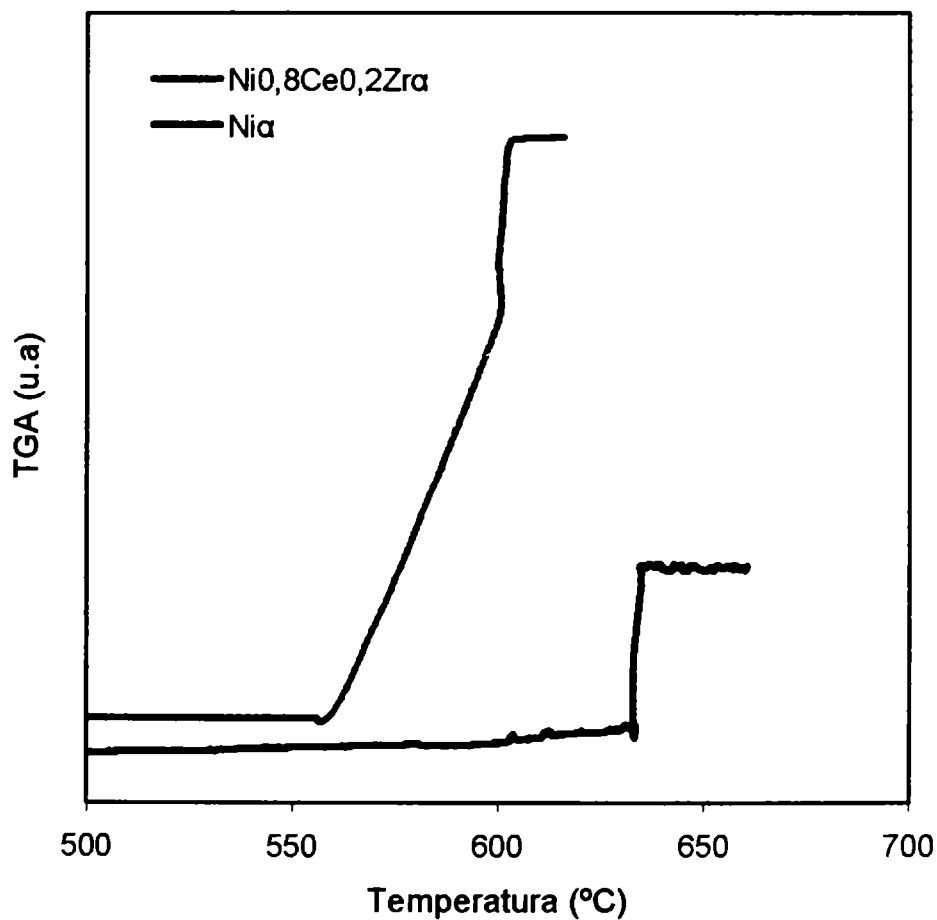


Figura IV.6 Activación de CH_4 para catalizadores $Ni\alpha$ y $Ni_{0,8}Ce_{0,2}Zr\alpha$. Alimentación He y CH_4 , 15 mg de catalizador inicialmente oxidado.

Catalizador	Temperatura de activación He/CH ₄ (°C)
Ni α	631
Ni5Ce α	575
Ni4Ce1Zr α	552
Ni2.5Ce2.5Zr α	561
Ni1Ce4Zr α	540
Ni5Zr α	584

Tabla IV.2 Temperaturas de activación determinadas por TGA

Puede observarse que los compositos (Figura IV.6 y Tabla IV.2) requieren de una temperatura inferior para activar la molécula de metano, comparados a Ni α . Dado que el punto de encendido del ciclo está directamente relacionado con la reducción del Ni⁺² por acción del CH₄, es claro que entre los cambios que provoca la modificación del soporte se encuentra la reducibilidad de los sitios activos.

En una experiencia análoga, utilizando la mezcla He, CH₄ y O₂, para la muestra Ni α se determinó que la temperatura de activación del CH₄ es 820°C, lo que representa aproximadamente 200°C mayor que la temperatura de activación con la mezcla He/CH₄.

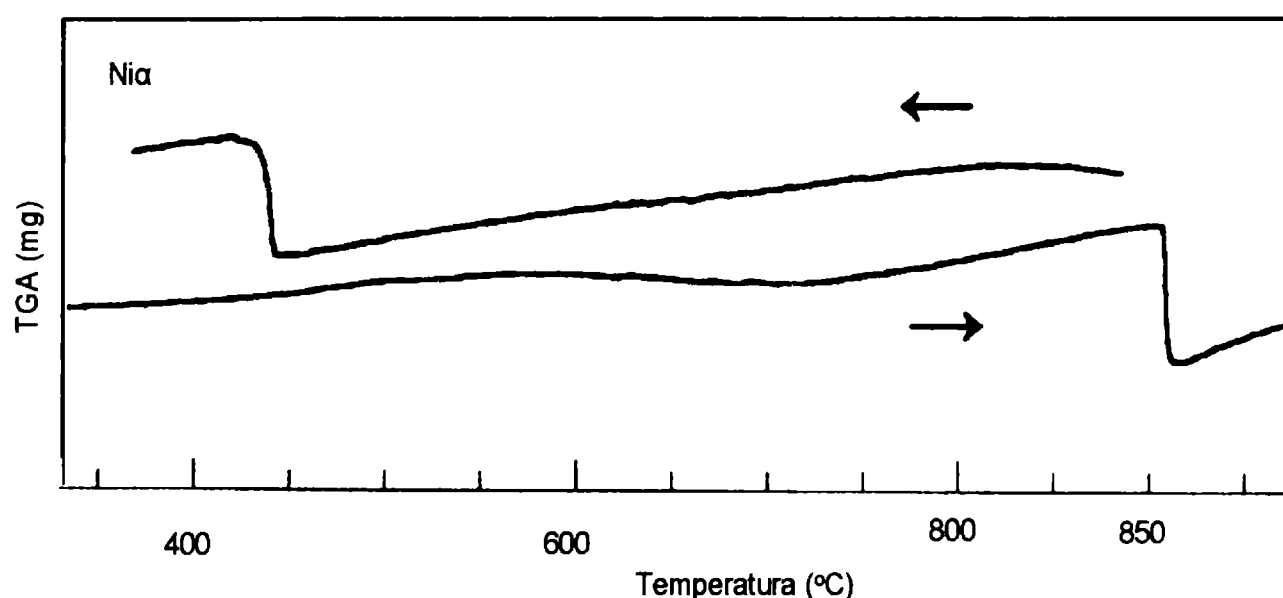


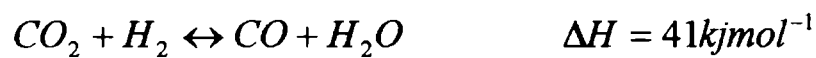
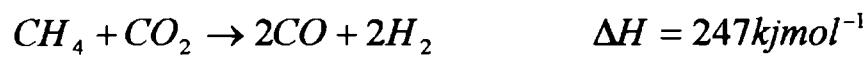
Figura IV.7 Variación de peso (mg) en función de la temperatura (°C) para el catalizador Ni α . Composición de alimentación He/CH₄/O₂ *15 mg de catalizador inicialmente oxidado, (→) calentamiento, (←) enfriamiento.

A partir de las diferencias observadas en la activación de metano, en presencia o en ausencia de O₂, resulta evidente que el O₂ compite con el CH₄ por los sitios activos para el craqueo, demorando la reacción y en consecuencia la reducción del Ni⁺².

Las diferencias observadas en los resultados de actividad frente a la reacción POM pueden asignarse a las diferencias en dispersión metálica de los catalizadores y el rol del soporte que disminuye la temperatura de encendido de la reacción.

IV.2.3 Reformado de Metano con dióxido de carbono (DR).

Durante el reformado de metano con CO_2 o *reformado seco*, además de la reacción de principal, también se encuentra presente la reacción inversa del gas de agua (“Reverse Water Gas Shift” (RWGS)).



Los resultados de conversión de metano en DR se presentan en las Figuras IV.8 y IV.9. Se observaron notables aumentos de conversión de CH_4 para todos los catalizadores modificados comparados a $\text{Ni}\alpha$.

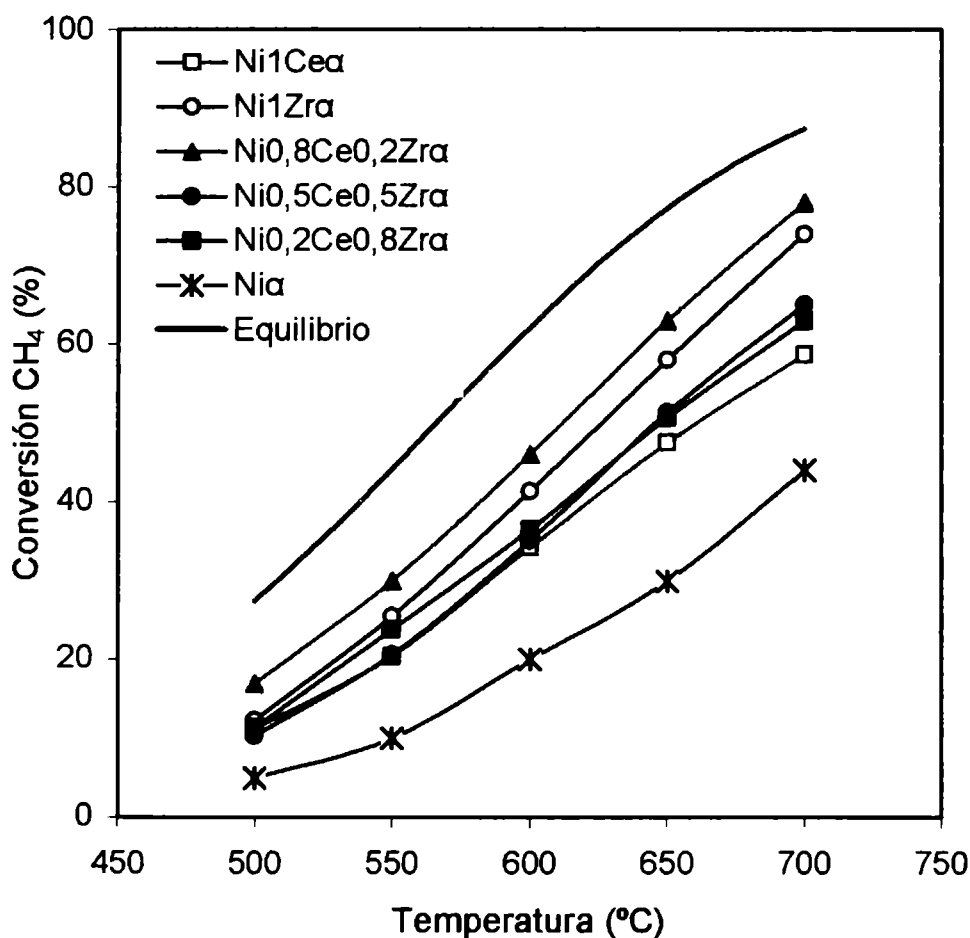


Figura IV.8 Conversión de metano (%) en función de la temperatura para la reacción DR. Catalizadores con 1% de óxidos modificadores.

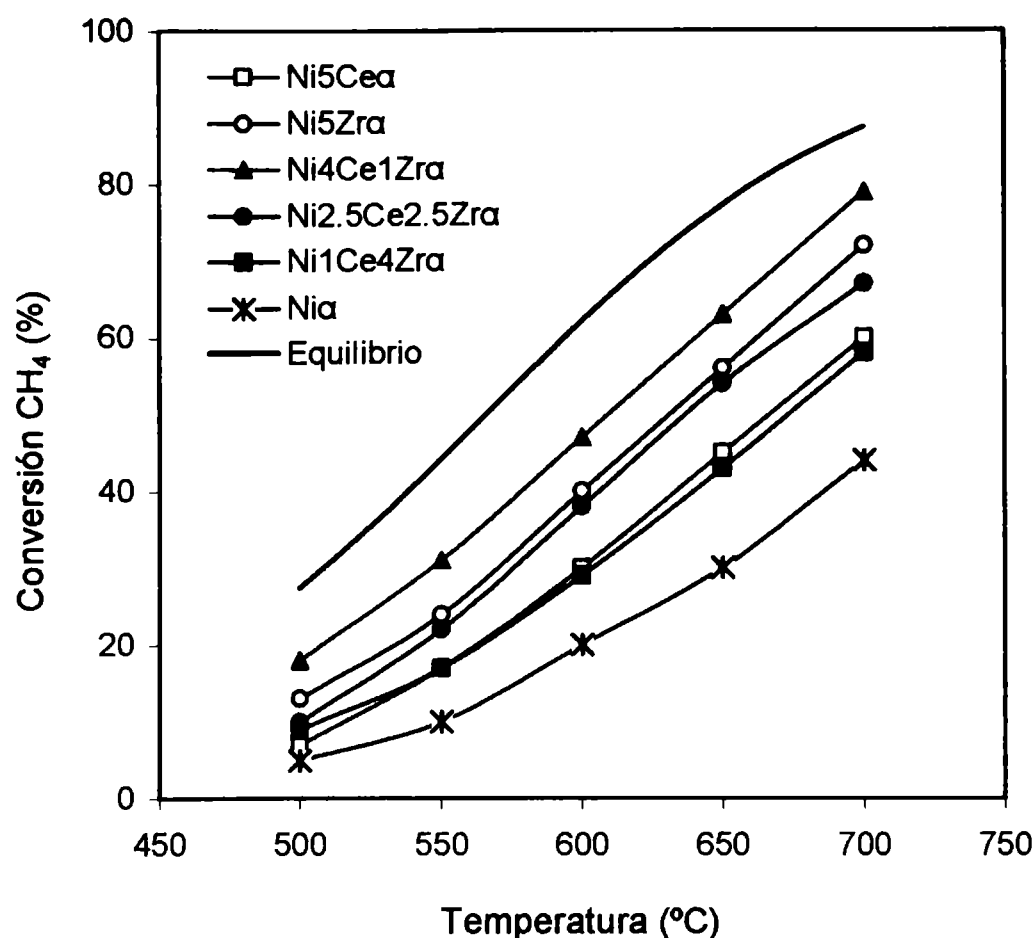


Figura IV.9 Conversión de metano (%) en función de la temperatura para la reacción DR. Catalizadores con 5% de óxidos modificadores.

El orden en la reactividad frente al reformado seco del metano resultó: $\text{Ni}_4\text{Ce}_1\text{Zr}_\alpha > \text{Ni}_5\text{Zr}_\alpha > \text{Ni}_{2,5}\text{Ce}_{2,5}\text{Zr}_\alpha > \text{Ni}_1\text{Ce}_4\text{Zr}_\alpha > \text{Ni}_5\text{Ce}_\alpha > \text{Ni}_\alpha$ (para los catalizadores con 1% de modificadores el orden de reactividad es el mismo).

Es evidente que las marcadas diferencias que se ponen de manifiesto en la reacción DR se deben a la modificación del soporte. Es sabido que la $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ no es capaz de activar al CH_4 o CO_2 , mientras que hay reportes que indican la capacidad de la ZrO_2 y del CeO_2 en activar el CO_2 en la interface de catalizadores del tipo M/ZrO_2 o M/CeO_2 ($\text{M} = \text{Pt}, \text{Ni}$) [14-17].

La actividad catalítica de los composites $\text{Ni}_{0,8}\text{Ce}_{0,2}\text{Zr}_\alpha$ y $\text{Ni}_4\text{Ce}_1\text{Zr}_\alpha$ en DR es la mayor de todos los catalizadores estudiados

También se ha observado que en todos los casos la conversión de CO_2 es superior a la de CH_4 , lo que está indicando la presencia de la reacción inversa de gas de agua (Figuras IV.10 y IV.11). Además, por la estequiometría de la reacción de reformado seco se esperaría que la relación H_2/CO sea 1. Sin embargo, se puede ver en

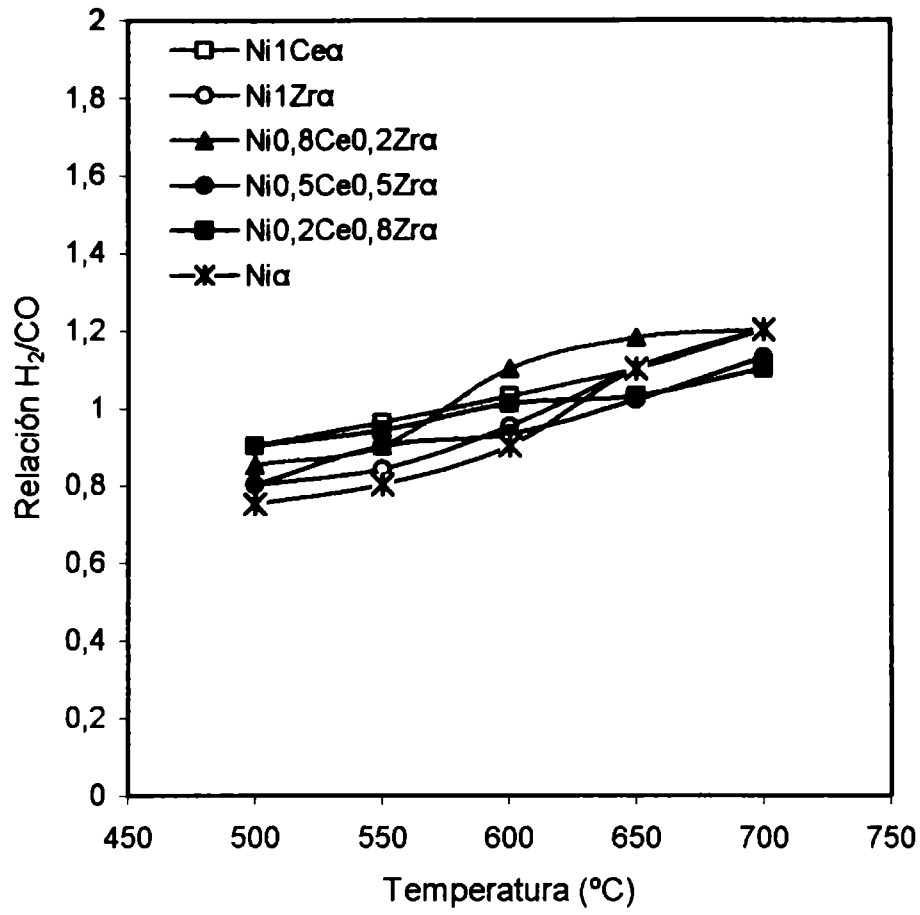


Figura IV.11 Relaciones H₂/CO para los catalizadores modificados con 1% de oxido.

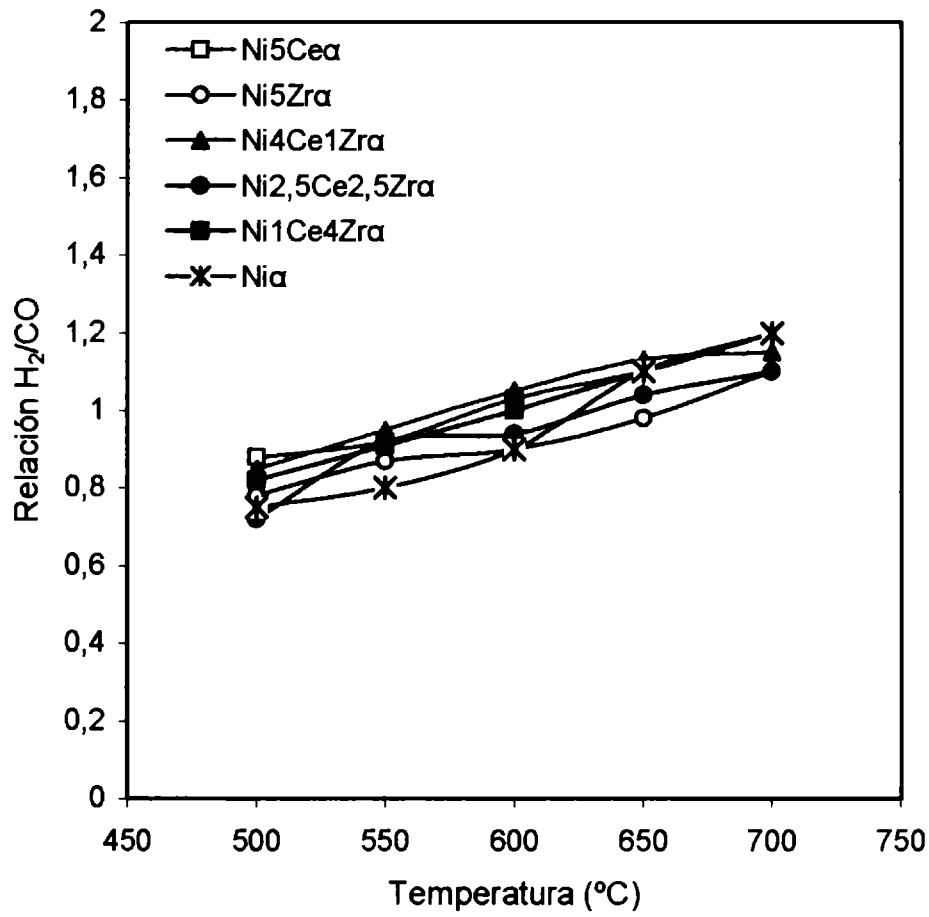
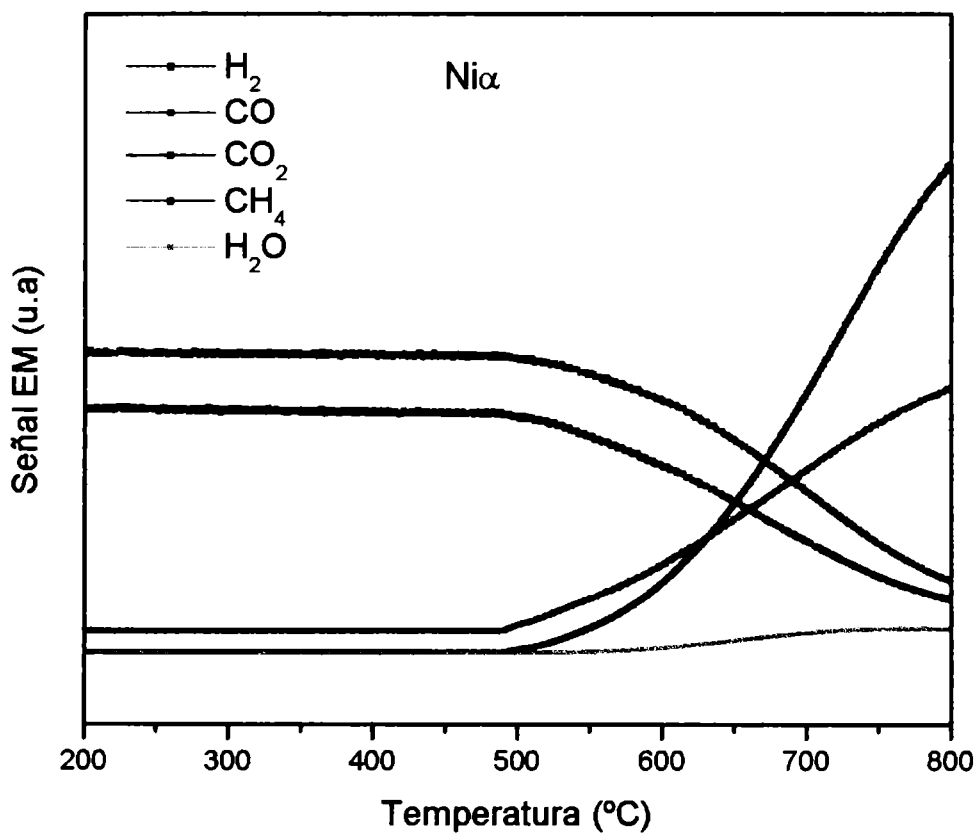
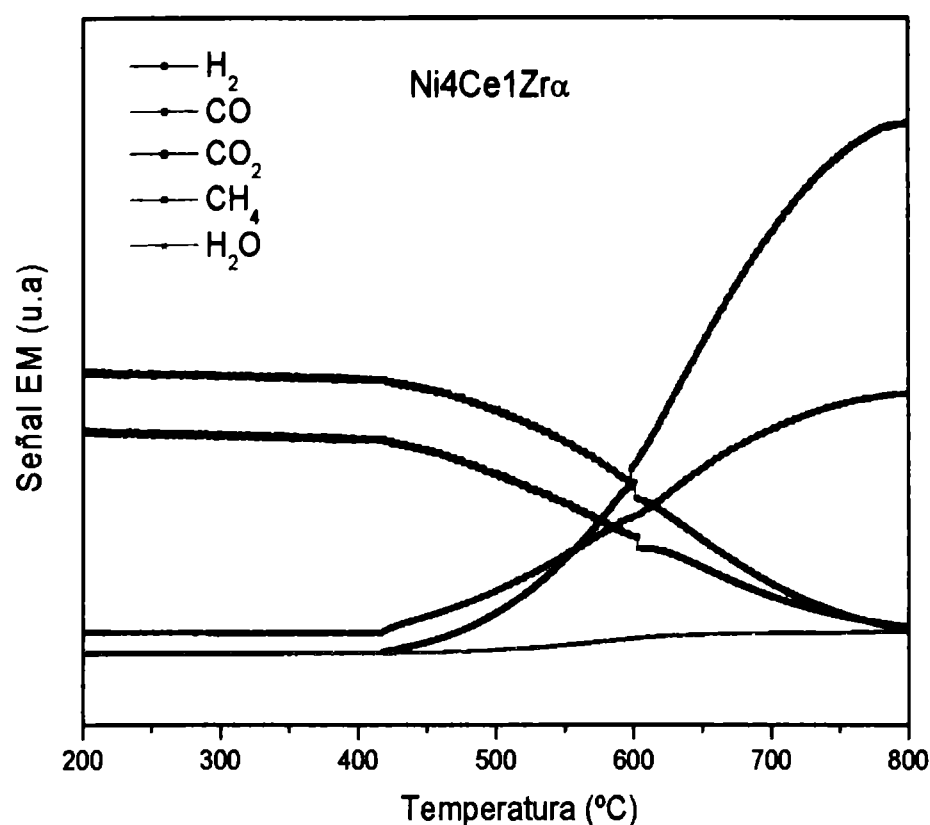


Figura IV.12 Relaciones H₂/CO para los catalizadores modificados con 5% de oxido.

