

“Preparación y caracterización de catalizadores metálicos soportados. Aplicación a la transformación de gas natural a gas de síntesis”

Marisa Alejandra Marturano

Tesis para optar al grado de
Doctor en Ingeniería

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

La Plata, Marzo de 1998

Mi agradecimiento

para el Dr. Osmar A. Ferretti y el Dr. Esteban F. Aglietti, directores de esta Tesis.

al Cindeca y al Cetmic, centros de investigación donde he realizado todo mi trabajo.

a la CIC y al CONICET por las becas que me otorgaron.

a la Facultad de Ingeniería.

a mis amigos de siempre.

a mis padres y hermanos.

Aunque sea algún día hazte eco de la frase: "échate al sol, abdica y sé rey de ti mismo....."

Marisa A. Marturano

Indice

Indice

Capítulo I. Procesos de obtención de Gas de Síntesis.

I.1. Gas de síntesis. Usos y aplicaciones.....	2
I.2. Obtención de gas de síntesis por reformación de hidrocarburos.....	4

Capítulo II. El catalizador. Antecedentes bibliográficos.

II.1. Introducción.....	19
II.2. Propiedades catalíticas fundamentales.....	19
II.3. Catalizadores para la reformación del gas natural.....	21
II.3.1. Soportes de α -Al ₂ O ₃	25
II.3.2. Incorporación de la fase activa.....	30
II.4 Estudios cinéticos.....	32
II.4.1. Mecanismo de reacción.....	33
II.4.2 Desactivación del catalizador.....	36
II.4.2.1. Desactivación por formación de carbono.....	36
II.4.2.2. Desactivación por envenenamiento con azufre.....	40
II.4.2.3. Desactivación por sinterizado.....	41
II.5. Objetivos del trabajo.....	46

Capítulo III. Preparación del soporte y del catalizador.

III.1. Introducción.....	49
III.2. Preparación del soporte.....	49
III.2.1. Preparación de los ligantes.....	50
III.2.2. Conformación de los soportes.....	51

III.3. Preparación del catalizador.....	53
III.3.1. Catalizadores soportados.....	54
III.3.1.1. Método de Impregnación sobre soportes a base de α -Al ₂ O ₃	54
III.3.1.2. Método de Depósito-Precipitación sobre soportes a base de α -Al ₂ O ₃	55
III.3.1.3. Método de Impregnación sobre soportes a base de α -Al ₂ O ₃ modificados.....	55
III.3.2. Catalizadores máxicos.....	56
III.3.2.1. Método de evaporación-descomposición.....	56
III.3.2.2. Método de coprecipitación con urea.....	56
III.3.2.3. Método de Coprecipitación con amonio.....	57
III.4. Nomenclatura general.....	58

Capítulo IV. Caracterización del soporte.

IV.1. Introducción.....	61
IV.2. Caracterización de los soportes.....	61
IV.2.1. Propiedades estructurales.....	61
IV.2.2. Propiedades morfológicas.....	73
IV.2.3. Propiedades texturales.....	79
IV.2.4. Propiedades mecánicas.....	84
IV.3. Discusión de los resultados.....	85

Capítulo V. Caracterización del catalizador.

V.1. Introducción.....	90
V.2. Caracterización de los catalizadores máxicos.....	91
V.2.1. Sólidos de Ni, Al y Ni-Al obtenidos por la técnica de evaporación- descomposición de nitratos.....	92
V.2.2. Sólidos de Ni, Al y Ni-Al obtenidos por alcalinización de los nitratos.....	96

V.2.3. Reducibilidad de los catalizadores soportados.....	107
V.3. Caracterización de los catalizadores soportados.....	109
V.3.1. Ensayos preliminares.....	110
V.3.2. Evolución de los sólidos en función de la temperatura.....	113
V.3.3. Composiciones en Ni obtenidas.....	116
V.3.4. Propiedades texturales.....	119
V.3.5. Reducibilidad de los catalizadores soportados.....	124
V.3.6. Dispersión de la fase Ni soportada.....	126
V.4. Discusión y conclusiones parciales sobre las caracterizaciones de los catalizadores obtenidos.....	128

Capítulo VI. Ensayos catalíticos.