Con el objetivo de obtener información relacionada con el mecanismo de la reacción de reformado seco, se realizaron estudios de Reacción Superficial a Temperatura Programada (TPSR) sobre la serie de catalizadores de Ni modificados. Las condiciones de caudales altos y tiempos de residencia bajos empleados para los ensayos de TPSR, permiten establecer reacciones superficiales a partir de las cuales se pueden establecer el tipo de mecanismo de reacción presente [18]. Las Figuras muestran los perfiles obtenidos para los catalizadores Ni α y Ni $_{4}$ Ce $_{1}$ Zr α .

Se observa que CO e H $_2$ son productos primarios de reacción y que la conversión de los reactivos comienza aproximadamente 100°C mas baja para el compuesto Ni $_{4}$ Ce $_{1}$ Zr α . Nuevamente se evidencia la activación de CH $_4$ a menores temperaturas cuando se modifica el soporte. De la Figura IV.13 también puede observarse la formación de agua proveniente de la inversa de la reacción de gas de agua, a partir de la aparición de H $_2$ como producto de reacción a 550°C.





Figuras IV.13 TPSR de los catalizadores Ni α y Ni4Ce1Zr α

*condiciones del ensayo: 200 cm³min⁻¹, y 20 mg muestra, de 25 a 900°C a 10°min⁻¹.

Espectrómetro de masas cuadrupolar (Dycor MA100M-Ametek)

Siguiendo con el esquema de los ciclos de activación presentado en la sección anterior, pudo observarse que para el catalizador base Ni α , el encendido de la reacción POM comparada a la DR se produce a mayores temperaturas (Figura IV.14), lo que demuestra que el O₂ compite con el CH₄ más fuertemente que el CO₂ en la reacción de craqueo y generación de hidrógeno. Esto sumado a que los sistemas con soportes modificados contribuyen a activar el CO₂ en la interfase del catalizador, explicarían las marcadas diferencias tanto en el encendido como en la actividad.

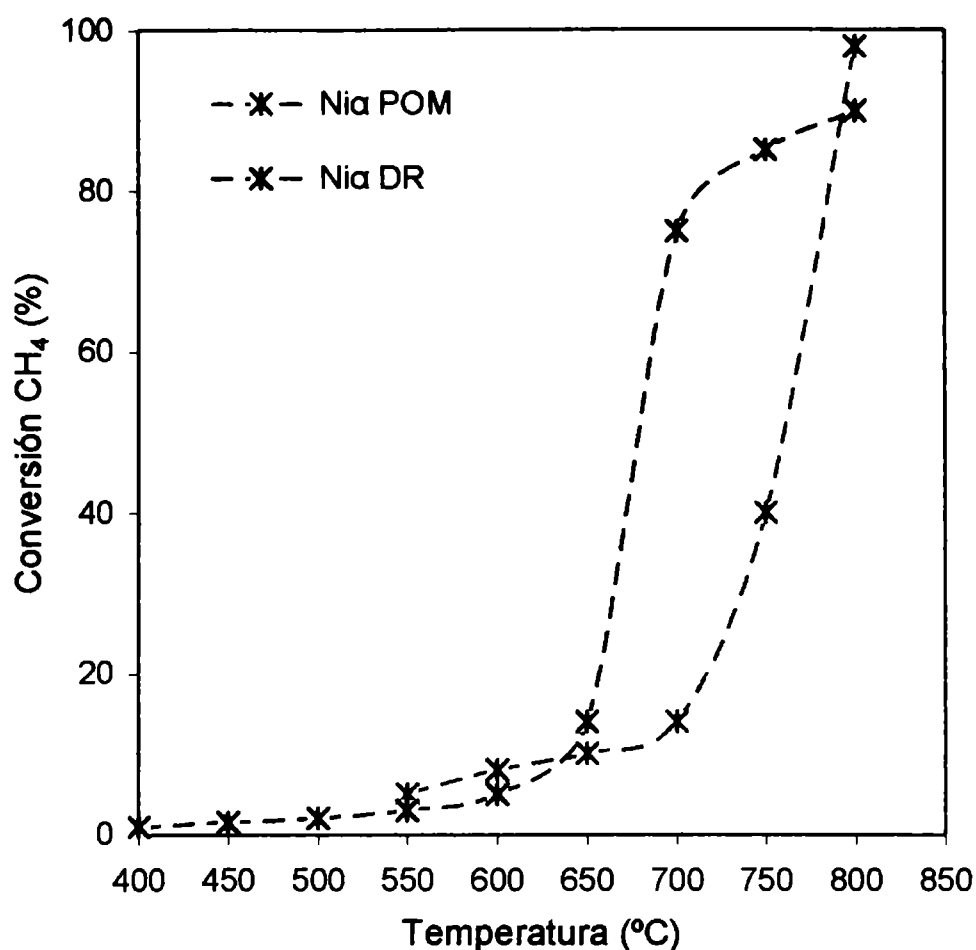


Figura IV.14. Cambios secuenciales en la temperatura de reacción. Ciclos de Activación. POM vs DR.

IV.2.4 Reformado Mixto de Metano con vapor de agua y oxígeno (MR).

Cuando se define una reformación mixta en general se plantea lograr la aproximación a un reformado autotérmico. Pueden definirse diferentes combinaciones de alimentación, $N_2/CH_4/H_2O/O_2$ [19-22]. En este estudio se combina la oxidación parcial y el reformado con vapor de agua, lo que permitiría alcanzar un efecto térmico nulo, debido a la combinación de la oxidación parcial del metano que es exotérmica ($CH_4 + 0.5O_2 \rightarrow CO + 2H_2; \Delta H = -36 kJmol^{-1}$) y el reformado con vapor de agua que es endotérmica ($CH_4 + H_2O \rightarrow CO + 3H_2; \Delta H = 206 kJmol^{-1}$). La combinación de estas reacciones permitiría mejorar el control de la temperatura, disminuir la explosividad de la mezcla, así como reducir la formación de puntos calientes, evitando la desactivación del catalizador ya sea por sinterizado como por deposición de carbón. Además el reformado mixto permite producir gas de síntesis con un rango de relaciones

H₂/CO más amplio, simplemente manipulando las concentraciones relativas de H₂O y O₂ en la alimentación

Todas estas ventajas también han sido evaluadas como alternativas tecnológicas para las plantas de producción de GTL. El proceso comercial patentado por la Shell y Texaco, son probablemente los ejemplos más claros del éxito del reformado autotérmico del metano [23].

Se realizó en primer lugar un test de actividad a 700°C partiendo de una mezcla de reacción de composición N₂/CH₄/H₂O/O₂= 10/2/1/x, donde x se varió de cero a 0 a 1,1; de modo que la relación molar O₂/CH₄ varía de 0 a 0,55. Estos resultados se muestran en la gráfica de la Figura IV.15.

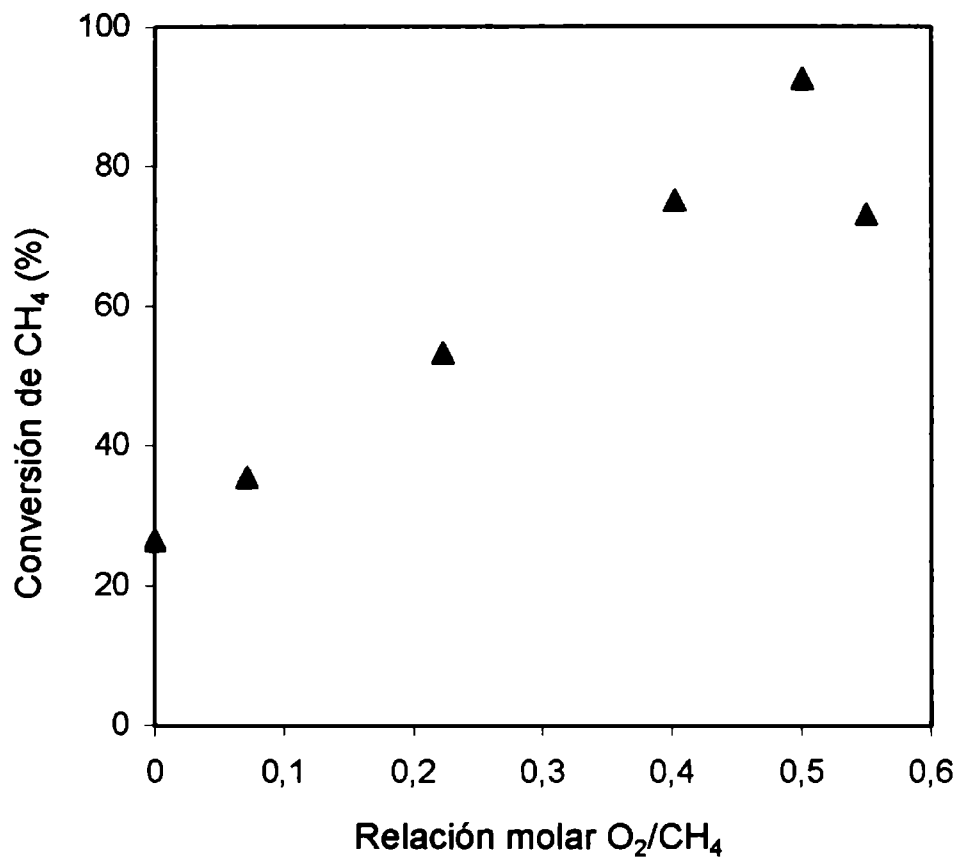


Figura IV.15 Mezcla de alimentación de composición N₂/CH₄/H₂O/O₂ = 10/2/1/x, donde x varía desde 0 a 0,55. Catalizador Ni_{0.8}Ce_{0.2}Zr_α.

Independientemente del beneficio desde el punto de vista energético que siempre se consigue con la incorporación de O₂ a la mezcla reaccionante, resulta interesante evaluar las limitaciones que podría ocasionar la competitividad del O₂ y CH₄ por los sitios activos. Así, resulta benéfico el agregado de O₂ hasta una relación CH₄/H₂O/O₂=2/1/1 (O₂/CH₄=0,5), observándose que la conversión de metano aumenta

desde 20 a 90% aproximadamente. Este efecto, si se considera el mecanismo de 2 etapas presente para la POM, podría estar relacionado con dos factores muy importantes: en la primer etapa ocurriría la rápida combustión de parte del metano con todo el oxígeno presente en la alimentación y como consecuencia del aumento de la temperatura causado por la reacción exotérmica de combustión se incrementaría la velocidad del reformado con vapor. Para relaciones $O_2/CH_4 > 0,5$ se observa una caída en la conversión de metano, por lo que se podría pensar en la competencia del oxígeno con el metano por el sitio metálico, generando una caída de actividad.

Seleccionando la condición de alimentación MR: $N_2/CH_4/H_2O/O_2 = 10/2/1/1$ ($p_{CH_4}=0.14$ atm), se realizaron los ensayos de actividad a diferente temperaturas. Los resultados presentados en las Figuras IV.16 y IV.17 muestran niveles de actividad ligeramente superior a los obtenidos en POM.

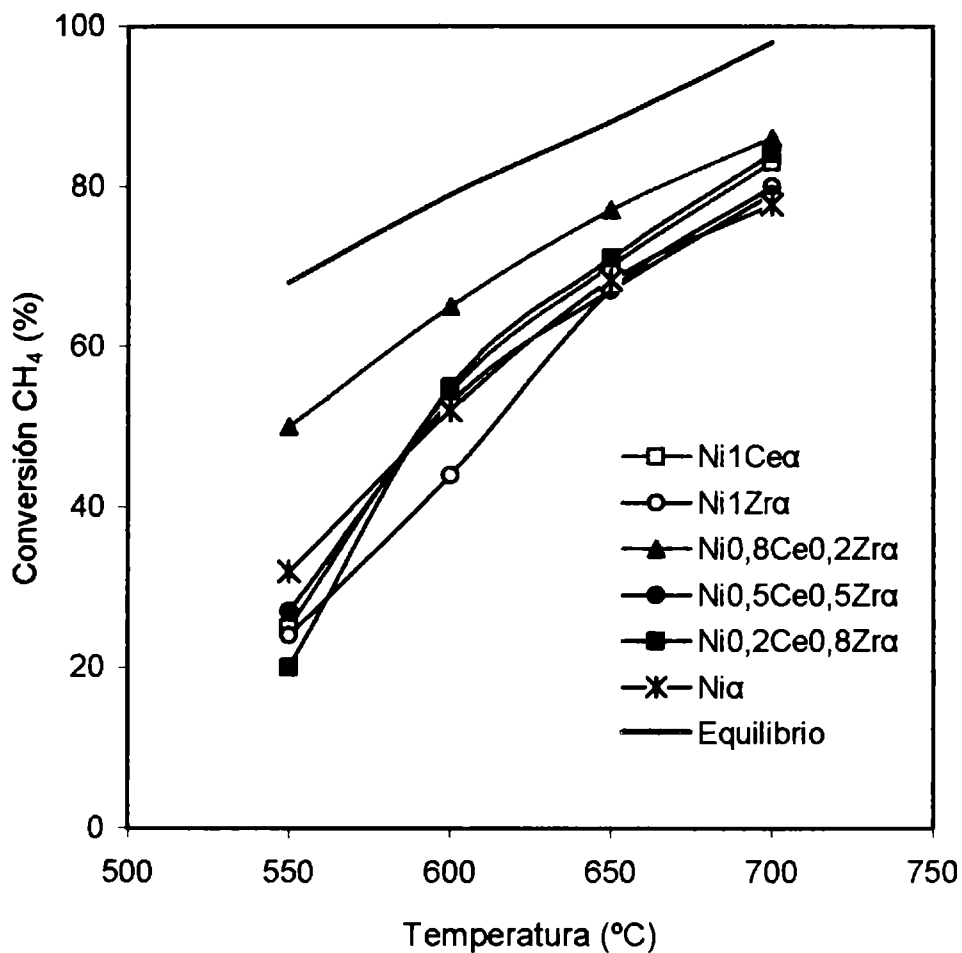


Figura IV.16 Conversión de metano (%) en función de la temperatura para la reacción MR. Catalizadores con 1% de óxidos modificadores.

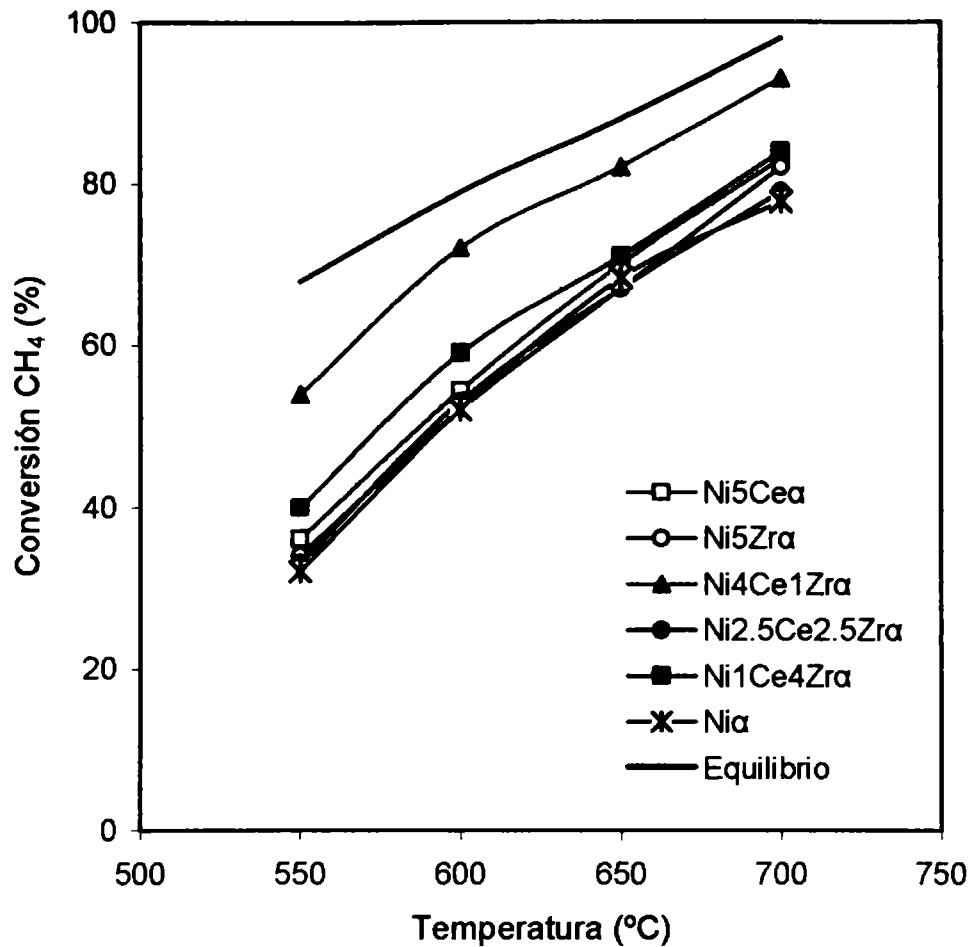


Figura IV.17 Conversión de metano (%) en función de la temperatura para la reacción MR. Catalizadores con 5% de óxidos modificadores.

La relación H_2/CO resulta mayor que en la POM (Figuras IV.18 y IV.19). La alta relación H_2/CO (>6.0) a bajas temperaturas sugiere que la importancia de la contribución de la reacción de gas de agua. Al mismo tiempo la disminución de la relación H_2/CO con el aumento de la temperatura es consistente con la presencia de esta reacción, la cual se encuentra desfavorecida a altas temperaturas [24,25].

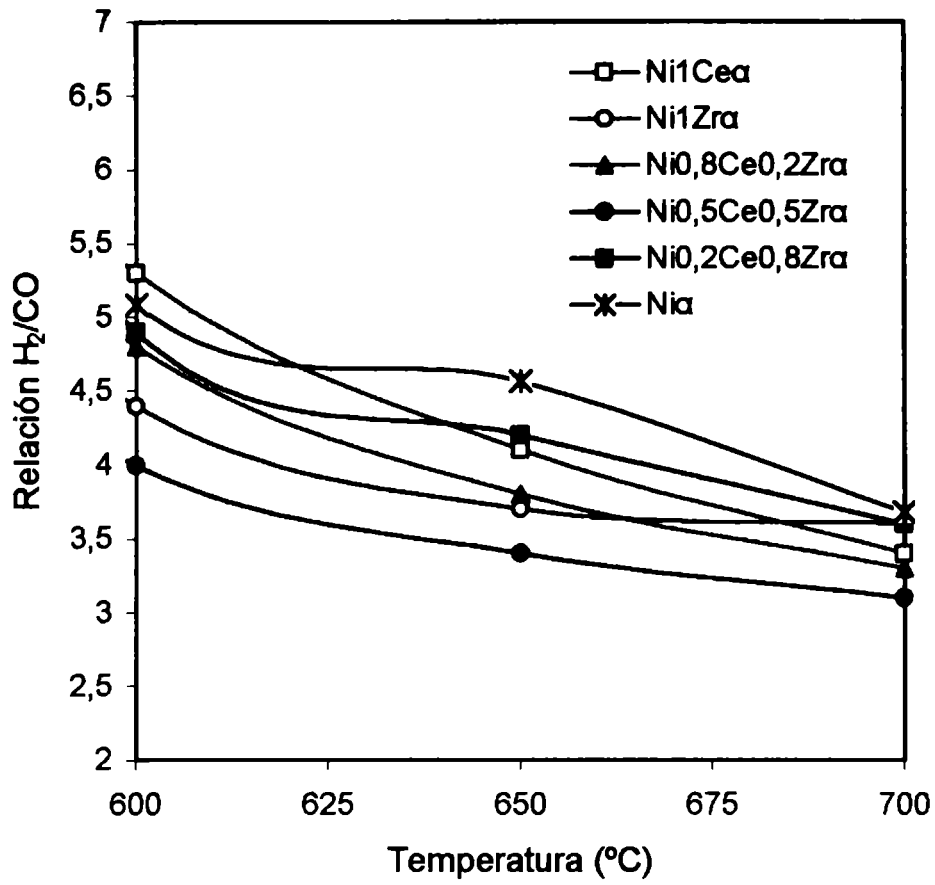


Figura IV.18 Relaciones H₂/CO para los catalizadores modificados con 1% de oxido.

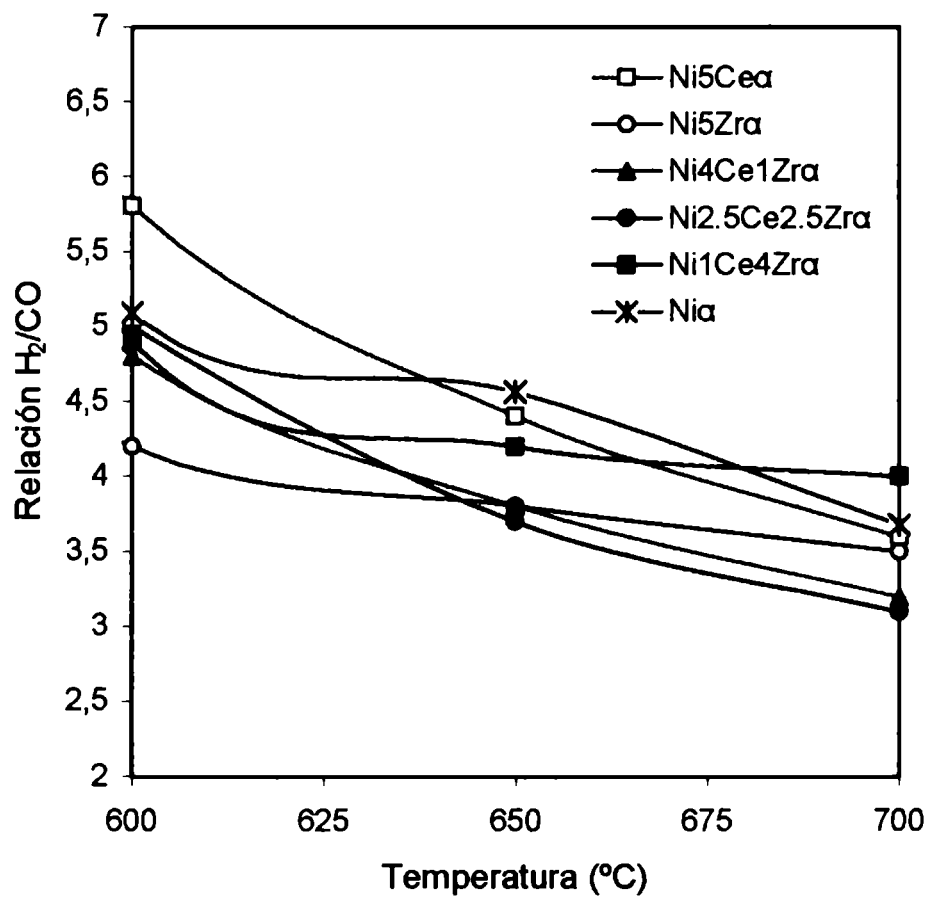


Figura IV.19 Relaciones H₂/CO para los catalizadores modificados con 5% de oxido.

IV.3 Conclusiones parciales del capítulo.

En este capítulo se presentaron los resultados de actividad catalítica, resultando que todos los catalizadores preparados y caracterizados en el capítulo anterior, son activos a las diferentes reacciones de reformación. Los números TON, estimados a partir de los datos de dispersión disponibles, se encontraron entre 3 y 5 s⁻¹, según los catalizadores y las reacciones estudiadas. Estos valores resultaron muy aceptables si se los compara con 5 y 10 s⁻¹ obtenidos con catalizadores comerciales de baja dispersión metálica utilizados usualmente en plantas de reformado con vapor.

Se analizó el comportamiento de cada catalizador frente a las diferentes reacciones de reformación, y se determinó la reactividad en orden decreciente POM ≈ MR > DR ≈ SR, lo que no cambia por las modificaciones del soporte.

Los resultados obtenidos en la reacción SR demostraron que la velocidad de reacción es similar a la DR, tal como se cita en bibliografía. Los resultados de MR demostraron que el reemplazo de H₂O por O₂ en la mezcla de reacción, con relación CH₄/O₂/H₂O= 2/1/1, provocó un marcado aumento en la actividad catalítica. Esto se explicó considerando que en primer lugar ocurriría una rápida combustión de parte del metano con todo el oxígeno presente en la alimentación y debido al aumento de la temperatura causado por esta reacción exotérmica de combustión provocaría el incremento de la velocidad del reformado.

Dado que en los ensayos de la reacción POM, el CO resultó como producto primario de reacción, no puede descartarse el mecanismo de una etapa y por ello, los resultados del presente estudio indicarían, en la oxidación parcial de metano, la coexistencia de ambos mecanismos, en una y en dos etapas.

Las altas relaciones H₂/CO comparadas a los valores estequiométricos para las reacciones SR, POM y MR, obtenidos a bajas temperaturas, sugiere que la importante contribución de la reacción de gas de agua. Al mismo tiempo la disminución de la relación H₂/CO con el aumento de la temperatura es consistente con la presencia de esta reacción, la cual se encuentra desfavorecida a altas temperaturas.

Respecto a las diferencias entre los catalizadores, se observó que la mayor actividad frente a todas las reacciones de reformación se obtuvo con los soportes modificados, lo cual en principio está de acuerdo con una mayor concentración de sitios activos en la superficie. En particular, los sistemas con 5% de modificadores resultaron siempre en niveles superiores a Niα (Figura IV.20).

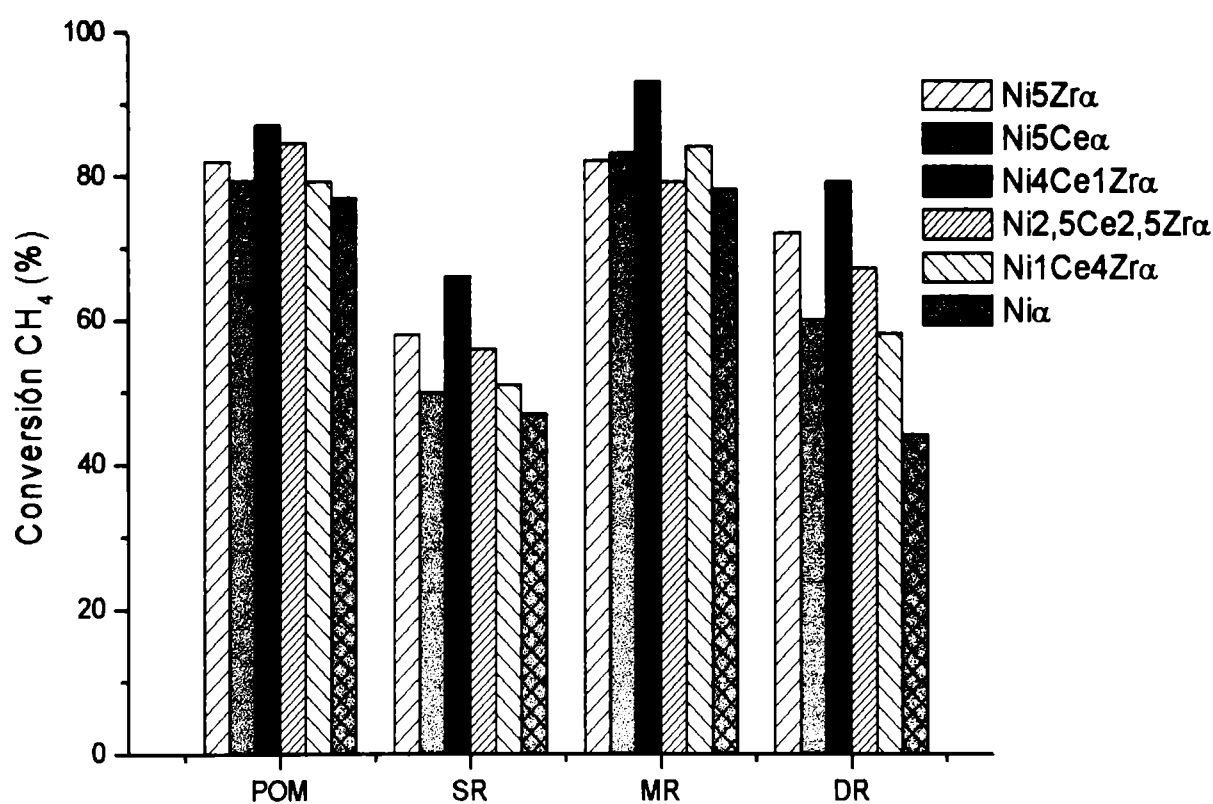


Figura IV.20 Conversión de metano a 600°C en reacciones POM, SR, MR y DR.

Frente a las diferentes mezclas de reacción se puso en evidencia la activación de CH₄ a menores temperaturas por efecto del soporte. Si se considera que numerosas referencias bibliográficas establecen como paso determinante de la velocidad en las reacciones de reformación a la quimisorción del CH₄, la mayor actividad de los catalizadores modificados podría asociarse no sólo a la mayor concentración de sitios activos sino a la naturaleza de estos sitios que difieren frente a la presencia de CeO₂, ZrO₂ y Ce_xZr_{1-x}O₂ en la alúmina.

Los resultados de la reacción DR mostraron las mayores diferencias en actividad, resultando muy favorable el efecto de la modificación en el soporte. Esto estaría en concordancia con algunos autores que han establecido el rol de los óxidos de Ce y Zr en la quimisorción de CO₂.

Con respecto a los compositos, la muestra Ni4Ce1Zr α presentó la mayor actividad frente a todas las reacciones, poniendo en evidencia la importancia de la relación Ce:Zr = 4 en el soporte, para la formación del óxido mixto Ce_{0,8}Zr_{0,2}O₂, y así a la formación de fases activas de mayor reducibilidad.

CAPÍTULO V

V.1 Introducción.

El análisis de la estabilidad de la fase activa es muy importante cuando se estudian procesos de reformación de metano a gas de síntesis, debido a las condiciones termodinámicamente favorables para la formación de carbón y sinterizado [1-4].

Este capítulo incluye el estudio de la estabilidad catalítica realizado a partir de ensayos de reacción en condiciones muy severas, de manera tal de evaluar la contribución de los mecanismos de sinterizado y deposición de carbón en la desactivación de los materiales. Se seleccionaron las condiciones de trabajo basadas en datos bibliográficos, termodinámicos y catalíticos, de modo de acelerar la desactivación. Se le otorgó especial énfasis a la evaluación de la deposición de carbón por considerarla crítica en los sistemas basados en Ni.

Se presentarán en primer lugar los resultados de la actividad en el tiempo y posteriormente la caracterización de las muestras pos-reacción aplicando técnicas como la oxidación a temperatura programada asociada al análisis termogravimétrico (TPO-TGA), microscopía electrónica de transmisión (TEM) y espectroscopia Raman.

Los resultados presentados en este capítulo se consideran de interés para completar la evaluación del efecto de la modificación del soporte sobre las propiedades catalíticas.

V.2 Desactivación de la fase metálica activa.

V.2.1 Desactivación por sinterizado de la fase metálica activa.

La desactivación térmica es uno de los principales problemas en los catalizadores metálicos soportados cuando se opera a altas temperaturas. Esta desactivación es el resultado de diferentes causas [5]:

- a) pérdida de superficie metálica por un aumento del tamaño de los cristales de la fase activa.
- b) disminución del área superficial del soporte por colapsamiento del mismo.
- c) reacciones y/o transformaciones de la fase activa hacia fases no catalíticas.
- d) pérdida del material activo por vaporización o volatilización.

El sinterizado es un fenómeno de degradación térmica que da lugar a la desactivación del catalizador por pérdida del área específica del mismo debido a un

crecimiento de cristales en la fase catalítica, o bien por la pérdida del área del soporte. Es un proceso que tiene lugar a elevadas temperaturas, superiores a 500°C, y generalmente se acelera en presencia de vapor de agua. En el trabajo de Ferretti y colab., se demuestra claramente que la presencia de vapor de agua en la mezcla de alimentación, provoca una marcada disminución del área metálica en catalizadores de níquel soportados [6]. La importancia de estudiar el mecanismo de sinterizado en catalizadores de Ni se debe a que resulta difícil prevenirlo y en la mayoría de los casos conduce a una desactivación irreversible. De todos los procesos de reformación estudiados en este trabajo de tesis, el reformado con vapor resulta el que presenta la condición más favorable para el sinterizado debido a la presencia de vapor de agua.

Para evaluar la resistencia al sinterizado de los catalizadores estudiados, se empleó como metodología un ensayo de reformación con vapor de agua con un intervalo de aplicación de vapor agua pura a 800°C para dar más severidad al ensayo. Estas experiencias, luego de la pre-reducción, comienzan con la reacción SR a 600°C, un caudal de alimentación de 18 cm³min⁻¹, composición N₂/CH₄/H₂O= 1/1/1 y masa de catalizador 25 mg. Luego de 1 hora en reacción se hace pasar por el lecho catalítico una mezcla de vapor de agua e hidrógeno (este último para evitar la oxidación del catalizador) llevando la temperatura hasta 800°C durante aproximadamente dos horas. Posteriormente el sistema se enfría hasta 600°C y se vuelve a medir la actividad de SR en las condiciones iniciales.

Catalizador	X _{CH₄} (%) inicial	X _{CH₄} (%) final	a _{CH₄}	%C (TPO/TGA)	% Incremento de diámetro partícula (*) (TEM)
Niα	23	8	0.35	0,33	60
Ni1Zrα	39	6	0.15	0,25	47
Ni0.8Ce0.2Zrα	38	32	0.84	0,10	25
Ni0.5Ce0.5Zrα	39	31	0.80	0,15	28
Ni0.2Ce0.8Zrα	35	26	0.74	0,12	30
Ni1Ceα	35	23	0.65	0,22	37

Tabla V.1 Resultados obtenidos luego del proceso de sinterizado.

(*) % Incremento: [(d_{TEM} posreacción - d_{TEM} fresco/d_{TEM} fresco)x100].

Los resultados se expresan como coeficiente de actividad catalítica (a_{CH_4}) que representa la conversión de metano final dividida la conversión de metano inicial.

De los resultados presentados en la Tabla V.1, resulta evidente que el mayor grado de desactivación lo presentan las muestras $\text{Ni}\alpha$ y $\text{Ni1Zr}\alpha$, a_{CH_4} : 0,35 y 0,15 respectivamente. Para evaluar el mecanismo predominante en la desactivación se determinó por TEM, en las muestras pos-reacción, el diámetro medio de partícula (d_{va}) y el contenido de carbón depositado (por TPO/TGA) (ver Tabla V.1). Se observa que si bien no puede descartarse la deposición de carbón durante el ensayo, el contenido del mismo se encuentra en niveles muy bajos, menor a 0,35% p/p. En cambio, resulta considerable el aumento del tamaño de partícula metálica que presentan los catalizadores con mayor desactivación (60 y 47%), por lo que podemos considerar que el sinterizado es el mecanismo responsable de la desactivación observada. De este modo los sistemas $\text{Ni}\alpha$ y $\text{Ni1Zr}\alpha$ resultan menos resistentes frente a este mecanismo.

En $\text{Ni}\alpha$, el soporte $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ es una fase muy estable térmicamente, pero el sinterizado tendría lugar por el crecimiento de las partículas metálicas de las fases de óxidos de níquel de débil interacción con el soporte, tal fue observado en los resultados del Capítulo III.

En el catalizador $\text{Ni1Zr}\alpha$, se observó la mayor desactivación (a_{CH_4} : 0,15), si bien no hay un aumento de tamaño de partícula tan drástico como $\text{Ni}\alpha$. La mayor desactivación podría explicarse teniendo en cuenta que la circonia puede migrar sobre la partícula metálica cubriendo sitios activos, tal como fuera reportado en literatura [7].

En el catalizador $\text{Ni1Ce}\alpha$, la desactivación es menor (a_{CH_4} : 0,50) que $\text{Ni1Zr}\alpha$ y $\text{Ni}\alpha$. Se ha mencionado ya que el uso de soportes puros de CeO_2 es de gran interés debido a su capacidad para funcionar como buffer de almacenamiento de oxígeno ligado a la facilidad de para transitar entre los estados de oxidación Ce^{+4} a Ce^{+3} , es decir, de sus propiedades redox [8,9]. Sin embargo el CeO_2 puro empleado como soporte tiene como desventaja su baja estabilidad térmica [10]. La sinterización provoca un efecto importante en las propiedades redox, disminuyendo su capacidad de almacenamiento de oxígeno.

Los resultados de los compositos muestran el menor grado de desactivación (a_{CH_4} : 0,74-0,84). Esto indicaría que la incorporación de Zr^{+4} estabiliza térmicamente el CeO_2 , y que la proporción de Ce^{+4} y Zr^{+4} afecta la estabilidad térmica del soporte. Se

puede afirmar que la modificación del soporte por una capa de óxido mixto del tipo $Ce_xZr_{1-x}O_2$ mejora notablemente la estabilidad térmica del catalizador.

V.2.2 Desactivación por deposición de carbón.

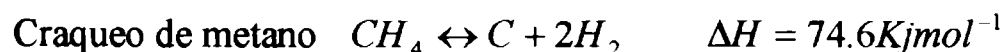
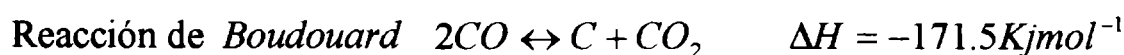
La desactivación por formación de carbón representa un serio problema operacional, sea por la formación de una película no reactiva que desactiva la fase metálica superficial por cubrimiento del sitio activo, como por la formación de estructuras de carbón filamentosas, denominadas “whisker”. Los filamentos tipo whisker tienen una resistencia mecánica muy alta, por lo que su desarrollo y crecimiento obtura los poros del catalizador y termina luego destruyendo la pastilla del catalizador. Esto genera polvos finos, provoca un aumento en la caída de presión y posteriormente conduce a un recalentamiento de los tubos reformadores, lo cual impide continuar con la operación de reformado de una planta de proceso industrial.

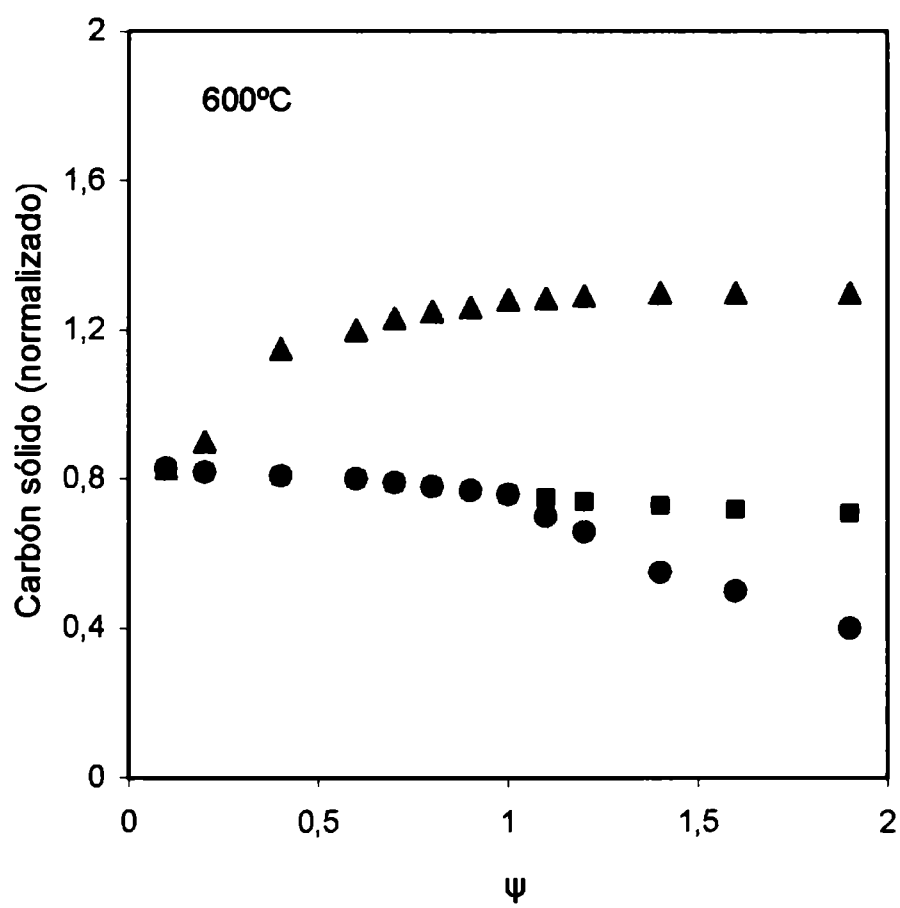
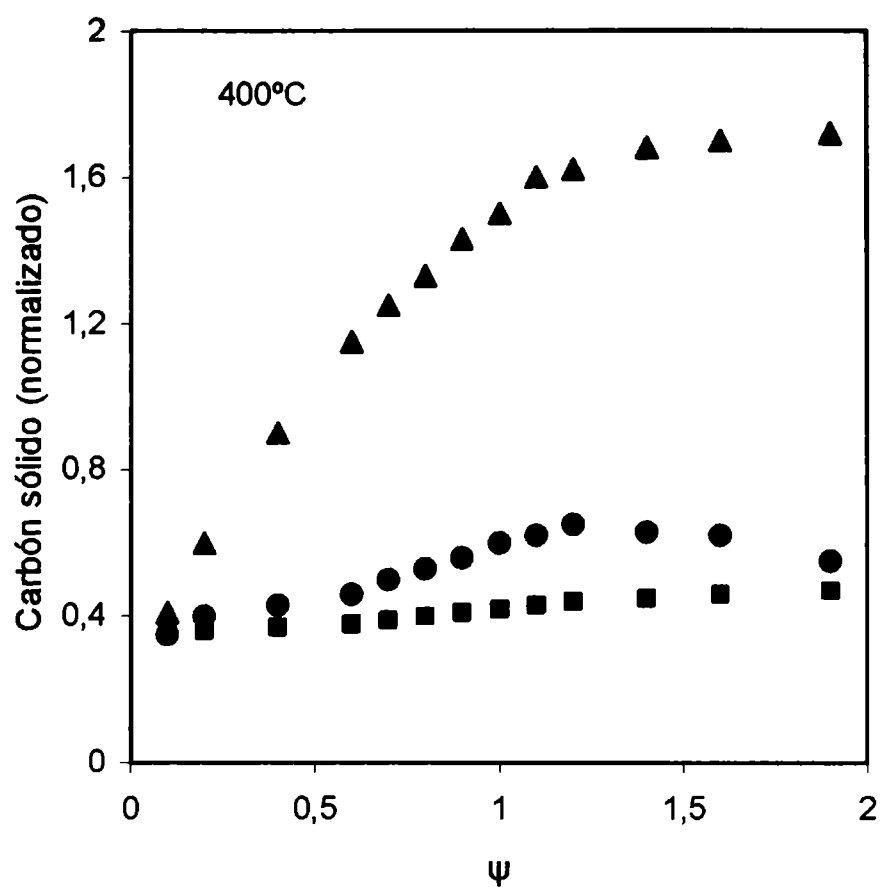
V.2.2.1 Consideraciones Termodinámicas.

Zhu realizó cálculos termodinámicos sobre la formación de carbón en los diferentes procesos de reformado de metano, que resultan interesantes analizar [11].

Las Figuras V.1 resumen los resultados de predicción de carbón formado, considerando las reacciones de Boudouard y craqueo de metano como las principales reacciones que originan carbón durante las diferentes reformaciones, a presión constante e igual a 1 atm, en función de dos variables independientes, temperatura y concentración de los reactivos, esta última expresada como ψ , que varía entre 0.1 y 2

(donde $\psi = \frac{O_2/0.5 + H_2O/1 + CO_2/1}{CH_4}$).





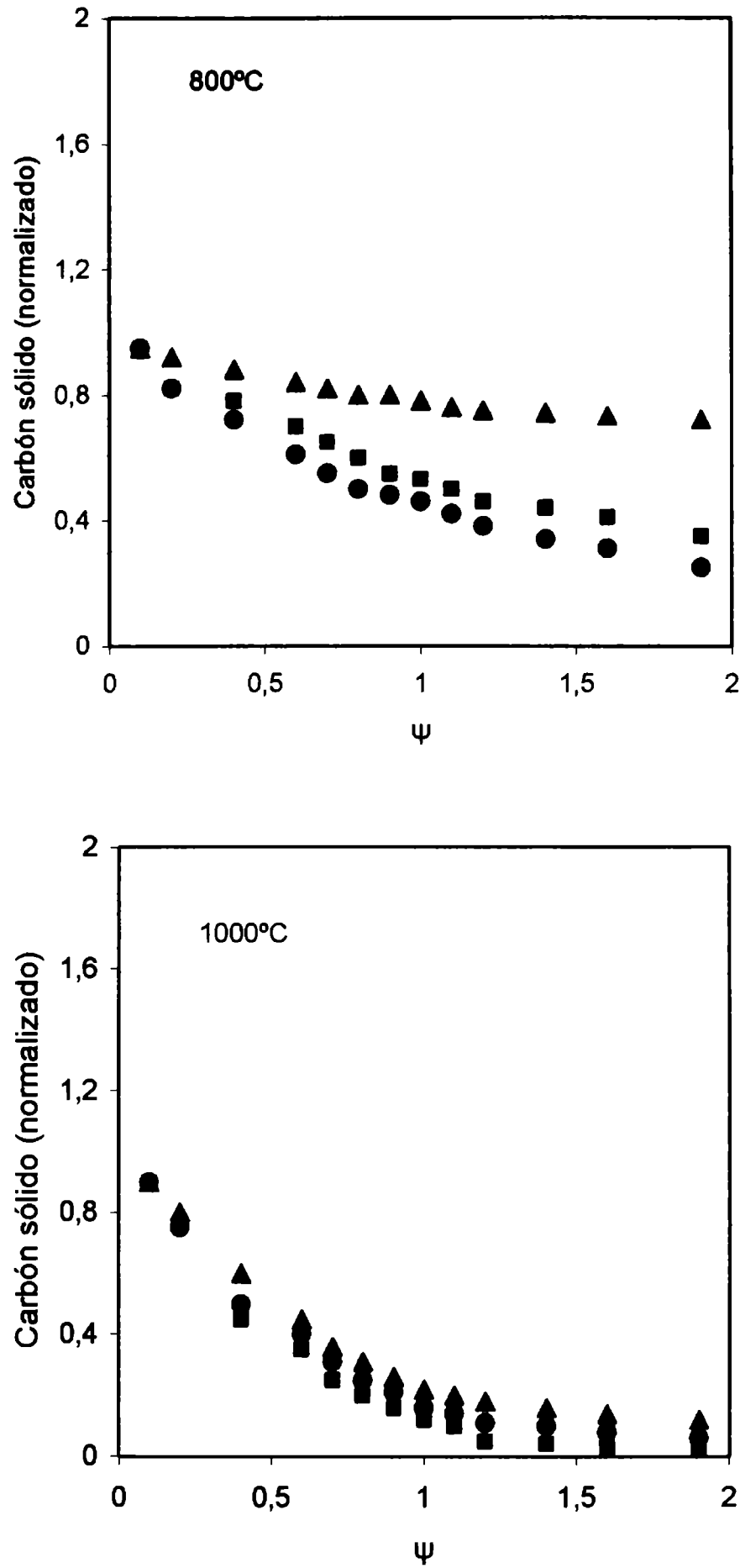


Figura V.1 Formación de carbón a presión atmosférica en función de la temperatura y de la composición de alimentación. ▲ Reformado con CO₂ (DR), ■ Reformado con vapor de agua (SR), ● Oxidación parcial (POM).

Fuente: Zhu J. N, PhD Thesis, Department of Chemical Engineering, Curtin University of Technology, 2001.

Se puede apreciar que a bajas temperaturas ($T \leq 600^\circ\text{C}$), los cálculos termodinámicos indican que DR tiene una tendencia general de mayor deposición de carbón que en SR y POM, para todo el rango de alimentación ψ . A $T \sim 800^\circ\text{C}$, la formación de carbón siempre está presente aún cuando aumenta ψ , sobre todo para DR. A temperaturas más elevadas ($\sim 1000^\circ\text{C}$), el contenido de carbón disminuye cuando aumenta ψ . Esto significa que a altas temperaturas un cambio en la alimentación, por ejemplo de $\psi = 1$ a $\psi = 1,1$ puede reducir notablemente la formación de carbón para los tres procesos de reformado [11].

Hasta aquí queda claro que la formación de carbón es el denominador común en cualquiera de los procesos de reformado que se esté estudiando. Se puede apreciar que para temperaturas cercanas a 700°C la formación de carbón alcanza un máximo para las tres reacciones de reformado de metano, siendo el contenido de carbón el siguiente: DR > SR > POM [11].

En este análisis termodinámico, para el caso particular de la reacción DR, se pueden distinguir 3 zonas de formación de carbón según el nivel térmico: (i) Zona 1: $400\text{-}600^\circ\text{C}$, el carbón aumenta con los incrementos de temperatura y ψ ; (ii) Zona 2: $600\text{-}1200^\circ\text{C}$, el carbón disminuye con los incrementos en la temperatura y ψ ; y (iii) Zona 3: $>1200^\circ\text{C}$, la formación de carbón es muy baja e independiente de la temperatura y ψ .

Wang y colab. emplearon el cambio de energía libre estándar (ΔG°) de las principales reacciones en reformado con CO_2 , para determinar las temperaturas mínimas o máximas de cada reacción [12]. Los resultados sintetizados en la Tabla V.2 indican que a temperaturas mayores a 600°C , la reacción DR es acompañada por la reacción de craqueo de metano; mientras que por encima de 800°C se puede despreciar la presencia de las reacciones de gas de agua o “WGS” y de “Boudouard”. En el rango de temperaturas de reacción de 550 a 700°C pueden ocurrir ambas reacciones generadoras de carbón, el craqueo de metano y la reacción de “Boudouard”.

		Reacción	
		$CO_2 + CH_4 \rightarrow 2CO + 2H_2$ $\Delta H^\circ = 247KJ/mol$ $\Delta G^\circ = 61770 - 67.32T$	$CO_2 + H_2 \rightarrow H_2O + CO$ $\Delta H^\circ = 41KJ/mol$ $\Delta G^\circ = -8545 + 7.84T$
Temp.límite (°C)	607 (límite inferior)	790 (límite superior)	
		Reacción	
		$2CO \rightarrow CO_2 + C$ $\Delta H^\circ = -172KJ/mol$ $\Delta G^\circ = -39810 + 40.87T$	$CH_4 \rightarrow C + 2H_2$ $\Delta H^\circ = 75KJ/mol$ $\Delta G^\circ = 21960 - 26.45T$
Temp.límite (°C)	700 (límite superior)	521 (límite inferior)	

Tabla V.2 Temperaturas límite para las reacciones del sistema CO₂/CH₄ a presión atmosférica.

V.2.2.2 Consideraciones catalíticas.

Si bien son válidas las consideraciones termodinámicas, es muy importante analizar el rol del catalizador en la formación de carbón. Los catalizadores basados en metales nobles han sido reportados como mas activos y menos sensibles a la formación de carbón comparados con los catalizadores de Ni. Sin embargo considerando el alto costo y la baja disponibilidad de los metales nobles, resulta un desafío el diseño y desarrollo de catalizadores a base de Ni más resistentes a la desactivación por deposición de carbón.

Desde el punto de vista del catalizador, los procesos conducentes a la generación de carbón pueden inhibirse por: (i) la adición de promotores metálicos al catalizador; (ii) modificaciones en la composición del soporte; y (iii) mayor dispersión del níquel. Ha sido demostrado que sobre partículas pequeñas de níquel, por debajo de 6 nm, el mecanismo de generación de carbón filamentoso resulta completamente inhibido. Sin embargo, en una operación estable, debido a las severas condiciones operativas utilizadas en la reformación de metano (cualquiera sea el proceso), no resulta posible imaginar catalizadores soportados a base de Ni, capaces de operar con valores de dispersión tan elevados. Por lo tanto la inhibición o disminución de la velocidad de

formación de carbón por el uso de catalizadores altamente dispersos, es una opción poco interesante desde un punto de vista práctico.