VI.1. Introducción.....	134
VI.2. Ensayos preliminares.....	134
VI.2.1. Efecto de la relación $(Al/Ni)^{at}$	135
VI.2.2. Búsqueda de condiciones intrínsecamente químicas.....	136
VI.2.2.1. Resistencias difusionales en el medio poroso.....	136
VI.2.2.2. Resistencias difusionales interpastillas.....	138
VI.3. Análisis cinético.....	140
VI.3.1. Energías de activación aparente o incremento térmico de reacción...	140
VI.3.2. Orden de reacción.....	141
VI.3.3. Análisis cinético en regimen integral.....	143
VI.3.4. Efecto de la concentración de fosfato para sistemas soportados sobre BM.....	145
VI.4. Estabilidad de los catalizadores preparados.....	146
VI.4.1. Catalizadores másicos.....	147
VI.4.2. Catalizadores soportados.....	149
VI.4.2.1. Coimpregnación de Ni y Al.....	149
VI.4.2.2. Efecto de la modificación del soporte.....	153

VI.4.2.3. Catalizadores preparados por depósito precipitación con urea.....	155
VI.4.2.4. Efecto de la atmósfera.....	157
VI.5. Sistemas catalíticos NiAl/S. Obtención de gas de síntesis por rutas alternativas.....	158
VI.5.1. Reformación de metano con CO ₂	159
VI.5.2. Oxireformación de metano.....	160
VI.6. Discusión y conclusiones parciales sobre las propiedades catalíticas de los sistemas obtenidos.....	162

Capítulo VII. Conclusiones finales.

VII. Conclusiones finales.....	168
--------------------------------	-----

Referencias bibliográficas.

Referencias.....	174
------------------	-----

Anexos.

Anexo I. Técnicas experimentales de caracterización

A I.1. Difracción de Rayos X.....	182
A I.2. Análisis Térmico Diferencial y Termogravimetría.....	182
A I.3. Espectroscopía de Infrarrojo.....	183
A I.4. Isotermas de adsorción de N ₂	184
A I.5. Porosimetría por Intrusión de Hg.....	185
A I.6. Microscopía Electrónica de Barrido.....	186
A I.7. Resistencia Mecánica.....	186
A I.8. Análisis elemental.....	187

A I.9. Microscopía Electrónica de Transmisión.....	187
A I.10. Adsorción de H ₂ por el método de pulsos.....	187

Anexo II. Ensayos Catalíticos.

A.II.1 Cálculo de la conversión y presiones parciales.....	192
A.II.2. Test de actividad.....	194
A.II.3. Desactivación de las muestras.....	196

Capítulo I

Capítulo I. Procesos de obtención de Gas de Síntesis.

I.1. Gas de síntesis. Usos y aplicaciones.

El hidrógeno y/o el monóxido de carbono constituyen el gas de síntesis, utilizado en gran escala en numerosos procesos industriales: refinación del petróleo, petroquímica, química, siderurgia, química fina y en la industria alimenticia [1-9].

El procesamiento del gas obtenido y las características requeridas, principalmente en lo referido a la relación H_2/CO , están fijadas por el proceso para el que se lo obtiene [8].

A nivel mundial el mayor uso del gas de síntesis está focalizado en la obtención de amoníaco [10,11]. En este caso la mezcla ingresante al reactor de síntesis de amoníaco es hidrógeno y nitrógeno, en una relación 3 a 1. El monóxido de carbono debe ser eliminado, debido a que es un veneno muy fuerte para el catalizador a base de hierro utilizado en dicha síntesis. Las principales aplicaciones del amoníaco se orientan a la producción de fertilizantes, cuya utilización ha crecido enormemente en la Argentina en los últimos años y seguirá con esa tendencia, fuertemente influenciada por la industria agrícola-ganadera, que requiere mayor eficiencia en la obtención de las materias primas. En este año se ha comenzado la instalación, en Bahía Blanca, de la planta más grande a nivel mundial para producción de fertilizantes nitrogenados.