En bibliografía se han reportado diferentes formas de mejorar la resistencia a la deposición de carbón en catalizadores a base de Ni. Entre ellos se puede citar los siguientes:

a) Modificando la estructura del catalizador. La formación de NiAl_2O_4 durante los pre-tratamientos provoca una marcada disminución en el contenido de carbón [13].

b) El agregado de promotores metálicos como el Sn pueden eliminar el agregado de grandes ensambles de átomos metálicos necesarios para la formación de depósitos de carbón [14].

c) El uso de soportes que presentan una marcada basicidad de Lewis o en soportes que han sido modificados en tal sentido con metales alcalinos como Li o K [15,16].

d) Aplicando soportes de óxidos tales como TiO_2 , La_2O_3 , ZrO_2 , CeO_2 , o combinaciones de ellos [17,18].

Esto indica el importante rol que desempeña el soporte en la supresión de la formación de carbón. En lo que respecta a los soportes basados en alúminas, uno de los sistemas mas estudiados para el reformado de metano es $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. Sin embargo, ya se ha mencionado que esta forma de alúmina es inestable térmicamente a altas temperaturas ($> 600^\circ\text{C}$) dada la transformación a la fase $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$. Por otro lado, se han aplicado soportes puros de CeO_2 y ZrO_2 , debido a su capacidad de almacenamiento de oxígeno (OSC) que favorecen la gasificación del carbón formado durante el reformado [19,20]. Sin embargo la principal desventaja que presentan los soportes puros de CeO_2 y ZrO_2 es su elevado costo que los hacen muy difícil de aplicar en formulaciones comerciales.

V.3 Ensayos de estabilidad frente a la deposición de carbón.

De todas las consideraciones vistas en los puntos anteriores, queda claro que la reacción de reformado con CO_2 (DR) es la que más favorece a la desactivación por formación de carbón, dada la mayor contribución de carbón en la alimentación (CH_4 y CO_2) y el alto nivel térmico requerido. Por esta razón se elige esta reacción para la evaluación de la estabilidad frente a la deposición de carbón.

Los resultados de actividad en el tiempo (a_{CH_4}) para todas las reacciones estudiadas, Figura V.2, permiten confirmar la mayor desactivación en DR.

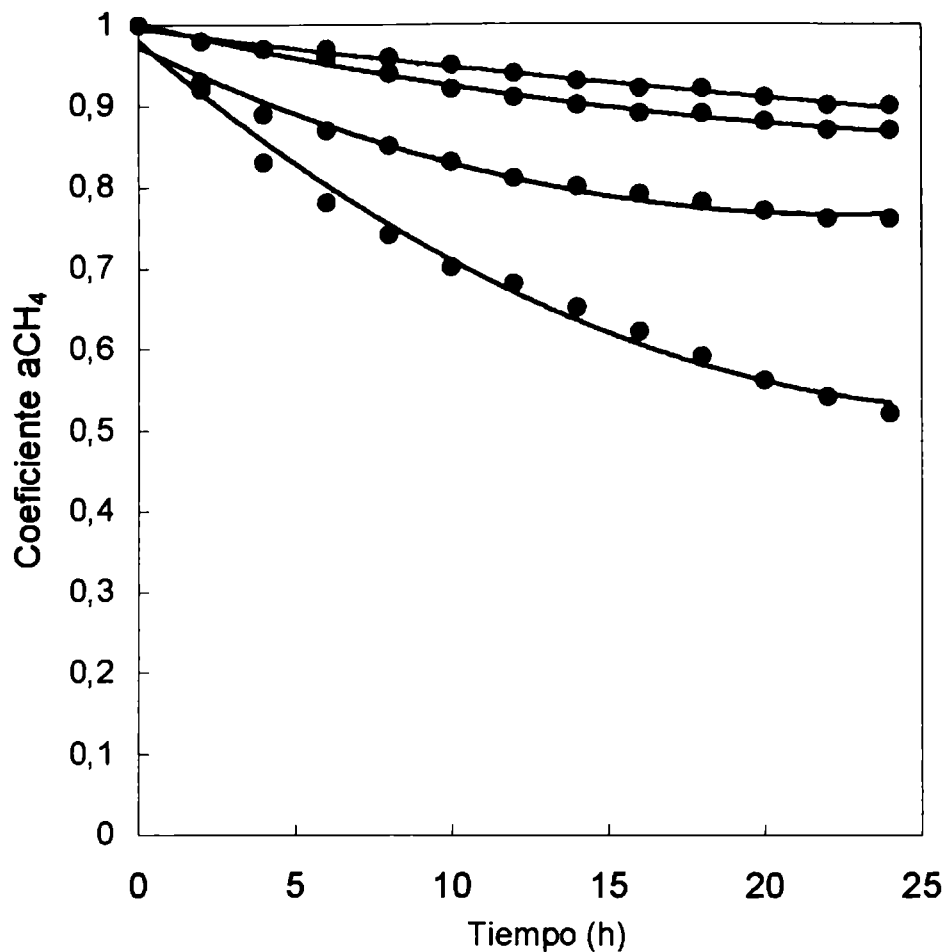


Figura V.2 Ensayos de estabilidad.

● POM ($N_2/CH_4/O_2=10/2/1$); ● MR ($N_2/CH_4/O_2/H_2O=10/2/2/1$); ● SR ($N_2/CH_4/H_2O=10/2/2$); ● DR ($N_2/CH_4/CO_2=14/2/2$). Condiciones: $65 \text{ cm}^3\text{min}^{-1}$, 20 mg de $Ni\alpha$, Temperatura 700°C .

Para diseñar una experiencia DR aún más severa, que acelere la desactivación y favorezca la deposición de carbón, se trabajó con bajos caudales de alimentación, y bajo nivel de dilución inerte en la mezcla de reacción. Esta situación podría representar una condición de operación similar a la de un reactor de membrana, por lo que también se eligió como temperatura de trabajo 550°C [21,22]. Esta baja temperatura favorece al análisis de la deposición de carbón, ya que se minimiza la contribución de la desactivación térmica.

Los ensayos se realizaron empleando una relación de $N_2/CH_4/CO_2 = 1:1:1$, con un caudal total de $17 \text{ cm}^3\text{min}^{-1}$, y los resultados obtenidos se muestran en las Figuras V.3 y V.4.

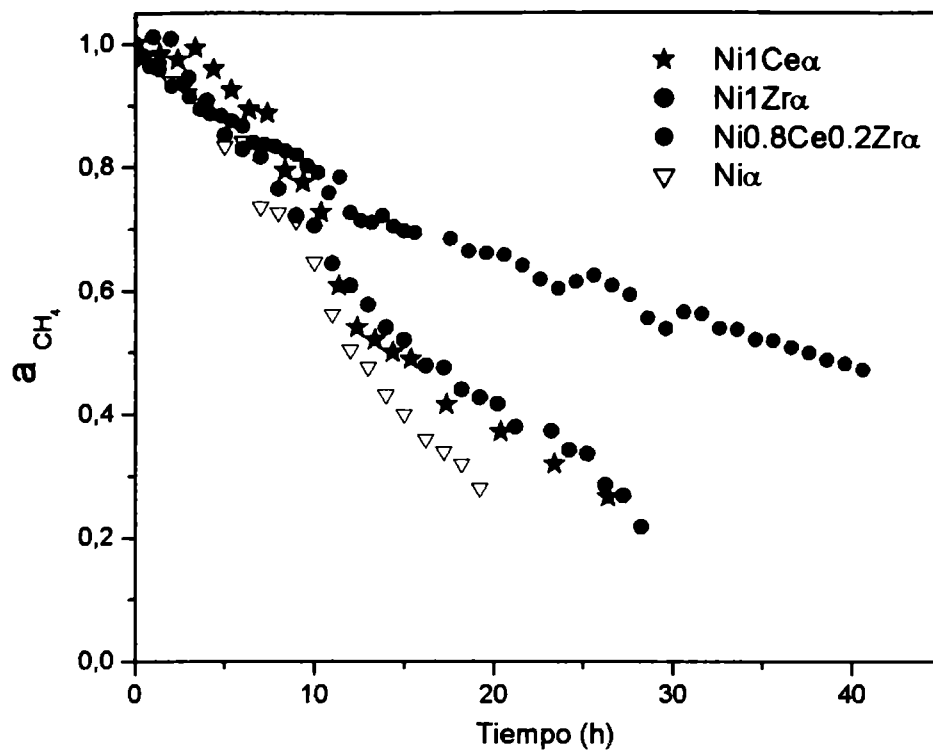


Figura V.3 Estabilidad frente a DR. $T=550^{\circ}C$ ($W/F= 4.9 \cdot 10^{-5} \text{ g h ml}^{-1}$) $p_{CH_4} = 0.33 \text{ atm}$.

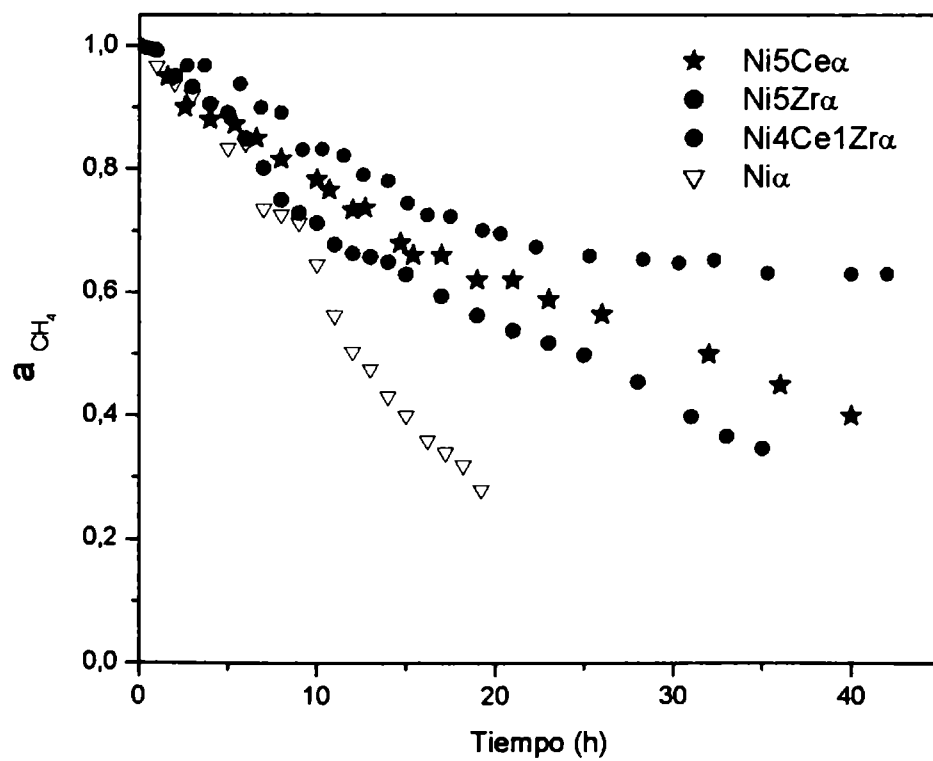


Figura V.4 Estabilidad frente a DR. $T=550^{\circ}C$ ($W/F= 4.9 \cdot 10^{-5} \text{ g h ml}^{-1}$) $p_{CH_4} = 0.33 \text{ atm}$.

En la Figura V.3, se puede observar que el sistema con mayor estabilidad es el compuesto $Ni_{0.8}Ce_{0.2}Zr_{\alpha}$, lo que remarca nuevamente el efecto sinérgico entre ambos modificadores Ce y Zr [23,24]. En los sistemas con 5% de óxidos en el soporte (Figura V.4), los catalizadores Ni_5Zr_{α} y Ni_5Ce_{α} tienen mayor estabilidad que Ni_{α} , siendo el más estable el compuesto $Ni_4Ce_1Zr_{\alpha}$.

Los contenidos de carbón para las muestras posreacción DR a 550°C se muestran en la Tabla V.3. Si bien en estas condiciones se deposita gran cantidad de carbón sobre el catalizador, puede apreciarse que los compuestos $Ni_{0.8}Ce_{0.2}Zr_{\alpha}$ y $Ni_4Ce_1Zr_{\alpha}$ presentan menos carbón.

Catalizador	Contenido de C (%)	Catalizador	Contenido de C (%)
Ni_{α}	60	Ni_{α}	60
Ni_1Ce_{α}	48	Ni_5Ce_{α}	45
Ni_1Zr_{α}	54	Ni_5Zr_{α}	56
$Ni_{0.8}Ce_{0.2}Zr_{\alpha}$	40	$Ni_4Ce_1Zr_{\alpha}$	38

Tabla V.3 Contenido de carbón, C (%), para las muestras posreacción de 40 hs del test estabilidad.

Se evaluó el efecto de la relación de reactivos CO_2/CH_4 en el rango de 1 a 1,6 utilizando N_2 como balance y manteniendo constante la presión parcial de metano ($p_{CH_4} = 0.33atm$), con el objetivo de reducir la formación de carbón [12,25,26]. En la Figura V.5, se muestran los resultados de la reacción de estabilidad DR a 550°C para el catalizador $Ni_{0.8}Ce_{0.2}Zr_{\alpha}$, donde se observa que a medida que aumenta la relación CO_2/CH_4 , es más estable la actividad y es menor el contenido de carbón (Tabla V.4). Sin embargo, se puede apreciar que estos cambios si bien conducen a niveles aceptables de actividad, no logran eliminar la formación de carbón en condiciones típicas de operación de un reactor de membrana. La presencia de este carbón no desactivante es un claro indicio de la formación de filamentos o whiskers.

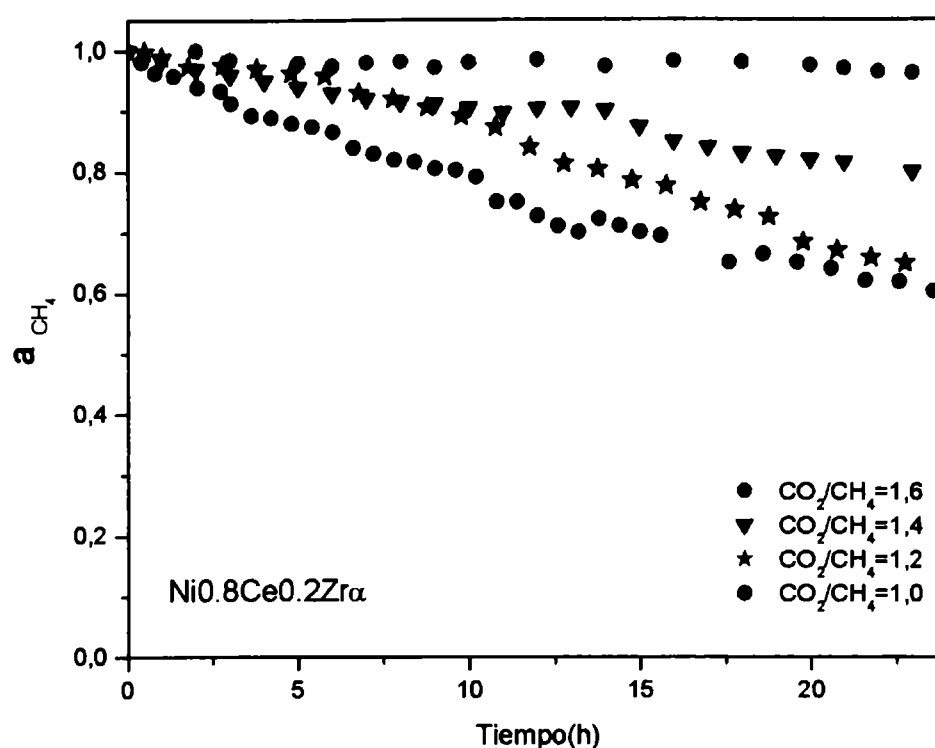


Figura V.5 Estabilidad frente a DR. Alimentación variable, N_2 como balance, caudal total $17 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$, temperatura 550°C ($W/F = 4.9 \cdot 10^{-5} \text{ g h ml}^{-1}$) $p_{CH_4} = 0.33 \text{ atm}$ constante, catalizador $Ni_{0.8}Ce_{0.2}Zr_{\alpha}$.

Catalizador	Alimentación CO_2/CH_4	Contenido de C (%)
$Ni_{0.8}Ce_{0.2}Zr_{\alpha}$	1.0	40
$Ni_{0.8}Ce_{0.2}Zr_{\alpha}$	1.2	39
$Ni_{0.8}Ce_{0.2}Zr_{\alpha}$	1.4	33
$Ni_{0.8}Ce_{0.2}Zr_{\alpha}$	1.6	25

Tabla V.4 Contenido de carbón, C (%), para las muestras posreacción de estabilidad DR. Alimentación variable, N_2 como balance, caudal total $17 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$, temperatura 550°C ($W/F = 4.9 \cdot 10^{-5} \text{ g h ml}^{-1}$) $p_{CH_4} = 0.33 \text{ atm}$ constante, catalizador $Ni_{0.8}Ce_{0.2}Zr_{\alpha}$.

Se procedió a ensayar condiciones severas y representativas de un reactor de lecho fijo, realizando experiencias de la reacción DR con caudal de alimentación total $130 \text{ cm}^3/\text{min}$, composición $N_2/CH_4/CO_2 = 14/2/2$, 700°C , durante aproximadamente 70

horas de reacción. Los resultados se presentan en términos del coeficiente de actividad catalítica (a_{CH_4}). La evolución del coeficiente de actividad en el tiempo se muestra en la Figura V.6.

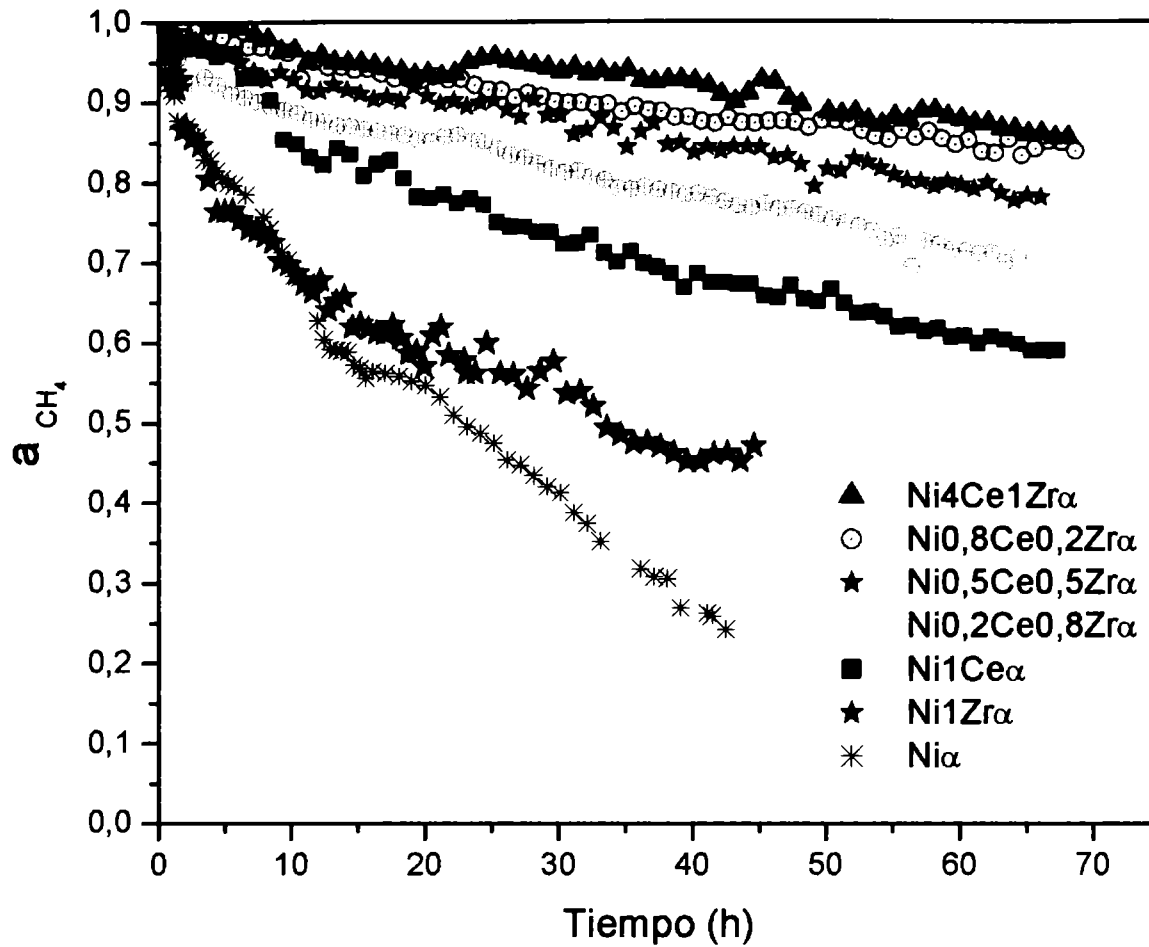


Figura V.6 Estabilidad frente a DR. Alimentación: $N_2/CH_4/CO_2 = 14/2/2$, caudal total $130 \text{ cm}^3/\text{min}$, $T = 700^\circ\text{C}$, $p_{CH_4} = 0.13 \text{ atm}$, $a_{CH_4} = X_{CH_4}(t) / X_{CH_4}(i)$.

Se observa que todos los catalizadores con alúminas modificadas son claramente más estables que el catalizador Ni α . Sin embargo, las mejoras en estabilidad son mayores para los catalizadores modificados con Ce y para los composites de Ce y Zr.

El contenido de carbón de estas muestras posreacción fue determinado por TPO/TGA (Tabla V.5). Mientras Ni α tiene 6,9% p/p de carbón, los composites Ni4Ce1Zr α , Ni0,8Ce0,2Zr α , Ni0,5Ce0,5Zr α y Ni0,2Ce0,8Zr α tienen un contenido de carbón menor al 0,6% p/p, un orden de magnitud menor. Los tamaños de partícula de las muestras posreacción (determinado por TEM) muestran un incremento del orden del 30-40 %. Estos resultados permiten concluir que las diferencias de estabilidad en los

catalizadores modificados, están dadas por la mayor resistencia a la deposición de carbón y al sinterizado de la fase activa.

Catalizador	a_{CH_4}	%C (TPO/TGA)	% Incremento de diámetro partícula (*) (TEM)
Ni α	0,24	6,9	40
Ni1Zr α	0,44	1,8	32
Ni4Ce1Zr α	0,86	0,3	24
Ni0.8Ce0.2Zr α	0,84	0,5	26
Ni0.5Ce0.5Zr α	0,78	0,6	27
Ni0.2Ce0.8Zr α	0,70	0,4	27
Ni1Ce α	0,58	2,1	29

Tabla V.5 Resultados obtenidos luego del proceso de deposición decarbón.

(*) % Incremento: $[(d_{TEM} \text{ posreacción} - d_{TEM} \text{ fresco})/d_{TEM} \text{ fresco}] \times 100$.

V.4 Análisis de los depósitos de carbón.

Los depósitos carbonosos pueden presentar tres diferentes tipos de estructuras, tales como “filamentos”, “tubos” y “envolventes”. Las estructuras de carbón sobre níquel citadas en bibliografía con mayor frecuencia, son los filamentos, que poseen la partícula metálica ubicada en el tope, con un espesor de filamento similar al tamaño de partícula. Estas estructuras se considera que no disminuyen la actividad específica del catalizador, pero lo destruyen mecánicamente. La destrucción mecánica, lleva a la formación de un fino particulado, que genera serios problemas fluidodinámicos, debido a que provoca un notable incremento en la resistencia al flujo en los reactores de lecho fijo (elevada pérdida de carga). Con respecto a la presencia de tubos, se ha determinado que por un proceso de grafitización, sólo posible si la temperatura de reacción es superior a los 500°C, los filamentos de carbón evolucionan dando la estructura final de tubos [35].

Las estructuras del tipo envolturas o películas envolventes, se forman a mayores temperaturas de reacción y aparecen sólo en partículas metálicas grandes (>50 nm).

Estas estructuras muestran un alto grado de grafitización, no contienen carbón polimérico y no interaccionan químicamente con el níquel [36]. Estos depósitos envolventes tienen fuerte carácter desactivante.

También merece mencionarse que a muy bajas temperaturas de reacción (<320°C), Bartholomew reporta la formación de depósitos envolventes amorfos de carbón y carburos de níquel másico, los cuales son fácilmente removidos por H₂, pero provocan desactivación [5].

La formación de las diferentes estructuras depende fundamentalmente de la composición de la fase metálica, de la temperatura de reacción y de las características del soporte. La literatura reporta que partículas de níquel (fcc) de caras (100) y (110) son las más favorables para la descomposición de CO, pero que la formación de carbón grafitico depende de las caras (111) y (311) [37]. El tipo de preparación puede tener un marcado efecto sobre la distribución de fases superficiales (mayor contribución de un tipo de fases frente a otras); por lo tanto, la metodología de obtención de estos catalizadores, capaz de orientar hacia diferentes tipos de caras expuestas, puede influir tanto sobre la velocidad, como sobre la naturaleza del depósito de carbón formado.

El trabajo de Wang y colab., da cuenta que dos catalizadores de Ni preparados a partir de diferentes precursores (nitrato y cloruro), presentan muy buenos niveles de estabilidad catalítica frente a la reacción DR ($a_{CH_4} > 0,9$, luego de 24 h de reacción), a pesar de encontrar depósitos de carbón en esas muestras del orden de 15-20 % p/p de C [38]. En la caracterización de estos depósitos por XRD y XPS, concluyen que la naturaleza de los mismos consiste de una estructura de carbón grafitico (-C-C-) dominante, que no desactiva el catalizador. Por otra parte, Zhang y colab., en su trabajo sobre catalizadores Ni/ γ -Al₂O₃ y Ni/La₂O₃ en reformación con CO₂, reportan que dependiendo del soporte, se forman depósitos de carbón grafiticos que bloquean las partículas de níquel desactivándolo de manera total [39].