Los procesos de hidrocraqueo e hidrotratamiento, existentes en la mayor parte de las refinerías, se encuentran en segundo lugar como consumidores de hidrógeno [12]. El hidrocraqueo es una de las etapas principales para la producción de combustible liviano a partir de hidrocarburos pesados. Los hidrotratamientos, principalmente la hidrodeshulfurización, han crecido en importancia en los últimos años debido a las restricciones ambientales requeridas con respecto al contenido de azufre en los combustibles [13]. El hidrógeno consumido por estos procesos proviene, generalmente de la reformación catalítica de las naftas (para producir aromáticos o para aumentar el número de octanos de las naftas). Aquí también, las restricciones ambientales a la producción de naftas con altos contenidos en aromáticos, han obligado a disminuir la severidad de los reformadores y así se ha provocado una caída en la disponibilidad de hidrógeno en las refinerías, lo que lleva a un déficit en este componente. Por esta razón ha renacido el interés en la instalación de plantas cuyo único objetivo sea la producción de hidrógeno por la ruta del gas de síntesis, por ejemplo la reformación de

Capítulo I. Procesos de obtención de Gas de Síntesis.

hidrocarburos (principalmente gas natural). Este panorama permite prever un fuerte incremento en el uso de este proceso en los próximos años.

Otra de las aplicaciones del gas de síntesis es como materia prima en la obtención de metanol [14,15]. El metanol es utilizado en: producción de formaldehído, sustituto de la gasolina, alimentación para el proceso Mobil en la producción de gasolina sintética (MTG, methanol to gasoline), obtención de metil-terbutiléter (MTBE) [16]. En este caso, el gas de síntesis requiere una relación molar H_2/CO próxima a 2. Estos procesos también están vinculados al interés que surge de las actuales políticas ambientales: las gasolinas sintéticas, del tipo MTG, tienen la particularidad de resultar libres de metales, compuestos de azufre o nitrógeno; el MTBE sustituye al tetraetilo de plomo como antidetonante, en las nuevas naftas para vehículos con escapes catalíticos.

La obtención de alcoholes superiores (de 8 átomos de C o más), vía oxosíntesis, requiere también del gas de síntesis, el que se utiliza para producir el aldehído intermediario, a partir de la reacción entre la olefina y la mezcla monóxido de carbono e hidrógeno. Aquí la relación H_2/CO debe ser cercana a 1 [17,18].

El proceso de Fisher-Tropsch para la obtención de hidrocarburos superiores; se basa en la reacción de monóxido de carbono e hidrógeno; también en este caso las relaciones requeridas H_2/CO son próximas a 1 [19-21].

El gas de síntesis es también usado en siderurgia, como gas reductor para el proceso de reducción directa del mineral de hierro, como alternativa del Alto Horno [22]. Las dos plantas más grandes de obtención de monóxido de carbono e hidrógeno, que se han instalado hasta el momento en la Argentina, corresponden a este proceso.

Una muy original aplicación del gas de síntesis es el conocido proceso Adam y Eva, desarrollado en la escala planta piloto por Topsoe en Alemania [23]. En el mismo se aprovechan los muy elevados niveles térmicos alcanzados en los reactores nucleares, para la generación de electricidad previa formación de gas de síntesis. Este tipo de estudios no han sido impulsados últimamente, debido al retroceso en el uso de las reacciones nucleares como fuente de energía; sin embargo el esquema es atractivo, inclusive para otros casos, y no debe ser soslayado cuando se trata de utilidades del gas de síntesis.

Una de las aplicaciones más reciente es la utilización de hidrógeno en celdas de combustible. En una primera etapa este proceso presentó un relevante interés en el área

Capítulo I. Procesos de obtención de Gas de Síntesis.

de la fabricación de vehículos espaciales. Actualmente es una alternativa excelente para la generación de energía limpia, la que a partir de diferentes tipos de hidrocarburos, previo paso por la transformación a gas de síntesis, genera energía eléctrica con rendimientos termodinámicos (energéticos y exergéticos) excepcionales en relación a los conocidos en las plantas de potencia convencionales [24]. El mayor inconveniente para estas nuevas tecnologías, en lo que respecta a aplicaciones masivas, radica en el costo de producción, el que si bien disminuye monótonamente en función del tiempo, resulta aún bastante elevado.

Si bien no es un uso actual, en un futuro cercano el hidrógeno será un combustible alternativo en vehículos automotores. Combustibles con alto porcentaje de hidrógeno (mayor al 50%), ya fueron utilizados durante la segunda guerra mundial, provenientes del gasógeno. El hidrógeno puro tiene dos ventajas fundamentalmente importantes: es un combustible limpio y de alto poder calorífico y puede ser obtenido a partir de un recurso renovable y abundante como es el agua.

El panorama presentado muestra claramente el interés que despiertan los procesos conducentes a la obtención de gas de síntesis, con un crecimiento anual, que en los países centrales se estima en el orden del 20% [25]. En todos los casos ese crecimiento, está basado en las nuevas políticas ambientales y en el uso eficiente de los recursos energéticos.

Tal como puede observarse en la bibliografía [26,27], la fuente más importante de obtención de gas de síntesis es a través de la reformación de hidrocarburos con vapor de agua, principalmente el gas natural (también conocido como reformación al vapor o por su nombre inglés “steam reforming”).

I.2. Obtención de gas de síntesis por reformación de hidrocarburos.

El proceso de obtención de hidrógeno a partir de la conversión de hidrocarburos en presencia de vapor de agua fue por primera vez descrito en 1868. Este proceso consistía en hacer pasar una mezcla de hidrocarburos y vapor de agua sobre óxido de calcio para obtener carbonato de calcio e hidrógeno [28].

En 1910 se iniciaron los primeros intentos para desarrollar la síntesis directa de

Capítulo I. Procesos de obtención de Gas de Síntesis.

amoníaco a partir de N_2 e H_2 . El hidrógeno era generado a partir de vapor de agua y el nitrógeno por separación criogénica del aire. Uno de los principales problemas encontrados por los pioneros fue producir hidrógeno y nitrógeno en forma económica a partir de esta ruta, por lo que no fue retenido como proceso para obtención de amoníaco comercialmente [7].

En 1917 se desarrolló el ya clásico proceso Haber Bosh para la obtención de gas de síntesis. Este proceso consiste en hacer reaccionar carbón de piedra (hulla) con vapor de agua, donde el carbono actúa como extractor del hidrógeno presente en el agua, de acuerdo al siguiente esquema de reacción:



A partir de la Segunda Guerra Mundial, en áreas donde el gas natural estaba disponible en grandes cantidades, el interés se direccionó a la reformación del gas natural con vapor de agua, convirtiéndose en la principal vía para la obtención de gas de síntesis. Este proceso es bastante más económico que el del carbón de piedra y con mayor rendimiento en hidrógeno.

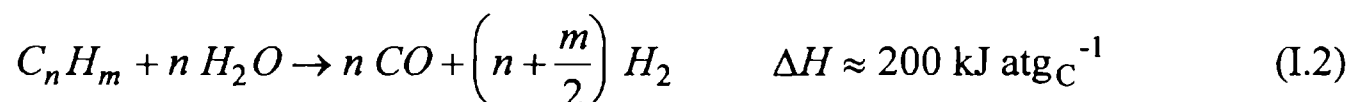
En los Estados Unidos fue donde primeramente se adoptó el proceso de reformación del gas natural por vía catalítica, utilizando metales de transición. En Europa, en la década del 50, la reformación del destilado liviano de la nafta con vapor de agua se convirtió en un proceso atractivo para la obtención de gas de síntesis. Para este mismo tiempo, el desarrollo de la industria metalúrgica hizo posible la disponibilidad de materiales adecuados para los reformadores industriales, lo que permitió aumentar la severidad en las condiciones de operación y con ello, mejorar la eficiencia global. Debe tenerse presente que este proceso es muy costoso. Como referencia, en el caso de la instalación de una planta para producción de metanol, el proceso de reformación representa un 50% del costo total de la planta.