Investigaciones realizadas por Duprez y colab., encontraron que la reactividad del carbón depende de la localización de éste en el catalizador. El carbón situado sobre la partícula metálica o muy próxima a su entorno, exhibe una alta reactividad a la gasificación. La desactivación causada por deposición de carbón depende de la cantidad, tipo y localización del carbón formado [40].

En esta sección se caracterizan los depósitos de carbón formados durante los ensayos de estabilidad presentados en la sección anterior, aplicando técnicas como la

oxidación a temperatura programada seguida por análisis termogravimétrico (TPO/TGA), Microscopía Electrónica de Transmisión (TEM) y espectroscopia Raman.

El ensayo de TPO/TGA (Figura V.7), tal como ha sido descrito en el Capítulo II, permite determinar la pérdida de peso por combustión del carbón depositado a dióxido de carbono gaseoso.

La temperatura pico del quemado del carbón surge de la derivada de los cambios de peso en función de la temperatura, tal como se muestra en la Figura V.8. Esta temperatura es cercana a 600°C y se modifica ligeramente en $\pm 20^\circ\text{C}$ para los diferentes catalizadores. Esta ligera modificación no permite distinguir diferencias en la naturaleza del carbón depositado.

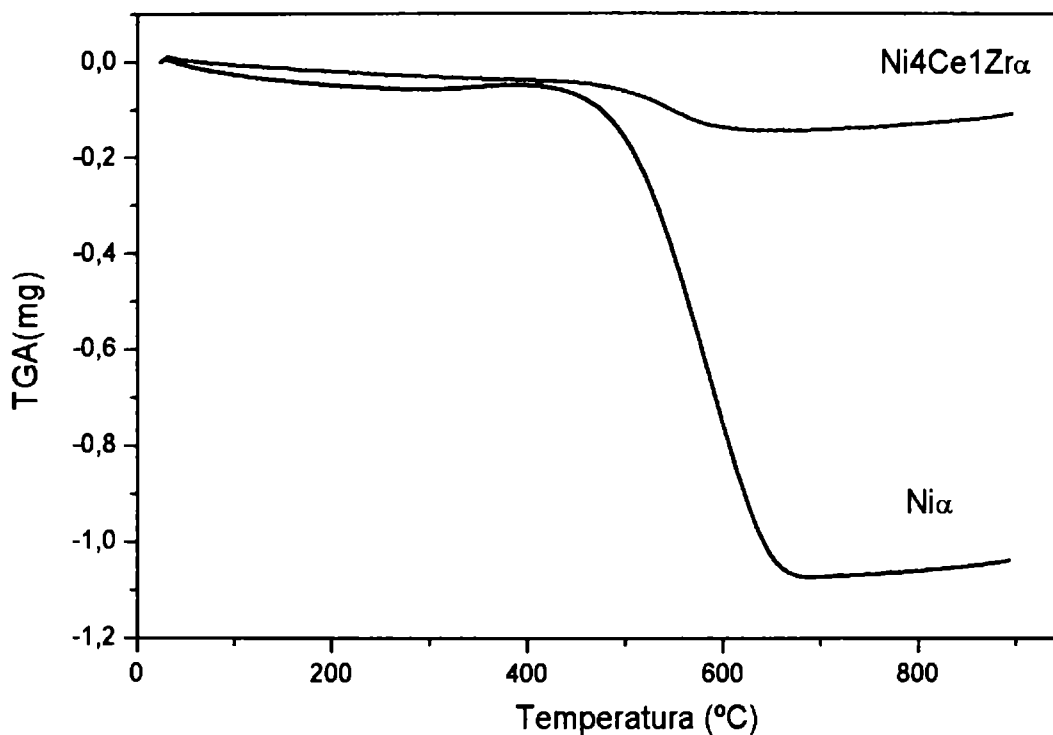


Figura V.7 Variación del peso de las muestras Ni_α y Ni₄Ce₁Zr_α (mg) en función de la temperatura (°C). Condiciones del ensayo: 10 mg de muestra, en corriente de aire de 40 cm³min⁻¹, con programa de calentamiento de 20°C/min desde temperatura ambiente hasta 850°C.

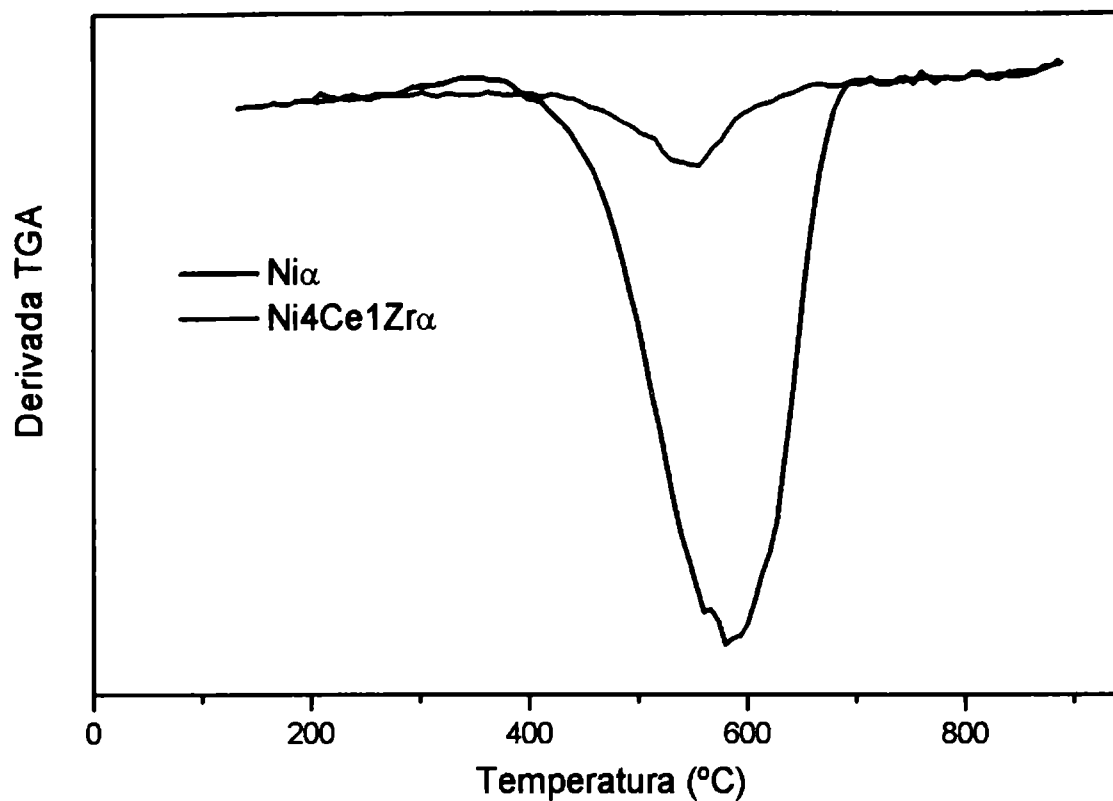


Figura V.8 Derivada de los cambios de peso (mg min^{-1}) en función de la temperatura ($^{\circ}\text{C}$) para las muestras posreacción DR de la Figura V.7.

Las microfotografías TEM de las muestras pos-reacción muestran que la naturaleza predominante del carbón depositado corresponde a estructuras filamentosas tipo “whiskers”, preferencialmente sobre las partículas de mayor tamaño, quedando libres las más pequeñas (Figura V.9). Estos filamentos contienen a la partícula de níquel en su extremo. La presencia de níquel accesible, en el extremo del filamento de carbón, permite la dificultad de establecer una correlación directa entre la actividad catalítica y la cantidad de carbón depositada.

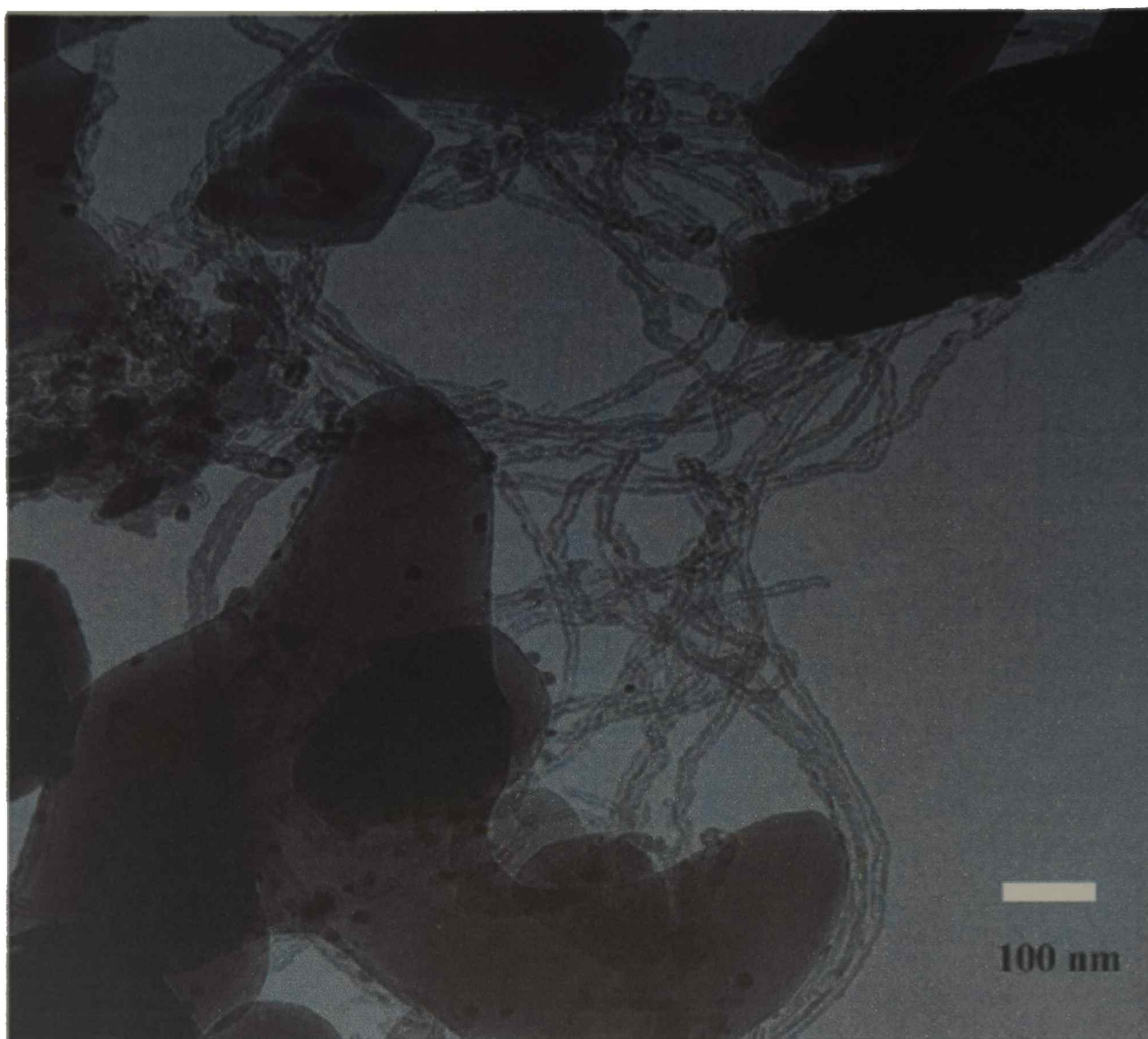


Figura V.9 La figura corresponde a las especies carbonosas obtenidas en el catalizador Ni α posreacción de reformado con dióxido de carbono en condiciones de reactor de lecho fijo.

La presencia de carbono también puede analizarse por espectroscopía Raman [41]. Los espectros Raman de todos los materiales carbonosos exhiben sus picos característicos de primer orden en la región comprendida entre 1000 y 1800 cm^{-1} para energías de excitación no visible e infrarrojo. Para los materiales grafiticos, esa región se refiere a las bandas D (carbono Desordenado) y G (carbono Grafitico), donde la banda G (1500 a 1600 cm^{-1}) es atribuida a la elongación de los enlaces sp^2 de los átomos de carbono pertenecientes tanto a anillos como a cadenas, la banda D (1200 a 1400 cm^{-1}) y la D' (1600 a 1630 cm^{-1}) se debe a los modos de relajación de los átomos

de carbono sp^2 de los anillos. El origen de las bandas D y D' en los materiales carbonosos está relacionado con el desorden (carbón amorfo) de la red de carbonos que conforman la estructura del grafito [42]. Por lo tanto, en las muestras pos-reacción DR resulta de interés analizar la región comprendida entre 1000 y 1800 cm^{-1} . Los diagramas obtenidos se muestran en la Figura V.10, donde no se observan diferencias entre en la contribución de especies de carbón grafitico y amorfo, para los catalizadores analizados.

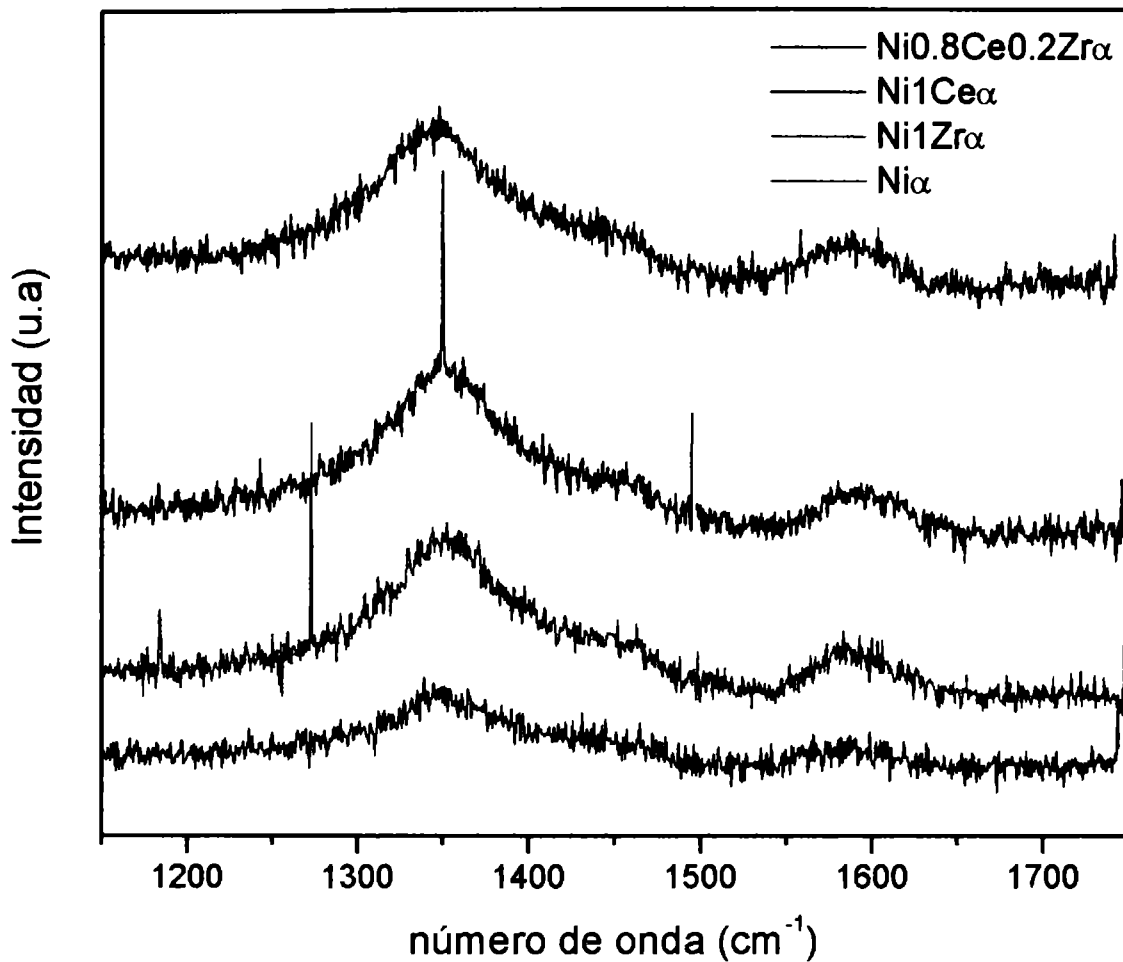


Figura V.10 Espectros Raman de los materiales carbonosos obtenidos luego de la reacción de reformado de metano con dióxido de carbono.

En otros ensayos más específicos, se determinó por TEM las coordenadas de ubicación de las estructuras carbonosas sobre una grilla calibrada. Posteriormente se procedió a analizar por Raman la región predeterminada por TEM. Los resultados indicaron la presencia de estructuras de tipo “tubular”, las que no habían sido evidenciadas por las técnicas precedentes. Sobre la micrografía de la Figura V.11 se indican los dos tipos de estructuras carbonosas, una del tipo filamentosa “*whiskers*” y otra del tipo “tubular” conocida como “*Single Wall Carbon Nanotubes*”.

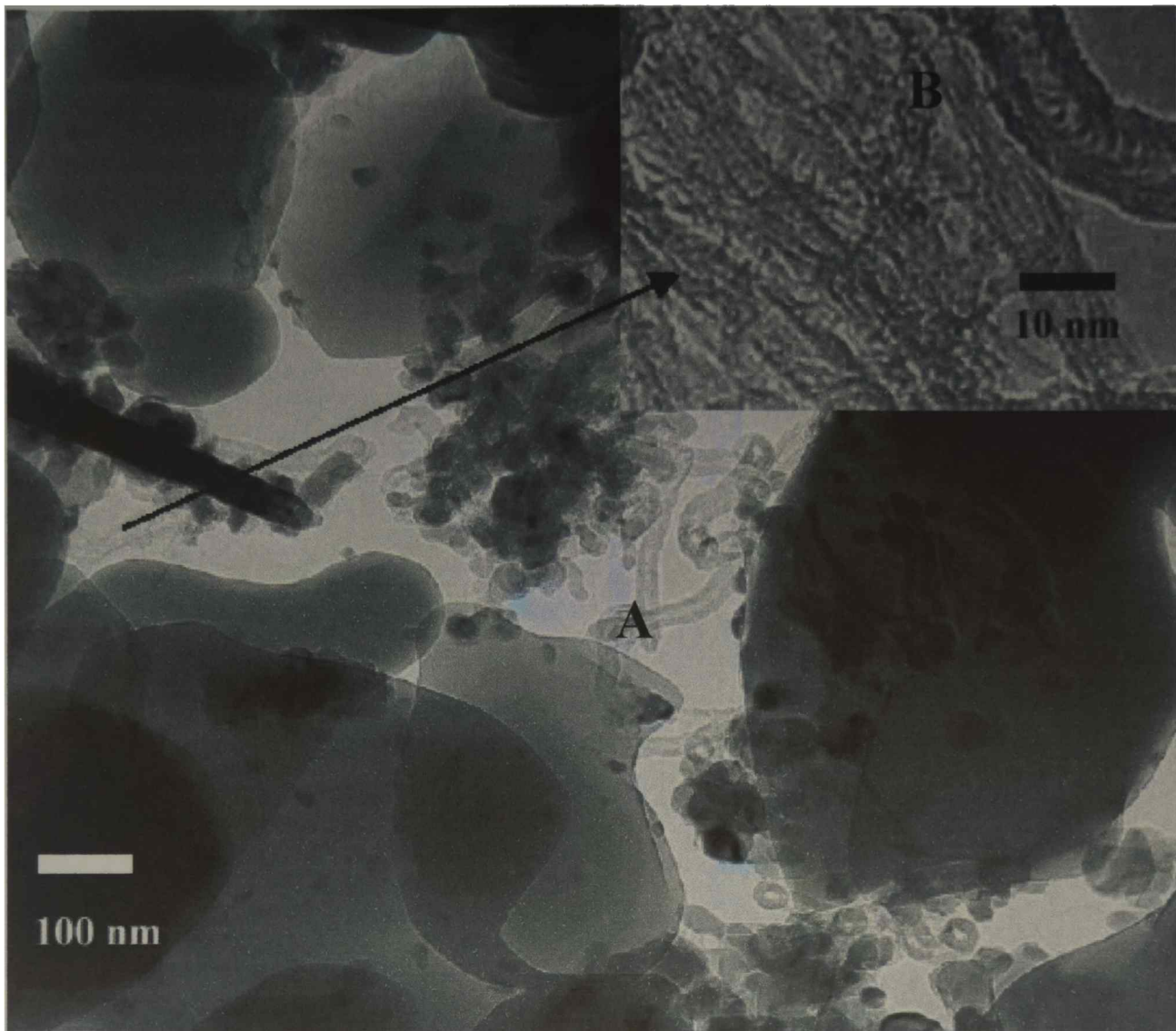


Figura V.11 La figura corresponde al Ni₁Zr_α en donde se puede apreciar los dos tipos de carbón formado. (A) “whiskers”, (B) “Single Wall Carbon Nanotubes”

Los espectros Raman de las especies carbonosas focalizadas por TEM confirmaron la presencia del carbon tubular (Figura V.12), dada por : (i) los modos de respiración radial que comprende la región de 100 a 300 cm^{-1} característicos de los nanotubos de pared única; (ii) la banda tangencial G, cuyo perfil indica el carácter metálico o semiconductor de los SWCN; y (iii) las bandas D (“Disorder-induced”) y G’ (sobretono de D) [43, 44].

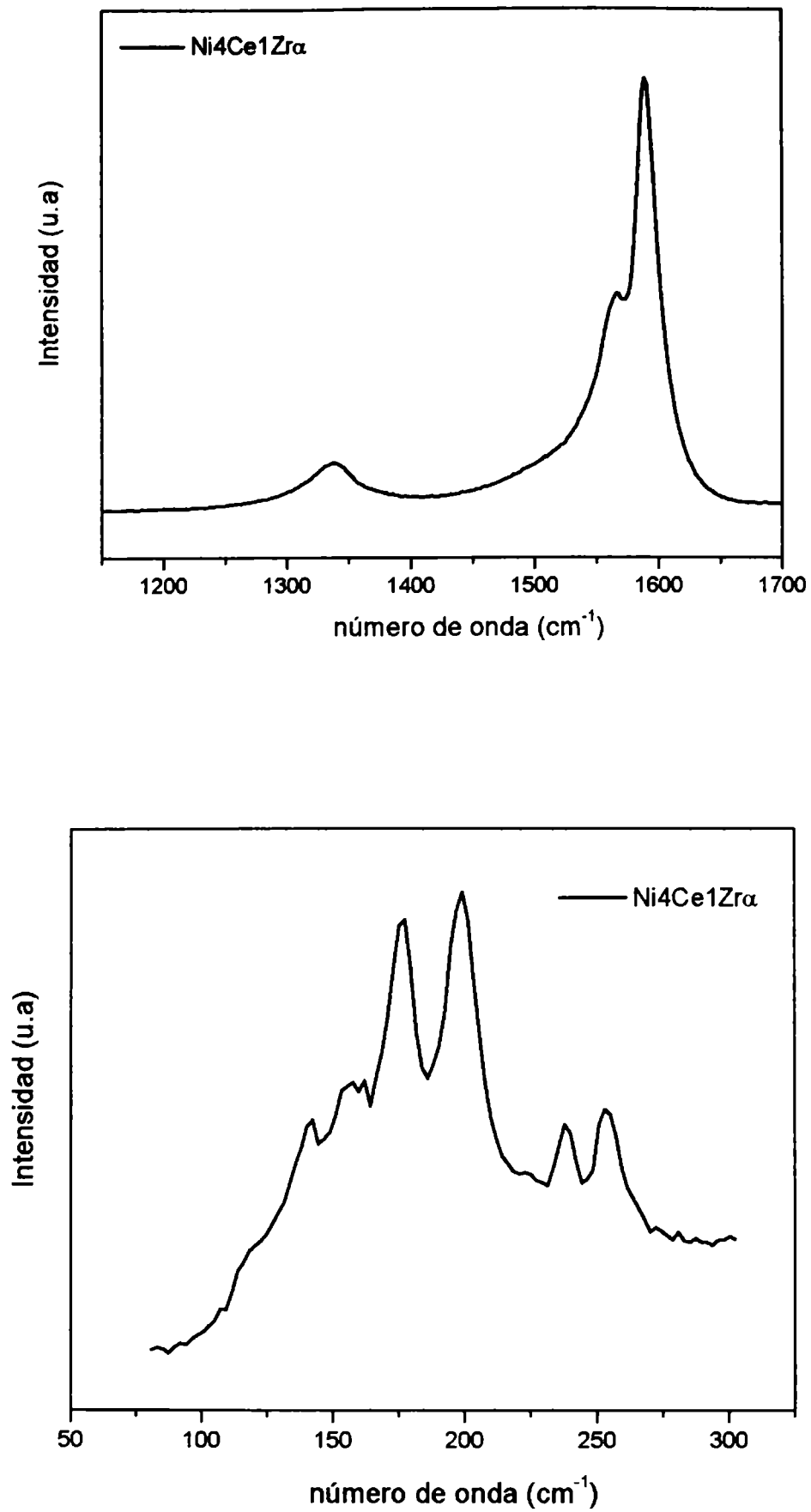


Figura V.12 Espectros Raman de los materiales carbonosos obtenidos luego de la reacción de reformado de metano con dióxido de carbón en el catalizador Ni₄Ce₁Zr_α.

V.5 Conclusiones parciales del capítulo.

El análisis de la estabilidad de la fase activa es muy importante cuando se estudian procesos de reformación de metano a gas de síntesis, debido a las condiciones termodinámicamente favorables hacia la formación de carbón y sinterizado.

Los catalizadores soportados sobre α -Al₂O₃ modificados por el agregado de los óxidos de cerio y circonia presentan mayor resistencia al sinterizado que el sistema Ni α , debido a la presencia de especies de NiO_x de fuerte interacción con el soporte.

En los compositos, la modificación del soporte por una capa de óxido mixto del tipo Ce_xZr_{1-x}O₂, mejora notablemente la performance de los diferentes sistemas catalíticos en especial cuando la relación de composición Ce/Zr es 4/1, tal como ocurre con el catalizador Ni_{0,8}Ce_{0,2}Zr α y Ni₄Ce₁Zr α .

De las consideraciones termodinámicas y catalíticas realizadas, quedó demostrado que la reacción de reformado con CO₂ (DR) es la que más favorece a la desactivación por formación de carbón, dada la mayor contribución de carbono en la alimentación (CH₄ y CO₂) y el alto nivel térmico requerido. Por esta razón se eligió esta reacción para la evaluación de la estabilidad frente a la deposición de carbón.

En condiciones muy severas de reacción, similares a la operación de un reactor de membranas, mejora la estabilidad del catalizador, con menor deposición de carbón por efecto de la modificación del soporte, pero no resulta suficiente para esta aplicación tecnológica.

En los ensayos de estabilidad en condiciones de operación característica de un reactor de lecho fijo, se obtuvieron diferencias significativas en la estabilidad de los sistemas modificados. Mientras que el catalizador Ni α pierde un 80% de su actividad inicial en 40 horas de reacción DR, los sistemas NiCe α y NiZr α pierden el 30-40% a lo largo de 72 horas de reacción. Aún más notables son los resultados de los compositos NiCeZr α (Ni_{0,8}Ce_{0,2}Zr α y Ni₄Ce₁Zr α), los cuales presentan muy baja desactivación, del orden de 10% a las 72 hs de reacción. Mientras que el contenido de carbón en Ni α fue de 6,9% p/p de carbón, en los compositos Ni₄Ce₁Zr α , Ni_{0,8}Ce_{0,2}Zr α , Ni_{0,5}Ce_{0,5}Zr α y Ni_{0,2}Ce_{0,8}Zr α fue menor al 0,6% p/p.

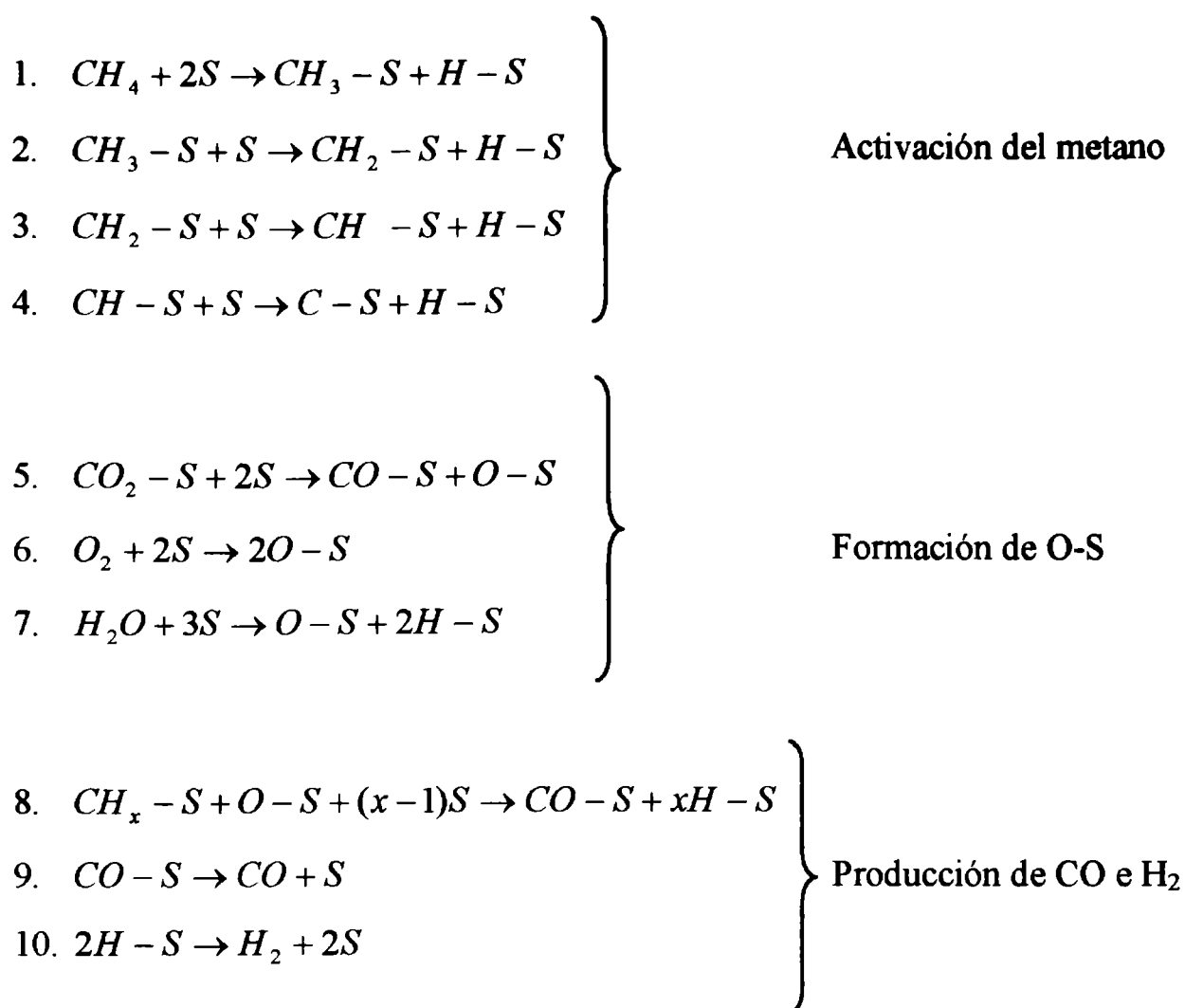
Los análisis TEM y TPO/TGA de las muestras posreacción indicaron que las diferencias observadas en cuanto a desactivación pueden asignarse a la menor deposición de carbón en los sistemas modificados.

Habiendo presentado la totalidad de los resultados de propiedades catalíticas, actividad y estabilidad, resulta necesario un análisis conjunto de las mismas.

Se determinaron diferencias significativas en actividad y estabilidad según el soporte. Para explicar las diferencias de estos resultados, resulta necesario analizar los mecanismos de reacción a gas de síntesis y formación de carbón. Algunos autores han propuesto especies de carbón superficial totalmente deshidrogenadas como intermediarios en la conversión de metano a gas de síntesis [27-30]. Sin embargo, esta explicación resulta contradictoria para las diferencias observadas en los catalizadores presentados en este estudio, respecto a las velocidades de reacción a gas de síntesis y formación de carbón; debido a que los catalizadores modificados mostraron mayor actividad en la producción de gas de síntesis pero resultaron ser los sistemas con menor deposición de carbón.

Otros autores, como D.Qin y colab, y J.Rostrup-Nielsen; sostienen que el mecanismo de la reacción de obtención de gas de síntesis a partir de metano requiere de la formación de especies parcialmente deshidrogenadas (CH_x , $x > 0$). Sobre la base de este tipo de mecanismo, resulta posible analizar los resultados presentados en este estudio [31,32]. En el Esquema V. 1 se presentan las etapas correspondientes a la activación del metano (de 1 a 4), la generación de oxígeno adsorbido sobre sitios superficiales O-S (de 5 a 7), y la formación de CO e H_2 (de 8 a 10). Este esquema permite explicar las diferencias de comportamiento frente a las diferentes reacciones (Esquema V.1).

Si se asume como aceptable que la actividad global resulta determinada por la velocidad de activación de CH_4 y por la reacción entre las especies $\text{CH}_x\text{-S}$ y O-S, la diferencia en las velocidades entre las reacciones POM y DR, estaría dada por la mayor cantidad de sitios O-S en la POM (etapa (6) versus etapa (5)). La menor contribución de O-S en el proceso DR, podría ser responsable de la menor velocidad de reacción, lo cual permite el desarrollo de especies intermediarias que conducen a la mayor formación de carbón. También explica que en el caso de los compositos, la actividad en DR mejora comparado a $\text{Ni}\alpha$, dado el rol del soporte en las etapas de formación de O-S.



Esquema V.1 Mecanismo de la reacción de obtención de gas de síntesis.

Bajo las condiciones de operación empleadas para las reacciones de reformación ($T \geq 500^\circ\text{C}$), parte de los átomos de O adsorbidos (O-S) pueden ser desorbidos y transformados en oxígeno atómico en la fase gas ($O-S \rightarrow O_{\text{gas}} + S$). Estos átomos de O son de gran reactividad y están disponibles para producir la oxidación de metano a CO₂ y H₂O. Por lo tanto, este esquema también permite explicar la coexistencia de ambos mecanismos (una y dos etapas) para la reacción POM.

En el reformado mixto MR, tanto la descomposición de H₂O como de O₂ conducen a O-S adsorbido que reaccionan con CH_x-S (x= 0, 1, 2, 3) para producir CO.

Si analizamos bajo el mismo esquema, las diferencias entre los catalizadores, surge en primer lugar la importancia del rol del CeO₂ en el soporte, donde el oxígeno de la red de CeO₂ interviene en la reacción con las especies CH_x adsorbidas para formar CO (etapa (8) [33]). Así, se produce la adsorción de metano sobre la superficie metálica, éste posteriormente se disocia produciendo H₂ y especies CH_x (x = 0-3) que pueden migrar a la interfase Ni-CeO₂ reduciendo el soporte para producir CO. Este mecanismo

de limpieza de las especies carbonosas formadas es lo que le confiere mayor estabilidad al catalizador.

Por otro lado, se ha demostrado en bibliografía que la cantidad de oxígeno movable en un soporte como la ZrO_2 pura es muy baja comparada con CeO_2 [34]. Esto sugiere que la contribución de oxígeno proveniente de la red para la producción de CO es muy baja y explicaría la menor estabilidad del sistema $NiZr\alpha$ comparado con $NiCe\alpha$.

Respecto a los compositos, la presencia de $Ce_xZr_{1-x}O_2$, otorgaría al soporte la mayor capacidad para almacenar, liberar y transferir oxígeno. El carbón adsorbido puede reaccionar en parte con el oxígeno activado en la superficie del níquel para producir CO mientras que otra parte migra a la interfase $Ni-Ce-ZrO_2$ y reduce el soporte para producir CO. Las especies de oxígeno adsorbidas sobre el níquel y el oxígeno de la red, los cuales eliminan el carbón depositado, se reemplazan por el oxígeno presente en la fase gaseosa.

CAPÍTULO VI

Conclusiones y Perspectivas

En el contexto mundial de ahorro de recursos energéticos es claro que actualmente resulta de interés el desarrollo de nuevas tecnologías que disminuyan el consumo energético y el impacto ambiental, que representa el proceso de reformación de gas natural con vapor de agua.

En el caso de la oxidación parcial de metano, la eliminación de un horno de combustión en el proceso no sólo aporta ventajas energéticas, sino además elimina emisiones de CO_2 y CH_4 , que resultan nocivas para el efecto invernadero; y productos tóxicos como CO , NO_x , SO_x , generadores además de lluvias ácidas.

Respecto a la reformación mixta, la combinación de agentes reformantes permiten la aproximación a un reformado autotérmico, disminuyendo la explosividad de la mezcla, y con mejoras en el control de la temperatura, evitando la formación de puntos calientes, lo que previene la desactivación del catalizador ya sea por sinterizado como por deposición de carbón.

Las rutas alternativas para obtención de hidrógeno y monóxido de carbono que se presentan como más atractivas son la oxidación parcial de metano y las reformaciones mixtas que incorporan O_2 , razón por la que fueron incluidas en este trabajo de tesis, como parte de la evaluación de actividad catalítica.

La reacción de reformación con CO_2 , si bien no resulta atractiva desde el punto de vista de requerimiento energético, es la reacción de reformado que más favorece a la desactivación por formación de carbono, razón por la que se incluye en el presente estudio para la evaluación de la estabilidad catalítica.

Los inconvenientes derivados de procesos de desactivación, principalmente sinterizado y deposición de carbón, presentes en todas las reacciones de reformación de gas natural debido a la severidad de las condiciones de operación (altas temperaturas, bajas relaciones H/C y O/C) llevan a la necesidad de desarrollar catalizadores que sean activos, selectivos y fundamentalmente estables.

Si bien es claro que por una cuestión de disponibilidad y costos, el Ni parece ser muy atractivo en comparación con los metales preciosos, éste resulta ser uno de los metales con menor estabilidad respecto a la deposición de carbón.

Es conocido además el rol del soporte en la supresión de la formación de carbón.

α -Al₂O₃ es un soporte adecuado para su utilización en estos procesos, desde el punto de vista de su estabilidad química y física, como así también por su alta resistencia mecánica. Sin embargo, catalizadores soportados sobre este material de tan baja reactividad, presentan débil interacción con la fase activa y baja afinidad con reactivos capaces de gasificar precursores de carbono (CO₂, O₂, H₂O) lo que no resulta favorable para la estabilidad del catalizador. Por otro lado, se han utilizado soportes puros de CeO₂ y ZrO₂, debido a su capacidad de almacenamiento de oxígeno (OSC) que favorecen la gasificación del carbón, siendo la principal desventaja de estos soportes su elevado costo, que los hace muy difícil de aplicar en formulaciones comerciales.

En este trabajo de Tesis uno de los objetivos ha sido el desarrollo de un soporte a base de alfa alúmina modificada por el agregado de pequeñas cantidades CeO₂, ZrO₂ y CeO₂+ZrO₂, de manera de aprovechar las propiedades de los óxidos modificadores en la matriz de alúmina.

Los resultados obtenidos y presentados en este trabajo están referidos tanto a la formulación de un catalizador activo, selectivo y estable, como al estudio de las diferentes reacciones de reformación de metano para la obtención de hidrógeno y/o gas de síntesis.

Con respecto a la formulación del catalizador, se lograron buenos resultados mediante la modificación del soporte α -Al₂O₃ por el agregado de 1 y 5% de los óxidos modificadores.

Al modificar un soporte tradicional como la α -Al₂O₃, por el agregado de óxidos de Ce y Zr, se obtuvieron soportes que conservan las excelentes propiedades refractarias y mecánicas necesarias para los procesos de reformación de metano, y que, al mismo tiempo posibilitan una mayor interacción con el metal (Ni).

Los resultados de caracterización por la reacción IPA, indicaron la presencia de mayor número sitios activos superficiales y de mayor carácter básico para los soportes modificados, lo que durante la etapa de preparación se manifiesta en la mayor interacción del precursor de níquel (Ni (NO₃)₂) con los soportes modificados.

Los resultados TPR mostraron que la mayor interacción se conserva luego de la etapa de activación de los sistemas catalíticos, dado que crece la presencia de especies de níquel de mayor temperatura de reducción en los soportes modificados.

La dispersión final alcanzada es también dependiente del tipo de soporte; mayor

dispersión (quimisorción de H₂) y homogeneidad en la distribución de tamaños de partículas (TEM) para los sistemas que presentan mayor interacción metal-soporte durante la etapa de preparación.

La diferencia observada por TPR, DRS y XPS, en lo que respecta a la naturaleza de las fases activas en función del soporte, es un aspecto que se consideró muy importante. Sobre soportes de α -Al₂O₃, el sistema Ni α muestra la presencia de iones de níquel en estado de débil interacción con el soporte, correspondientes al NiO másico o *bulk*, e iones de níquel de mayor interacción debido a la formación de óxidos mixtos que correspondería a una especie de espinela superficial. En cambio, sobre soportes α -Al₂O₃ modificados con CeO₂ o ZrO₂, donde la dispersión es mayor, crecen los picos de níquel, asociados a la formación de especies NiO_x con fuerte interacción con los óxidos CeO₂ o ZrO₂ presentes como islotes sobre la superficie de α -Al₂O₃. Para el compuesto Ni₄Ce₁Zr α se determinó la presencia de átomos de Ni⁺² superficiales que resultan de mayor reducibilidad e interacción con el óxido superficial del tipo Ce_xZr_{1-x}O₂ sobre α -Al₂O₃, lo que le otorgó mejores propiedades catalíticas a este sistema.

En lo que se refiere al estudio de las diferentes reacciones de reformado, se determinó el orden de reactividad decreciente POM \approx MR > DR \approx SR, válido para todos los sistemas catalíticos estudiados. Los resultados obtenidos no indicarían un cambio de mecanismo de reacción debido a las modificaciones del soporte.

Las reacciones SR y DR resultaron similares en cuanto a la velocidad de reacción. Los resultados de SR y MR demostraron que el reemplazo de H₂O por O₂ en la mezcla de reacción, hasta alcanzar relaciones CH₄/O₂/H₂O = 2/1/1, generó un aumento marcado en la actividad catalítica. Esto se explica considerando que en primer lugar ocurriría una rápida combustión de parte del metano con todo el oxígeno presente en la alimentación y debido al aumento de la temperatura causado por esta reacción exotérmica de combustión aumentaría la velocidad del reformado.

Los resultados de la reacción POM indicaron la coexistencia de los dos mecanismos de reacción propuestos, en una etapa por oxidación parcial directa, y en dos etapas, por combustión total seguida de reformación.

Las relaciones H₂/CO superiores a las estequiométricas, obtenidas para las reacciones SR, POM y MR sugieren la contribución importante de la reacción de gas de agua. Al mismo tiempo la disminución de la relación H₂/CO con el aumento de la

temperatura es consistente con la presencia de esta reacción, la cual se encuentra desfavorecida a altas temperaturas.

Los resultados mostraron mejores niveles de actividad para los catalizadores modificados. Esto podría asociarse no sólo a una mayor concentración de sitios activos, sino también a diferencias en la naturaleza de los sitios por efecto del soporte, evidenciados por la menor temperatura de activación del CH₄.

Los resultados de la reacción DR fueron los que evidenciaron las mayores diferencias en actividad. Esto indicó la importancia del rol del soporte en la etapa de quimisorción de CO₂, y proporción de sitios O-S necesarios para la obtención de gas de síntesis.

Los resultados más destacados sobre la actividad catalítica se obtuvieron con los compositos de Ce-Zr- α -Al₂O₃. Estos sistemas mostraron excelentes propiedades catalíticas: alta conversión de metano y elevada selectividad a gas de síntesis, especialmente los sistemas con relación Ce:Zr = 4:1. La presencia de fases activas de mayor reducibilidad e interacción con el soporte encontradas, podrían ser las responsables de los niveles de actividad superiores de los compositos.

El análisis de la estabilidad de la fase activa resultó muy importante a la hora de establecer diferencias por el efecto del soporte.

Los catalizadores con cerio, NiCe α y compositos, resultaron claramente más resistentes al sinterizado, debido seguramente a la presencia de los NiO_x interactuando con CeO₂ y Ce_xZr_{1-x}O₂. En cambio, NiZr α no resultó estable frente a la desactivación térmica a pesar de no sufrir sinterizado, lo que indicaría que la circonia migra sobre la partícula metálica cubriendo sitios activos.

En condiciones de operación característica de un reactor de lecho fijo, se obtuvieron diferencias muy significativas en la estabilidad de los sistemas modificados, con notable reducción en los depósitos de carbón, especialmente para los compositos.

Los resultados de estabilidad indicaron que el rol del soporte resultó fundamental. En la estabilidad térmica debido a la mejora en la interacción metal-soporte. En la deposición de carbón, debido al aporte de oxígeno de la red del soporte que favorece la limpieza de especies intermediarias de carbón.

Finalmente, de este estudio se logró desarrollar un catalizador Ni₄Ce₁Zr α , con bajo tenor metálico (2%) y de óxidos modificadores (5%), preparado a partir de un

método de impregnación simple, que presentó excelentes propiedades catalíticas, lo que podría facilitar su aplicación industrial. La presencia del óxido mixto $\text{Ce}_{0,8}\text{Zr}_{0,2}\text{O}_2$, generado por el agregado de Ce/Zr en la proporción 4:1, provoca en el soporte la mayor capacidad para almacenar, liberar y transferir oxígeno. Así el aporte de oxígeno en la interfase Ni- $\text{Ce}_{0,8}\text{Zr}_{0,2}\text{O}_2$ resultaría superior al de la interfase Ni- CeO_2 del sistema Ni5Ce α .

De todas las reacciones de reformación estudiadas, se destaca el resultado de la reformación mixta, que por el agregado de oxígeno al vapor, se incrementa la velocidad de reacción y disminuye el consumo energético comparada con SR, y mejora las condiciones operativas respecto al control de temperaturas y menor explosividad de la mezcla comparada con POM, lo que permite proponer a la reformación mixta como alternativa de aplicación tecnológica.

Por último, las perspectivas en el área de la investigación aplicada en esta temática están promovidas por el interés creciente en el uso de gas de síntesis e hidrógeno, así como la necesidad de tecnologías alternativas más convenientes desde el punto de vista ambiental y energético. En este sentido, aplicación de nuevas reformaciones mixtas, combinando CO_2 , O_2 , H_2O en diferentes proporciones, resulta una vía para minimizar el impacto energético, económico y ambiental.

Por otra parte, es indispensable considerar el desarrollo de procesos que permitan la reformación de otras fuentes, incorporando alternativas a la utilización de gas natural (metano). Para ello una perspectiva sería estudiar, dentro de las fuentes no renovables, la utilización de hidrocarburos livianos como propano, destacando que nuestro país tiene disponibilidad dado que en los últimos años se registraron excedentes libres para exportación.

Es claro que frente a la disminución de las reservas de petróleo se deberá desarrollar nuevas tecnologías de reformación que permitan utilizar recursos de la biomasa, los que por ser abundantes y disponibles para proveer nuevas fuentes de energía e intermediarios químicos, concentrarán la atención de las próximas investigaciones en este campo.

ANEXO

Anexo I.1 Análisis cromatográfico, calibración y determinación de los factores de respuesta.

La alimentación al reactor y los productos de reacción son analizados mediante la técnica de cromatografía gaseosa. La cromatografía es un método de separación de dos o más compuestos, basada en diferencias de afinidad entre una fase móvil y otra estacionaria. En el cromatógrafo se utiliza un gas portador (Ar, fase móvil) que bajo presión mueve la muestra a analizar a través de una fase estacionaria (columna rellena) donde se efectúa la separación. La diferencia de afinidades hace que el tiempo de retención sea característico de cada componente de la mezcla analizada. La salida del cromatógrafo es analizada para determinar cuali y cuantitativamente las especies presentes, en un detector de conductividad térmica.

Para estos análisis se utilizó una columna rellena Hayesep D 100-120, de 10 m de largo.

Las condiciones operativas del cromatógrafo (Shimadzu GC-8A) fueron:

Gas portador (carrier): Argón 50 (alta pureza)

Presión manométrica de entrada: 2 Kg/cm²

Caudal de carrier: 10 cm³/min

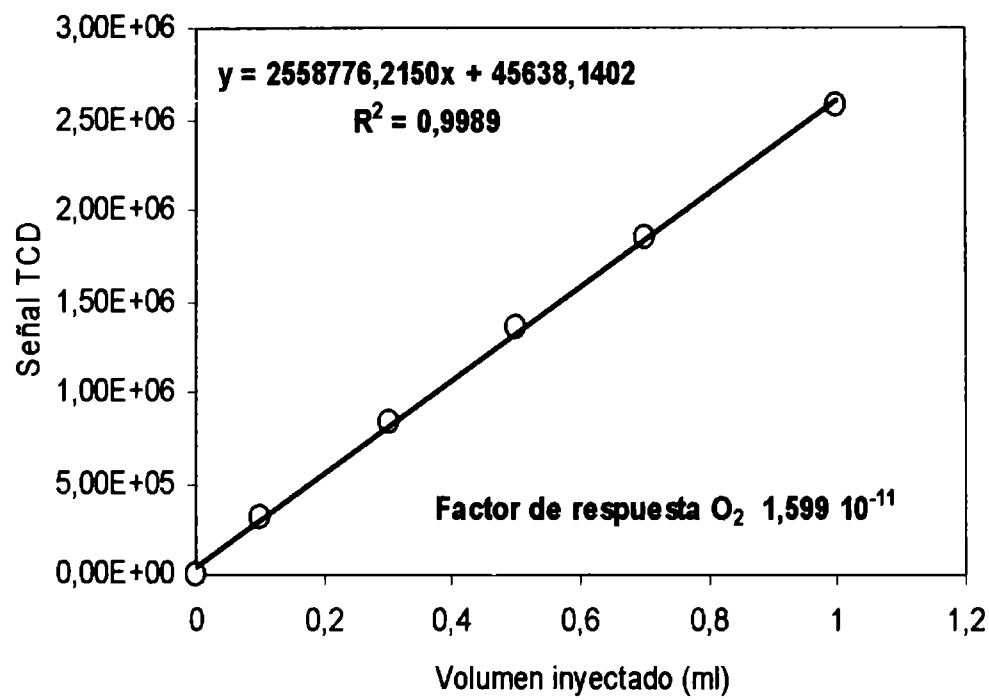
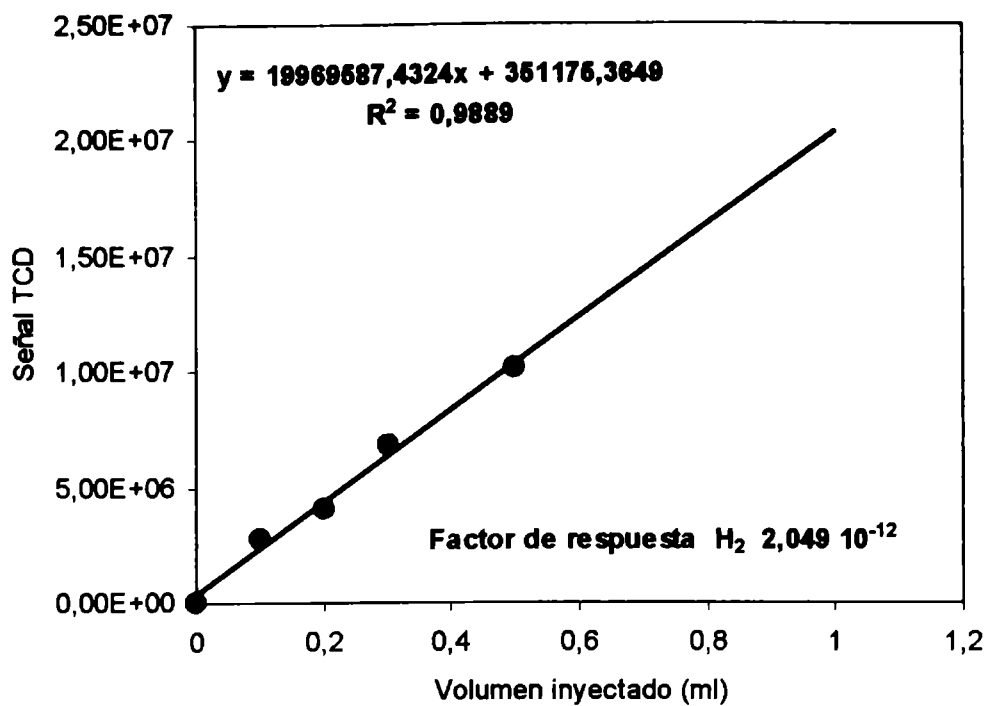
Temperatura del inyector: 150°C

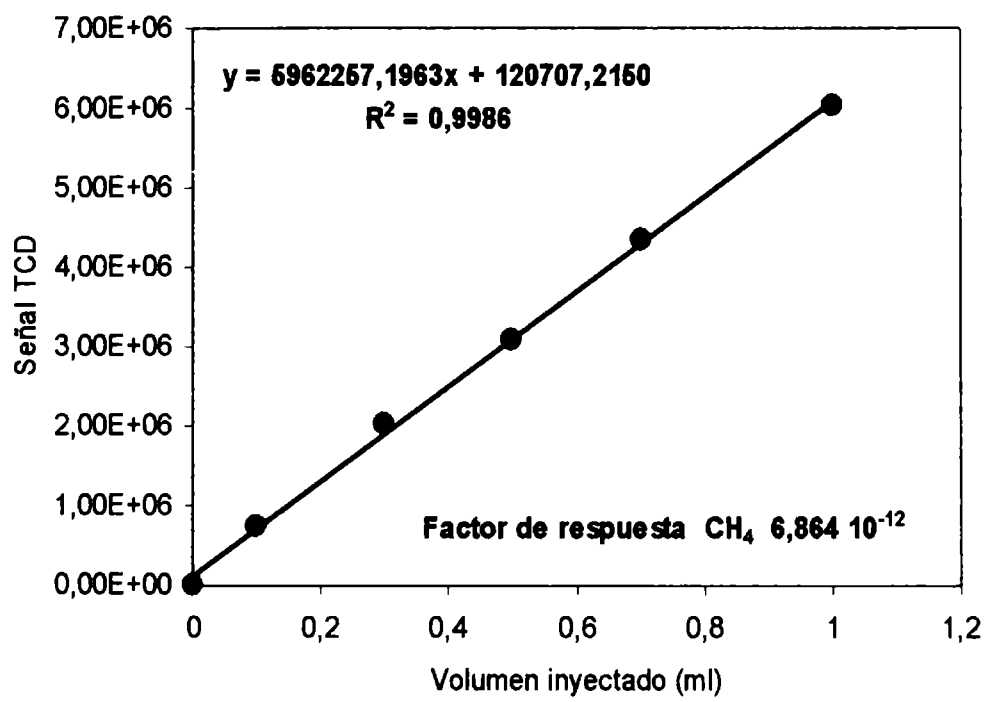
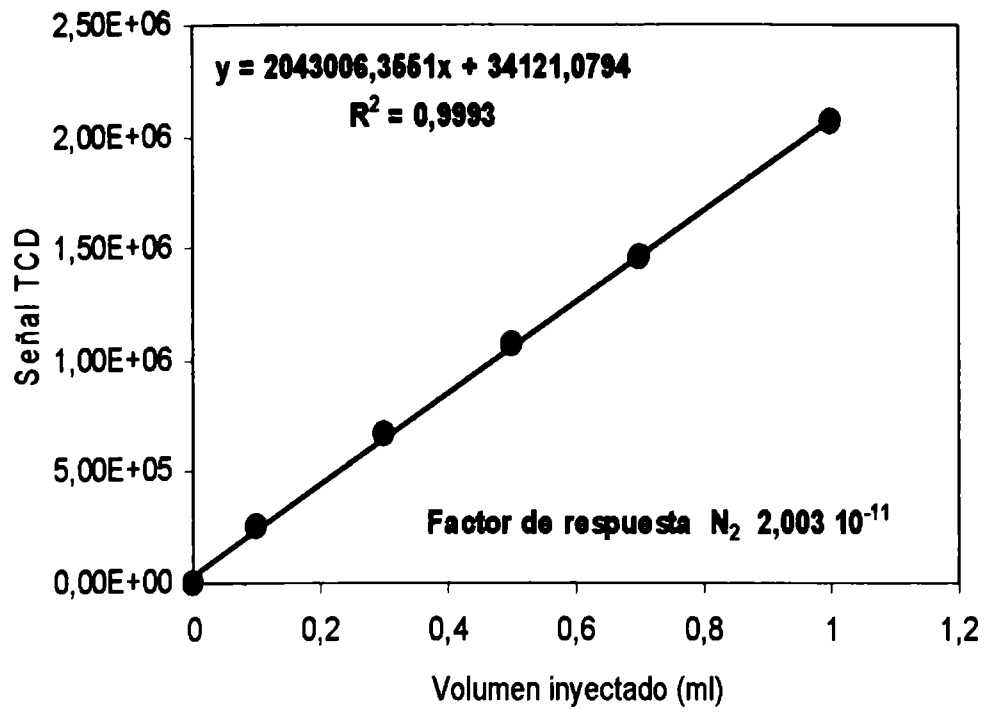
Temperatura de la columna: 40°C

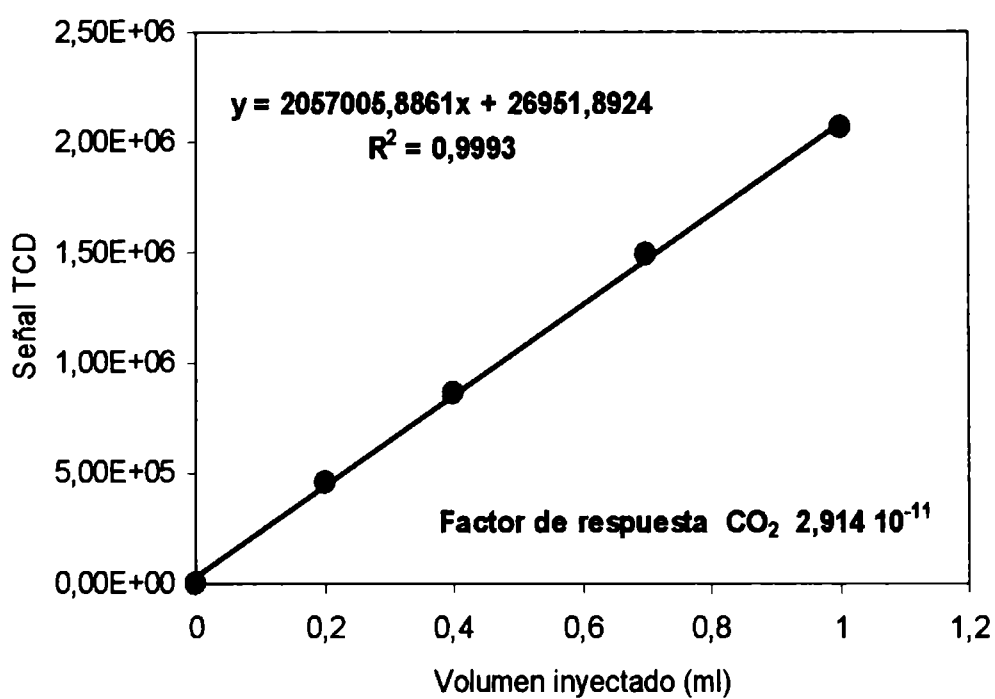
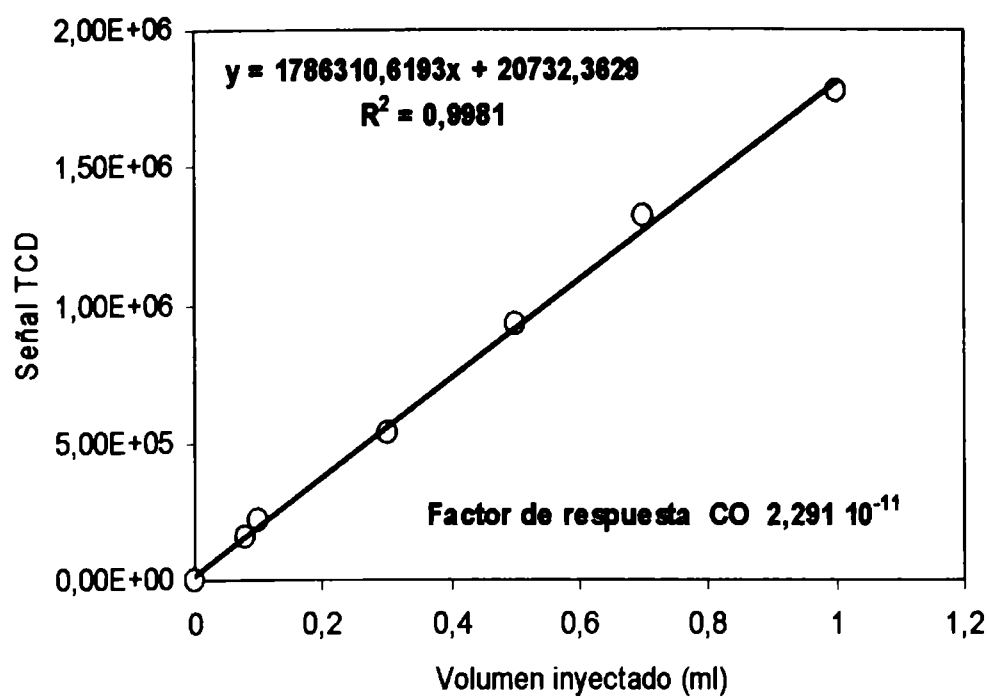
Temperatura del detector: 150°C

Corriente en los filamentos del detector: 70 mA

La calibración de los distintos componentes se llevó a cabo inyectando volúmenes conocidos de los diferentes gases, obteniendo una relación entre el volumen de gas inyectado y el área de integración del pico (factor de respuesta). En las gráficas 1 a 6 se muestran los resultados de la calibración.







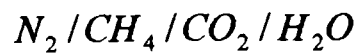
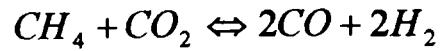
Figuras 1 a 6. Calibración de la columna cromatográfica, y los factores de respuesta obtenidos.

Anexo I.2 Cálculos de conversión y selectividad.

A partir de los datos de composición de las corrientes de entrada y salida al reactor, obtenidos por cromatografía gaseosa, se calculan la conversión de metano y la selectividad a CO y CO₂.

Para realizar los cálculos de conversión y selectividad se realizó un programa en Excel. A continuación se detalla la secuencia de ecuaciones involucradas junto con el listado del programa.

Reacciones consideradas:



$CH_4 \equiv 1$; $CO_2 \equiv 2$; $CO \equiv 3$; $H_2 \equiv 4$; $H_2O \equiv 5$; $N_2 \equiv 6$.

$$\gamma = \frac{N_2}{CH_4}$$

$$\alpha = \frac{CO_2}{CH_4}$$

$$\beta = \frac{H_2O}{CH_4}$$

$$N_1 = 1 - X_1$$

$$N_2 = \alpha - X_1 - X_2$$

$$N_3 = 2X_1 + X_2$$

$$N_4 = 2X_1 - X_2$$

$$N_5 = \beta + X_2$$

$$N_6 = \gamma$$

$$N_T = 1 + \alpha + \beta + \gamma + 2X_1 \rightarrow N_T = N_0 + 2X_1 \text{ donde: } N_0 = (1 + \alpha + \beta + \gamma)$$

$$y_{CH_4} = y_1 = \frac{N_1}{N_T}$$

$$y_{CO_2} = y_2 = \frac{N_2}{N_T}$$

$$y_{CO} = y_3 = \frac{N_3}{N_T}$$

$$y_{H_2} = y_4 = \frac{N_4}{N_T}$$

$$y_{H_2O} = y_5 = \frac{N_5}{N_T}$$

$$y_{N_2} = y_6 = \frac{N_6}{N_T}$$

$$\frac{y_1}{y_2} = a$$

$$\frac{y_1}{y_3} = b$$

$$\frac{y_1}{y_4} = c$$

$$\frac{y_1}{y_6} = d$$

Supongamos que elegimos CH_4 , CO_2 e H_2 para el cálculo. Esto significa que

empleamos $\frac{y_1}{y_2} = a$ y $\frac{y_1}{y_4} = c$ para realizar los cálculos.

$$1 - X_1 = a(\alpha - X_1 - X_2)$$

$$1 - X_1 = a\alpha - aX_1 - aX_2$$

$$X_2 = \left(\frac{a\alpha - 1}{a}\right) + X_1\left(\frac{1}{a} - 1\right) = \left(\alpha - \frac{1}{a}\right) + X_1\left(\frac{1}{a} - 1\right)$$

$$\left(\alpha - \frac{1}{a}\right) = \alpha'$$

$$\left(\frac{1}{a} - 1\right) = a'$$

$$X_2 = \alpha' + a'X_1$$

$$\frac{y_1}{y_4} = c = \frac{1 - X_1}{(2X_1 - X_2)} = \frac{(1 - X_1)}{(2X_1 - \alpha' - a'X_1)}$$

$$(2X_1 - \alpha' - a'X_1)c = 1 - X_1$$

$$2cX_1 - c\alpha' - ca'X_1 = 1 - X_1$$

reordenando los términos llegamos a:

$$X_1 = \frac{(1 + c\alpha')}{(1 + 2c - ca')}$$

$$X_2 = (\alpha' + a'X_1)$$

recordemos que:

$$X_{CH_4} = X_1$$

$$X_{CO_2} = \frac{N_2^0 - N_2}{N_2^0} = \frac{\alpha - \alpha + X_1 + X_2}{\alpha} = \frac{X_1 + X_2}{\alpha}$$

La ventaja del razonamiento anterior radica en que el método de cálculo puede realizarse de dos maneras diferentes, permitiendo esto, una verificación mutua entre los dos métodos. A continuación se detallan los dos métodos de cálculo posible.

METODO I: Cálculo sobre la base de CH_4 , H_2 y CO_2 .

Definir:

$$\gamma = \frac{N_2}{CH_4}; \alpha = \frac{CO_2}{CH_4} \text{ y } \beta = \frac{H_2O}{CH_4}$$

Calcular:

$$a = \frac{y_1}{y_2} = \frac{(F_1 A_1)}{(F_2 A_2)} = \frac{\text{moles } CH_4}{\text{moles } CO_2}$$

donde: F_i es el factor de respuesta de la especie i

A_i es el área cromatográfica de la especie i

$$b = \frac{\text{moles } CH_4}{\text{moles } CO}$$

$$c = \frac{\text{moles } CH_4}{\text{moles } H_2}$$

$$d = \frac{\text{moles } CH_4}{\text{moles } N_2}$$

programar:

$$\alpha' = \left(\frac{1}{a}\right) - 1$$

$$\alpha' = \alpha - \left(\frac{1}{a}\right)$$

$$X_1 = \frac{(1 + c\alpha')}{(1 + 2c - c\alpha')}$$

$$X_2 = (\alpha' + a'X_1)$$

METODO II: Cálculo sobre la base de CH_4 , H_2 y CO .

Definir:

$$\gamma = \frac{N_2}{CH_4}; \alpha = \frac{CO_2}{CH_4} \text{ y } \beta = \frac{H_2O}{CH_4}$$

Calcular:

$$a = \frac{y_1}{y_2} = \frac{(F_1 A_1)}{(F_2 A_2)} = \frac{\text{moles } CH_4}{\text{moles } CO_2}$$

donde: F_i es el factor de respuesta de la especie i

A_i es el área cromatográfica de la especie i

$$b = \frac{\text{moles } CH_4}{\text{moles } CO}$$

$$c = \frac{\text{moles } CH_4}{\text{moles } H_2}$$

$$d = \frac{\text{moles } CH_4}{\text{moles } N_2}$$

programar:

$$b' = -\left(\left(\frac{1}{b}\right) + 2\right); \beta' = \left(\frac{1}{b}\right)$$

$$X_1 = \frac{(1 + c\beta')}{(1 + c(2 - b'))}$$

$$X_2 = (\beta' + b'X_1)$$

BIBLIOGRAFÍA

Capítulo I

- [1] Producción y Purificación de Hidrógeno a Partir de su Aplicación en Pilas de Combustible, Laborde, M. A y otros, CYTED, ISBN-10 987-05-1795-1.
- [2] BP Amoco Statistical Review of World Energy (2007). Disponible en Internet en la siguiente dirección: <http://www.bpamoco.com/worldenergy>.
- [3] Sie, S.T., Senden, M.M.G., & van Weghem, H.M.H. (1991). Conversion of natural gas to transportation fuels via the Shell Middle Distillate Synthesis Process (SMDS). *Catal. Today*, 8, 371-394.
- [4] Udengaard, N.R, Hansen, J.B, Hanson, D.C, Stal, J.A *Oil & Gas Journal*, 62 (March 1992) 9.
- [5] Renesme, G, Saint-Just, J, Muller, J *Catalysis Today*, 13 (1992) 371.
- [6] Hoogendam, G. C, PhD Thesis, University of Twente, Enschede, The Netherlands (1996).
- [7] Foster, N. R, *Applied Catalysis* 19 (1985) 1.
- [8] Gesser, H. D, Hunter, N. R, Prakash, C. R, *Chemical Review* 85 (1985) 235.
- [9] Brown, M. J, Parkyns, N. D, *Catalysis Today* 8 (1991) 305.
- [10] Chang C.D., *Catalysis Review Sci. Eng.* 25 (1988) 1.
- [11] De Garmo J.L., Parulekar V.N., Pinjala V., *Chem.Eng.Prog.* 43 (1992).
- [12] Bach H., Gick W., Konkol W., Wiebus E., *Proc. 9th Int. Congr. Catal. (Calgary)*1 (1988) 254.
- [13] Hühlein B., Menzer R., Range J., *Applied Catalysis* 1 (1981) 125.
- [14] Take T., Koyashiki T., Tomura M., *Journal of Chemical Engineering. of Japan* 28 (1995) 393.
- [15] Comas, J, Mariño, F, Laborde, M, Amadeo, N, *Chemical Engineering Journal* 98 (2004) 61–68.
- [16] Peña, M. A, Gómez, J. P, García-Fierro, J. L, *Applied Catalysis A* 144 (1996) 7-57.
- [17] Rostrup Nielsen, J. R, *Catalysis Advances in Technology*, Vol 5, Chap. 1, Springer, Berlin, 1984.
- [18] Rostrup Nielsen and Winter Madsen, S, *Int. Journal Hydrocarbon Eng.* 3(1),56 (1997/1998).
- [19] Rostrup Nielsen, J.R, Winter Madsen, S, and Christiansen, L.J, *NATO ASI Chemical Reactor Technology for Environmentally Safe Reactors and Products*, p 249, Kluwer, Dordrecht, 1992.

- [20] Armor J. N, *Applied Catalysis A* 176 (1999) 159-176.
- [21] Sholz, W. H, *Gas Separation Purified* 7 (1993) 131-139.
- [22] Prettre, M, Eichner, CH, Perrin, M, *Trans. Farad. Soc* 43 (1946) 335-340.
- [23] Ferreira Aparicio, P, Benito, M. J, Sanz, J. L, *Catalysis Review* 47 (2005) 491-588.
- [24] Mallens, E.P.J., Hoebink, J.H.B.J. and Marin, G.B, *Journal of Catalysis* (1997) 167, 43-53.
- [25] Goetsch D.A., Say G.R., Vargas J.M.y Eberley P.E., *Australian Patent N°357233*, 1989.
- [26] Lahn G., Bauman R., Eisenberg B., Hochman J., *Eurogas 92, Session A1*, 1992, A125.
- [27] Hickman,D, Schmidt, L, *Science* 259 (1993) 343.
- [28] Hickman D.A., Hauptfear E.A., Schmidt L.D., *Catalysis Letters* 17 (1993) 223.
- [29] Dave N., Foulds G., in *Proc. of APCCHE/ Chemeca 93 Conference, Melbourne, Australia, Sept 26-29, vol.3*, 1993, 175.
- [30] Hochmuth J., *Applied Catalalysis B* 100 (1992) 89.
- [31] Hickman, D, Schmidt L, *Journal of Catalysis* 138 (1992) 267.
- [32] Dunster M., Korchnak J., *European Patent N°88307342.1*(1988).
- [33] Korchnak J., Dunster M., *Patent Cooperation Treaty W090 / 06282 .PCT /US89 / 05369*, Davy Mc Kee Corporation.
- [34] Goetsch D.A., Say G.R., *US Patent N° 4877550*, 1991, Exxon Reserch and Engineering.
- [35] Sie S.T., *UK Patent, 2.249.555*, Shell.
- [36] *US Patent N°4.620.940*, 1991.
- [37] *Protocolo de KYOTO* 1999.
- [38] Inui T., Anpo M., Izui K., Yanagida S., Yamaguchi T., *Studies in Surface Science and Catalysis* (1998) vol.114.
- [39] Sano H., *Energy Conversion Management* (1995) 36, 895.
- [40] Aresta M., Tommasi I., *Energy Conversion Management* (1997) 38, 373.
- [41] Armor J., *Studies in Surface Science and Catalysis* 114 (1998)141.
- [42] Cavenati, S, Grande, C.A and Rodrigues, A.E, *Energy & Fuels* 20 (2006) 2648-2659.
- [43] Soares, J.L, Oberziner, A.L.B, Jose, H.J, Rodrigues,A.E and Moreira, R.F.P.M, *Energy & Fuels* 21 (2007) 209-215.

- [44] Seshan, K and Lercher, J.A, Carbon Dioxide Chemistry: Environmental Issues (J. Paul, C.-M.Pradier eds.), the Royal Society of Chemistry, Cambridge U.K., (1994) 16.
- [45] Edwards, J.H, Maitra, A.M, Fuel. Proc. Technol., 41 (1995) 269.
- [46] Teuner, S, Hydrocarbon Processing 64 (1985) 106.
- [47] Kurz, G, Teuner, S, Erdol. Kohle, 43(5) (1990) 171.
- [48] Ritter, J.A., Ebner, A.D, Separation Science and Technology 42, 6 (2007) 1123-1193.
- [49] Udengaard, N. R, Bak-Hansen, J.H, Hanson, D.C, Stal, J.A Oil & Gas Journal 90 (1992) 10, 62.
- [50] Christiansen, T, Rostrup-Nielsen, J, ACS Div. Petrol. Chem. Prepr. 40 (1995) 433.
- [51] Littlewood, K, Energy Combustion Science 3 (1977) 35-71.
- [52] Múnera, J, Irusta, S, Cornaglia, L, Lombardo, E, Vargas, D, Schmal, M, Journal of Catalysis (2007) 245, 25.
- [53] Gadalla, A.M, Bower, B, Chemical Engineering Science (1988) 42, 3049.
- [54] J.R. Rostrup-Nielsen, J.-H. Hansen, J. Catal. 144 (1993) 38–49.
- [55] A. Berman, R.K. Karn, M. Epstein, Applied Catalysis A (2005) 282, 73.
- [56] Ulrich Hennings, Rainer Reimert, Applied Catalysis A (2008) 337, 1.
- [57] Vernon, P.D.F, Green, M.L, Cheetham, A.K, Ashcroft, A.T, Catalysis Letters (1990) 6, 181.
- [58] Vernon P.D.F, Green, M.L, Cheetham, A.K, Ashcroft, A.T, Catalysis Today (1992) 13, 417.
- [59] Boucouvalas Y., Zhang Z., Verykios X., Catal.Lett., 27 (1994) 131.
- [60] S. Albertazzi, P. Arpentinier, F. Basile, P. Del Gallo, G. Fornasari, D. Gary, A. Vaccari, Applied Catalysis A (2003) 247, 1.
- [61] S. Eriksson, M. Nilsson, M. Boutonnet, S. Jaras, Catalysis Today 100 (2005) 447.
- [62] Ashcroft, A.T, Cheethan, A.K, Green, M.L.H, Vernom, P.D.F, Science (1991) 352, 225.
- [63] Ferreira-Aparicio P., Márquez-Alvarez C., Rodriguez-Ramos I., Y.Schuurman, Guerrero-Ruiz A., Mirodatos C., J.Catal.184 (1999) 202.
- [64] Noronha, F.B, Fendley, E.C, Soares, R.R, Alvarez, W.E, Resasco, D.E, Chem. Eng. J. (2001) 82, 21.
- [65] Bitter, J.H, Seshan,K, Lercher, J.A, Journal of Catalysis (1999) 83, 336.

- [66] Irusta, S, Múnera, J, Carrara, C, Lombardo, E, Cornaglia, L, *Applied Catalysis A* (2005) 287, 147.
- [67] S. Ayabe, H. Omoto, T. Utaka, R. Kikuchi, K. Sasaki, Y. Teraoka, K. Eguchi, *Applied Catalysis A* (2003) 241, 261
- [68] Souza, M.V.M, Schmal, M, *Applied Catalysis A* (2005) 281, 19.
- [69] Juan A.C. Ruiz, Fabio B. Passos, Jose M.C. Bueno, Eduardo F. Souza-Aguiar, Lisiane V. Mattos, Fabio B. Noronha, *Applied Catalysis A* (2008) 334, 259.
- [70] Yasuyuki Matsumura, Toshie Nakamori, *Applied Catalysis A* (2004) 258, 107.
- [71] Laosiripojana, N, Assabumrungrat, C, *Applied Catalysis A* (2005) 290, 200.
- [72] Roh, H.S, Jun, K.W, Dong, Jong-San Chang, Sang-Eon Park, Yung-Il Joe, *Journal of Molecular Catalysis*, 181 (2002) 137.
- [73] Young-Sam Oh, Hyun-Seog Roh, Ki-Won Jun, Young-Soon Baek, *International Journal of Hydrogen Energy* 28 (2003) 1387.
- [74] Katsuomi Takehira, Takenori Ohi, Takeshi Miyata, Masato Shiraga, and Tsuneji Sano, *Topics in Catalysis*, (2007), Vols. 42–43, 471.
- [75] Huszar K., Racz G., Szekely G., *Acta Chim. Acad. Sci. Hung.*, 70 (1971) 287.
- [76] Gavalas, G.R, Phichitkul, C, Voecks, G.E, *Journal of Catalysis* 88 (1984) 65.
- [77] Dissanayake D, Rasynek M, Kharas K.C, J.Lunsford, *Journal of Catalysis* 132 (1991) 117.
- [78] Nichio, N, Casella, M, Ferretti, O, Gonzalez, M, Nicot, C, Moraweck, B, Frety, R, *Catalysis Letters* (1996) 42, 65.
- [79] Nichio, N, Casella, M, Ferretti, O, Ferretti, *Reaction Kinetics and Catalysis Letters* (1999) 66, 27.
- [80] Nichio, N, Casella, M, Santori, G.F, Ponzi, E.N, Ferretti, O.A, *Catalysis Today* (2000) 62, 231.
- [81] Nichio, N, Casella, M, Ponzi, E.N, Ferretti, O.A, *Studies in Surface Science and Catalysis* (1998) 119, 723.
- [82] Nichio, N, Casella, M, Gonzalez, M.G, Ferretti, O.A, *Materials Letters* (1998) 37, 290.
- [83] J. Requies, M.A. Cabrero, V.L. Barrio, J.F. Cambra, M.B. Guemez, P.L. Arias, V. La Parola, M.A. Pena, J.L.G. Fierro, *Catalysis Today* 116 (2006) 304.
- [84] Souza, M.V.M, Lionel Clavé, Vincent Dubois, Carlos A.C. Perez, Schmal, M, *Applied Catalysis A* (2004) 272, 133.

- [85] Roh, H.S, Potdar, H.S, Jun, K.W, *Catalysis Today* (2004) 93-95, 39.
- [86] J. Juan-Juan, M.C. Román-Martinez, M.J. Illán-Gómez, *Applied Catalysis A* (2004) 264, 169.
- [87] Verykios, X.E, *International Journal of Hydrogen Energy* (2003) 28, 1045.
- [88] J.A.C. Dias, J.M. Assaf, *Catalysis Today* 85 (2003) 59.
- [89] Wei, J.M, Xu, B.Q, Li, J.L, Cheng, Z.X and Zhu, Q.M, *Applied Catalysis A* (2000) 196, L167.
- [90] Carmelo Crisafulli, Salvatore Scirè, Simona Minicò, Luigi Solarino, *Applied Catalysis A* (2002) 225, 1.
- [91] Supaporn Therdtianwong, Apichai Therdtianwong, Chairut Siangchin and Sarayut Yongprapat, *International Journal of Hydrogen Energy* (2008) 33, 991.
- [92] Mohammad Nurunnabi, Baitao Li, Kimio Kunimori, Kimihito Suzuki, Kenichiro Fujimoto, and Keiichi Tomishige, *Catalysis Letters* (2005) 103, 277.
- [93] Yuya Mukainakano, Baitao Li, Shigeru Kado, Tomohisa Miyazawa, Kazu Okumura, Toshihiro Miyao, Shuichi Naito, Kimio Kunimori, Keiichi Tomishige, *Applied Catalysis A* (2007) 318, 252.
- [94] Joelmir A.C. Dias, Jose M. Assaf, *Applied Catalysis A* (2008) 334, 243.
- [95] Bodrov, I. M, Apel'aum, L. O and Temkin, M. I, *Kinet. Katal* (1967) 8, 379.
- [96] Bodrov, I. M, Apel'aum, L. O and Temkin, M. I, *Kinet. Katal* (1964) 5, 614.
- [97] Xu, J, Froment, G.F, *AIChE Journal* (1989) 35, 88.
- [98] Wei, J. and E. Iglesia, *Journal of Catalysis* (2004) 225, 116.
- [99] Kurungot, S and Yamaguchi, T, *Catalysis Letters* (2004) 92, 181.
- [100] Mars, P, van Krevelen, P.W, *Spec. Suppl. Chem. Eng Sci.* (1954) 3, 41.
- [101] Kurungot, S, Yamaguchi, T, *Catalysis Letters* (2004) 92,181.
- [102] Dong, W.S, Roh, H.S, Jun, K.W, Park, S.E, Oh, Y.S, *Applied Catalysis A* (2002) 226, 72.
- [103] Lapszewics J.A, Jiang X, *Div. Petrol Chem., Am. Chem. Soc.* (1992) 37, 252.
- [104] Mallens E, Hoebink B, Marin C, *Catalysis Letters* (1995) 33, 291.
- [105] Buyevskaya, O.V., Walter, K., Wolf, D., and Baerns, M. *Catalysis Letters* (1996) 38, 81.
- [106] Froment, G.F, *Journal of Molecular Catalysis A* (2000) 163, 147.

- [107] Wang, D, Dewaele, O, De Groote, A.M, Froment, G.F, *Journal of Catalysis* (1996) 159, 418.
- [108] Dissanayake D, Rosynek M.P, Lunsford L.H, *Journal Phys.Chem*, 97 (1993) 364.
- [109] Li, C, Yu, C, Shen, S, *Catalysis Letters* (2001) 75, 183.
- [110] Passos, F.B., Oliveira, E.R., Mattos, L.V., and Noronha, F.B. (2006) *Catal. Lett.*, 110: 161.
- [111] Bradford, M.C.J, Vannice, M.A, *Journal of Catalysis* (1999) 183, 69.
- [112] Zhang, Z, Verykios, X.E, *Applied Catalysis A* (1996) 138, 109
- [113] Wang, S, Lu, G.Q, *Industrial Engineering and Chem. Res.* (1999) 38, 2615.
- [114] Nandini, A, Pant, K.K, Dhingra, S.C, *Applied Catalysis A* (2006) 308, 119.
- [115] Qin, D, Lapszewicz, J, Jiang, X, *Journal of Catalysis* (1996) 159, 140.
- [116] J.da Silva Lisboa, Mônica Pinto Maia, Ana Paula Erthal Moreira and Fabio Barboza Passos, *Stud. in Surface Science and Catalysis*, (2007) Vol 167, 165.
- [117] Juan A.C. Ruiz, Fabio B. Passos, Jose. C. Bueno, Eduardo F. Souza-Aguiar, Lisiane V. Mattos, Fabio B. Noronha, *Applied Catalysis A* (2008) 334, 259.
- [118] Bartholomew C., *Catal.Rev.Sci.Engn.*, (1982) 24, 67.
- [119] Barbier J, "Deactivation and poisoning of catalysis", Ed. J.Oudar, H.Wise, Marcel Dekker, 141 (1985).
- [120] Ferretti O, Marecot P, Demichelli M, Gonzalez M, Duprez D, Barbier J, *Bull.Soc.Chim.Fr.*, (1990) 127, 347.
- [121] Bartholomew, C, *Applied Catalysis A* (1993) 107, 1.
- [122] Wanke S.E, Flynn P.C, *Catal.Rev.Sci. Eng.*, (1975) 12, 93.
- [123] Bartholomew C, Sorensen W, *Journal of Catalysis* (1983) 81, 131.
- [124] Bolt, P.H, Habraken, F.H.P.M, Geus, J.W, *Journal of Catalysis* (1995) 151, 300.
- [125] Slagtern A, Olsbye U, Blom R, Dahl I, Fjellvag H, *Applied Catalysis A* (1997) 165, 379.
- [126] Rostrup-Nielsen, J.R, *Stud. Surf. Sci.Catal.* (2001) 139, 1.
- [127] Rostrup Nielsen J.R., "Steam reforming catalyst", Danish Technical Press, 1975.

- [128] Duprez D, Demicheli M, Marecot P, Barbier J., Ferretti O, Ponzi E, *Journal of Catalysis* (1990) 124, 324.
- [129] Sacco A, Geurts F.W.A, Jablonski G.A, Lee S, Gately R.A, *Journal of Catalysis* (1989) 119, 322.
- [130] Pompeo, F, Nichio, N.N, Gonzalez, M.G, Montes, M, *Catalysis Today* (2005) 107–108,856.
- [131] Múnera, J, Irusta, S, Cornaglia, L, Lombardo, *Applied Catalysis A* (2003) 245, 383.
- [132] Nichio, N, Casella, M, Santori, G.F, Ponzi, E.N, Ferretti, O.A, *Catalysis Today* (2000) 62, 231.

Capítulo II

- [1] Froment G.F. and Bischoff K.B., *Chemical Reactor Analysis and Design*, John Wiley (1979).
- [2] Nichio Nora, Tesis Doctoral, Facultad de Ingeniería, UNLP (2001).
- [3] Brunauer S., Emmet P. H., Teller E., *J. Am. Chem. Soc.* 60 (1938)309.
- [4] Kijenski J. Y Baiker A., *Catal. Today* 5 (1991).
- [5] Tanabe K., in *Catalysis*, J.R.Anderson and M.Boudart (Eds.), Springer, New York, vol.2 (1981) 231.
- [6] Grisebach H., Moffat J.B., *Journal of Catalysis*, 80 (1983) 350.
- [7] Gervasini A., Fenyvesi J., Auroux A., *Catal Lett.*, 43 (1997) 219.
- [8] Lauront-Pernot H., Luck F., Popa J.M., *Applied Catalysis* 78, (1991) 213.
- [9] Nondek L., Sedláček J., *Journal of Catalysis*, 40 (1975) 34.
- [10] Takezawa N., Hanamaki C., Kobayashi H., *Journal of Catalysis*, 38 (1975) 101.
- [11] Candy J.P., El Mansour A., Ferretti O.A., Mabilon G., Bournonville J.P., Basset J.M., Martino G., *Journal of Catalysis*, (1988-b) 112, 201.
- [12] Eberhart J. P., “Methodes physiques d’étude des mieraux et des materiaux solides”. Doin, Paris, (1976).
- [13] Brunelle J.P., Sugier A., LePage J.F., *Journal of Catalysis*, 43 273 (1976).
- [14] Jones A., McNicol B., “Temperature Programmed Reduction for Solid materials Characterization”. New York, (1986).

[15] Wendlandt W., "Thermal Methods of Analysis", 3rd ed., John Wiley, Nueva York, 1986.

[16] Koopmans A, *Physica*, 1, 104 (1933).

Capítulo III

[1] Wolcyrz, M, Kepinski, L, *Journal of Solid State Chemistry* (1992) 99, 409.

[2] Malek, J, Benes, J, Mitsuhashi, L, *Powder Diffraction* (1997) 12, 96.

[3] Hai-Yang Zhu, Bin Liu, Ming-Min Shen, Yan Kong, Xi Hong, Yu-Hai Hu, Wei-Ping Ding, Lin Dong and Yi Chen, *Materials Letters* (2004), 58, 25, 3107.

[4] Meriani, S, Spinolo, G, *Powder Diffraction* (1987) 2, 255.

[5] Kozlov, A, I, Kim, D, H, Yezerets, A, Andersen, P, Kung, H,H and Kung, M,C, *Journal of Catalysis* (2002) 209, 417.

[6] Wagner, C. D.; Riggs, W. M.; Davis, L. E.; Moulder, J. F. In *Handbook of X-ray Photoelectron Spectroscopy*; Muilenberg, G. E., Ed.; Perkin-Elmer Corporation: Eden Prairie, Minnesota (1978).

[7] Scofield, J.H, *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena*, Volume 8, Issue 2, 1976,129.

[8] Kerkhof, F. P. J. M., and Moulijn, J. A., *J. Phys. Chem.* (1979) 83, 1612.

[9] Damyanova, S, Grange, P and Delmon, B, *Journal of Catalysis* (1997) 168, 421.

[10] Shyu, J. Z, Weber, W.H and Gandhi, H.S, *J. Phys. Chem.* (1988) 92, 4964.

[11] Le Normand, F, Hilaire, L, Kili, K, Krill, G and Mairet, G, *J. Phys. Chem.* (1988) 92, 2561.

[12] Yao, H, C, *Journal of Catalysis* (1984) 19, 398.

[13] Martínez-Arias, A, Fernández-García, M, Salamanca, L,N, Valenzuela, R.X, Conesa, J.C, Soria, J, *J. Phys. Chem B* (2000) 104, 4038.

[14] Rao, G, R, Sahu, H, R, *Proc. Indian Acad. Sci.*, Vol. 113, Nos 5 & 6, (2001) 651.

[15] Bensalem A, Bozon-Verduraz F, Delamar M and Bugli G, *Applied Catalysis* (1995) A121 81.

[16] Bensalem A, Muller J C and Bozon-Verduraz F, *J. Chem. Soc., Faraday Trans.* (1992) 88 153.

[17] Zaki M I, Hussein G A. M, Mansour S A A, Ismail H M, Mekhemer G A H *Colloids Surfaces* (1997) A127, 47.

- [18] Gervasini A., Fenyvesi J., Auroux A., *Catalysis Letters* (1997) 43, 219.
- [19] Ai, M, Suzuki, S., *Journal of Catalysis* (1973) 30, 362.
- [20] Gervasini, A., Auroux, A., *Journal of Catalysis* (1991) 131, 190.
- [21] Fernández-García, Martínez-Arias, A, Iglesias-Juez, A, Belver, C, Hungria, A,B, Conesa, J,C and Soria, J, *Journal of Catalysis* (2000) 194, 385.
- [22] Trovarelli, A, Zamar, F, Llorca, J and De Leitenburg, C, Dolcetti, G and Kiss, J, T, *Journal of Catalysis* (1997) 169, 490.
- [23] Balducci, G, Kaspar, J, Fornasiero, P, Graziani, Saiful Islam, M, M, Gale, J, D, J. *Phys. Chem B* (1997) 101, 1750.
- [24] Brunelle J.P., Sugier A., Le Page J.F., *Journal of Catalysis* (1976) 43, 273.
- [25] Molina R., Poncelet G., *Journal of Catalysis* (1998) 173, 257.
- [26] Hurst N., Gentry S., Jones A., *Catal. Rev. Sci. Eng.*, 24, vol.2, (1982) 233.
- [27] Jones A., McNicol B.D., *Temperature-Programmed Reduction for Solid Materials Characterization*, Chem.Ind.24, H. Heinemann (1986).
- [28] Villacampa, J, L, Royo, C, Romeo, E, Montoya, A, Del Angel, P, Monzón A, *Applied Catalysis A: General* (2003) 252, 363.
- [29] Roh H.S, Jun.K.W, Baek.S.C and Park.S.E, *Catalysis Letters*, (2001) 74, 31.
- [30] Roh H.S, Jun.K.W, Dong, W-S, Park.S.E, Baek.S.C, *Catalysis Letters*, (2002) 81, 147.
- [31] Rodriguez R., tesis doctoral, Facultad de Ciencias Exactas, UNLP, 1986.
- [32] Klier, K., *Spectra of Nickel Oxide Pure and with Adsorbed Gases*, *Kinet. i Katal.*, 3, 65-71 (1962).
- [33] Lo Jacomo, M, Schiavello, M, Cimino, A, *The Journal of Physical Chemistry* (1971) 75, 1044
- [34] Scheffer, B, Heijeinga, J, J, Moulijn, J, A, *Journal of Physical Chemistry* (1987) 91, 4752.
- [35] Hadjiivanov, K, Mihaylov, M, Klissurski, D, Stefanov, P, Abadjieva, N, Vassileva, E, Mintchevz, L, *Journal of Catalysis* (1999) 185, 314.
- [36] C, P, Li, A, Proctor, D, M, Hercules, *Applied Spectroscopy* (1984), 38, 880.
- [37] M, C, Sánchez-Sánchez, R, M, Navarro and J, L, G, Fierro, *Internacional Journal of Hydrogen Energy* (2007) 32, 1462.
- [38] R, M, Navarro, M, C, Álvarez-Galván, F, Rosa and J.L.G. Fierro, *Applied Catalysis A* (2006), 297, 60.

Capítulo IV

- [1] Basile F., Basini L., Fornasari G., Guarinoni A., Trifiró F., Vaccari A., *Stud. Surf. Sci. Catal.*, 119 (1998) 693.
- [2] Boucouvalas Y., Zhang Z., Verykios X., *Catalysis Letters*, 27 (1994) 131.
- [3] Chang C.D., *Catal.Rev. Sci. Eng.*, 25 (1988) 1.
- [4] Chang Y., Heinemann H., *Catalysis Letters* 21 (1993) 215.
- [5] Jacobs, G, Chenu, E, Patterson, P, M, Williams, L, Sparks, D, Thomas, G, Davis, B, H, *Applied Catalysis A: General* (2004), 258, 203.
- [6] Prettre, M, Eichner, CH, Perrin, M, *Trans. Farad. Soc* 43 (1946) 335-340.
- [7] Dissanayake D, Rosynek M.P, Lunsford L.H, *Journal Phys. Chem*, 97 (1993) 364.
- [8] Nichio Nora, Tesis Doctoral, Facultad de Ingeniería, UNLP, 2001.
- [9] Nichio, N,N, Casella, M, L, Santori, G, F, Ponzi, E, N, Ferretti, O, A. *Catalysis Today* (2000), 62, 231.
- [10] Fischer, F and Tropsch, H, *Brennstoff, Chem* (1928) 3, 9, 39.
- [11] Ruckenstein, E, Wang, H.Y, *Journal of Catalysis* (2000) 190, 32.
- [12] Bitter, J.H, Seshan,K, Lercher, J.A, *Journal of Catalysis* (1999) 83, 336.
- [13] R, M, Navarro, M, A, Pena, J.L.G. Fierro, *Chemical Review* (2007), 107, 3952.
- [14] Stagg-Williams S, M, Noronha, F, B, Fendley, G and Resasco, D, E. *Journal of Catalysis* (2000), 194, 240.
- [15] Xu, B, Q, Wei, J, M, Yu, Y, T, Li, J, L, and Zhu, Q, M, *Topics in Catalysis*. (2003), 22, 77.
- [16] Wei, J, M, Xu, B, Q, Li, J, L, Cheng, Z, X, Zhu, Q, M, *Applied Catalysis A: General* (2000), 196, L167.
- [17] Stagg, S, M, Romeo, E, Padro, C, Resasco, D, E, *Journal of Catalysis* (1998), 178, 137.
- [18] Fabio Passos, *Studies in Surface Science and Catalysis* 167, (2007), 165-170.
- [19] Roh H.S, Jun.K.W, Baek.S.C and Park.S.E, *Catalysis Letters*, (2001) 74, 31.
- [20] S. Ayabe, H. Omoto, T. Utaka, R. Kikuchi, K. Sasaki, Y. Teraoka, K.Eguchi, *Applied Catalysis A* 241 (2003) 261.
- [21] Takeguchi, T, Furukawa, S, N, Inoue, M, Eguchi, K, *Applied Catalysis A* 240 (2003) 223.

- [22] Mariana M.V.M. Souza, Martin Schmal, *Applied Catalysis A* 281 (2005) 19.
- [23] D.J. Wilhelm, D.R. Simbeck, A.D. Karp, R.L. Dickenson, *Fuel Proc. Technol.* 71 (2001) 139.
- [24] Z.W. Liu, K.-W. Jun, H.-S. Roh, S.-E. Park, *J. Power Sources* 111 (2002) 283.
- [25] M.E.S. Hegarty, A.M. O'Connor, J.R.H. Ross, *Catalysis Today* 42 (1998) 225.

Capítulo V

- [1] Rostrup Nielsen J.R., "Steam reforming catalyst", Danish Technical Press, 1975.
- [2] Demicheli M, Ponzi E, Ferretti O, Yeramian A, *The Chem. Eng. J.* (1991) 46, 129.
- [3] Duprez D, Demicheli M, Marecot P, Barbier J., Ferretti O, Ponzi E, *Journal of Catalysis* (1990) 124, 324.
- [4] Sacco A, Geurts F.W.A, Jablonski G.A, Lee S, Gately R.A, *Journal of Catalysis* (1989) 119, 322.
- [5] Bartholomew, C, *Applied Catalysis A* (1993) 107, 1.
- [6] Ferretti O, Marecot P, Demichelli M, Gonzalez M, Duprez D, Barbier J, *Bull.Soc.Chim.Fr.*, (1990) 127, 347.
- [7] Bulgakov, N, N, Sadykov, V, A, Lunin, V, V and Kemnitz, E, *Reaction Kinetics and Catalysis Letters*, (2002) Volume 76, Number 1, 103.
- [8] Trovarelli, A, De Leitenburg, C, Dolcetti, G, *CHEMTECH* 27, (6), 32.
- [9] Trovarelli, A, *Catalysis by Ceria and Related Materials; Catalytic Science Series 2; World Scientific Publishing Company* (2002), London, UK.
- [10] Carla E. Hori, Haryani Permana, K.Y. Simon Ng, Alan Brenner, Karren More, Kenneth M. Rahmoeller, David Belton, *Applied Catalysis B* (1998) 16, 105.
- [11] Zhu J. N, PhD Thesis, Department of Chemical Engineering, Curtin University of Technology, 2001.
- [12] Wang, S, Lu, G.Q, Millar, G, *Energy and Fuels* (1996) 10, 896.
- [13] Wang, H.Y, Ruckenstein, E *Applied Catalysis A* (2001) 209, 207
- [14] Nichio, N.N, Casella, M.L, Santori, G.F, Ponzi, E.N, Ferretti, O.A, *Catalysis Today* (2000) 62, 231.

- [15] Pompeo, F, Nichio, N.N, Gonzalez, M.G, Montes, M, *Catalysis Today* (2005) 107–108,856.
- [16] Arena, F, Frusteri, F, Parmaliana, A, *Applied Catalysis A* (1999) 187, 127.
- [17] Kuznetsova, T.G, Sadykov, V.A, Veniaminov, S.A, Alikina, G.M, Moroz, E.M, Rogov, V.A, Martyanov, O.N, Yudanov, V.F, Abornev, I.S, Neophytides, S, *Catalysis Today* (2004) 91–92, 161.
- [18] Dong, F, Suda, A, Tanabe, T, Nagai, Y, Sobukawa, H, Shinjoh, H, Sugiura, M, Descorme, C, Duprez, D, *Catalysis Today* (2004) 90, 223.
- [19] Huang, Ta-Jen, Lin, Han-Jun, Yu, Tien-Chun, *Catalysis Letters* (2005) 105, 3–4, 239.
- [20] Fernández-García, M, Martínez-Arias, A, Iglesias-Juez, A, Belver, C, Hungría, A.B, Conesa, J.C, Soria, J, *Journal of Catalysis* (2000) 194, 385.
- [21] Irusta, S., Múnera, J., Carrara, C., Lombardo, E.A., Cornaglia, L.M., *Applied Catalysis A: General* (2005) 287, 147.
- [22] Múnera, J., Irusta, S., Cornaglia, L.M., Lombardo, E.A., *Applied Catalysis A: General* (2003) 245, 383.
- [23] Vidal, H, Kašpar, J, Pijolat, M, Colon, G, Bernal, S, Cerdón, A, Perrichon, V, Fally, F, *Applied Catalysis B: Environmental* (2001) 30, 75.
- [24] Ta-Jen Huang, Han-Jun Lin, and Tien-Chun Yu, *Catalysis Letters* (2005) 105, 3–4, 239.
- [25] Gadalla, A. M.; Bower, B. *Chem. Eng. Sci.* 1988, 42, 3049.
- [26] Takano, A.; Tagawa, T.; Goto, S. *J. Chem. Eng. Jpn.* 1994, 27,723.
- [27] Tsipouriari V.A., Verykios X.E., *J.Catal.*, 187 (1999) 85.
- [28] Kroll V.C.H., Swaan H.M., Lacombe S., Mirodatos C., *J.Catal.*, 164 (1997) 387.
- [29] Kroll V.C.H., Swaan H.M., Mirodatos C., *Journal of Catalysis*, 161 (1996) 409.
- [30] Zhang Z. and Verykios X.E., *Catalysis Today*, 21 (1994) 589.
- [31] Qin D., Lapszewicz J., Jiang X., *Journal of Catalysis*, 159 (1996) 140.
- [32] Rostrup-Nielsen J.R., Alstrup I., *Catalysis Today*, 53 (1999) 311.
- [33] Dong, W.S, Roh, H.S, Jun, K.W, Park, S.E, Oh, Y.S, *Applied Catalysis A* (2002) 226, 72.

- [34] Roh, H.S, Jun, K.W, Dong, W.S, Park, S.E, Baek, Y.S, *Catalysis Letters* (2001) 74, 31.
- [35] Rostrup-Nielsen, J.R, *Stud. Surf. Sci.Catal.* (2001) 139, 1.
- [36] M. A. Goula, A. A. Lemonidou and A. M. Efstathiou, *Journal of Catalysis*, 161 (1996) 626.
- [37] V. V. Chesnokov, V. I. Zaikovskii, R. A. Buyanov, V. V. Molchanov and L. M. Plyasova, *Catalysis Today*, 24 (1995) 265.
- [38] Wang, S, Lu, G.Q, Millar, G, *Applied Catalysis A*, 169 (1998) 271.
- [39] Zhang, Z.L, Tsipouriari, V.A, Efstathiou, A.M, Verykios, X.E, *Journal of Catalysis* (1996) 158, 51.
- [40] Duprez D., Demicheli M, Marecot P., Barbier J., Ferretti O., Ponzi E., *Stud.Surf.Sci.Catal.*, 68 (1991) 195.
- [41] Cornaglia, L.M., Múnera, J., Irusta, S., Lombardo, E.A., *Applied Catalysis A: General* (2004) 263, 91.
- [42] R.Saito, G.Dresselhaus, M. Dresselhaus, *Physical Properties of Carbon Nanotubes*, Imperial College, Londres, 1998.
- [43] M. A. Pimenta, A. Marucci, S. A. Empedocles, M. G. Bawendi, E. B. Hanlon, A. M. Rao, P. C. Eklund, R. E. Smalley, G.Dresselhaus, M. Dresselhaus, *Physical Review B*, (1998) 58, 24, R16 016.
- [44] Alvarez, W, E, Pompeo, F, Herrera, J, E, Balzano, L, and Resasco, D, E. *Chemistry of Materials* (2002) 14, 1853.