Actualmente, la reformación de hidrocarburos con vapor de agua es la vía convencional para la obtención de hidrógeno o monóxido de carbono e hidrógeno. Basadas en este proceso han sido desarrolladas desde hace varias décadas, algunas alternativas tecnológicas, tal como se describe en la bibliografía. Como ejemplo se

Capítulo I. Procesos de obtención de Gas de Síntesis.

pueden citar, la oxidación parcial a temperaturas mayores a 1373 K y la combinación de procesos no catalíticos de combustión y catalíticos de reformación con vapor de agua [8]. En general todas estas alternativas, si bien algunas fueron utilizadas industrialmente, condujeron a performances menores a las de la reformación con vapor de agua. Esto se debió a varias razones: altos niveles térmicos (problema de materiales), dificultades operativas, selectividad, desactivación rápida de los catalizadores.

La reformación con vapor de agua de hidrocarburos se basa en dos reacciones principales: la reacción de reformación propiamente dicha (reacción I.2) y la reacción de conversión de monóxido a dióxido (reacción I.3).



La reacción (I.2) es endotérmica, con un alto calor de reacción. La elevada endotermicidad de esta reacción gobierna térmicamente el proceso, el que se ve favorecido por elevadas temperaturas y bajas presiones (850–1150 K; 0,1–2 MPa). La reacción (I.3) es ligeramente exotérmica y se la conoce como reacción de conversión (“shift-conversion”). El balance conduce a un proceso intensivo desde el punto de vista energético, lo que de manera convencional lleva a la implementación del reactor catalítico en un horno de combustión.

En el caso del gas natural el componente mayoritario es el metano, por lo que generalmente se lo menciona como proceso de reformación de gas natural o directamente de metano. En la tabla I.1. se muestra un análisis típico del gas natural para diferentes países [7,8].

Viendo la variedad de componentes que forman el gas natural, antes de ser usado como alimentación de los reformadores debe ser pretratado.

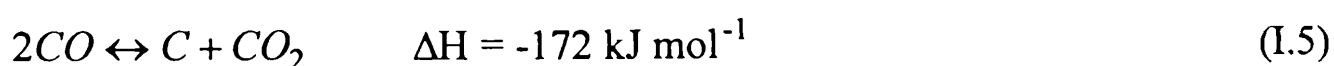
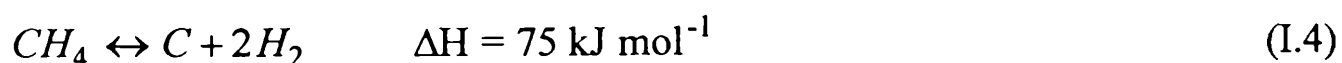
Capítulo I. Procesos de obtención de Gas de Síntesis.

Componente	Argentina	Mar del Norte	Qatar	Holanda	Pakistan
CH ₄	97,2	94,85	76,6	81,4	93,48
C ₂ H ₆	0,9	3,90	12,59	2,9	1,50
C ₃ H ₈	0,1	0,15	2,38	0,4	0,24
i-C ₄ H ₁₀	-	-	0,11	-	0,04
n-C ₄ H ₁₀	-	0,08	0,21	0,1	0,06
C ₅ +	-	-	0,02	-	0,41
CO ₂	0,2	0,20	6,18	1,0	0,23
N ₂	1,6	0,79	0,24	14,2	4,02
S	-	4 ppm	1,02	1 ppm	-

Tabla I.1. Composición del gas natural para diferentes países.

La estabilidad de los hidrocarburos livianos (especialmente el metano) lleva a la necesidad de trabajar en condiciones operativas muy severas desde el punto de vista termodinámico, tal como se muestra en la figura I.1. En dicha figura puede observarse que para alcanzar niveles de conversión y selectividad adecuados a monóxido de carbono e hidrógeno, debe operarse a niveles de temperaturas superiores a 950 K.

La presencia de hidrocarburos y los muy severos niveles térmicos de la reformación, representan condiciones termodinámicas favorables para la formación de carbono a partir del craqueo de metano (reacción I.4) o de la reacción de Boudouard (reacción I.5), siendo la primera más favorable en este caso, puesto que la de Boudouard es exotérmica y por lo tanto resulta penalizada por las temperaturas superiores a 850 K.



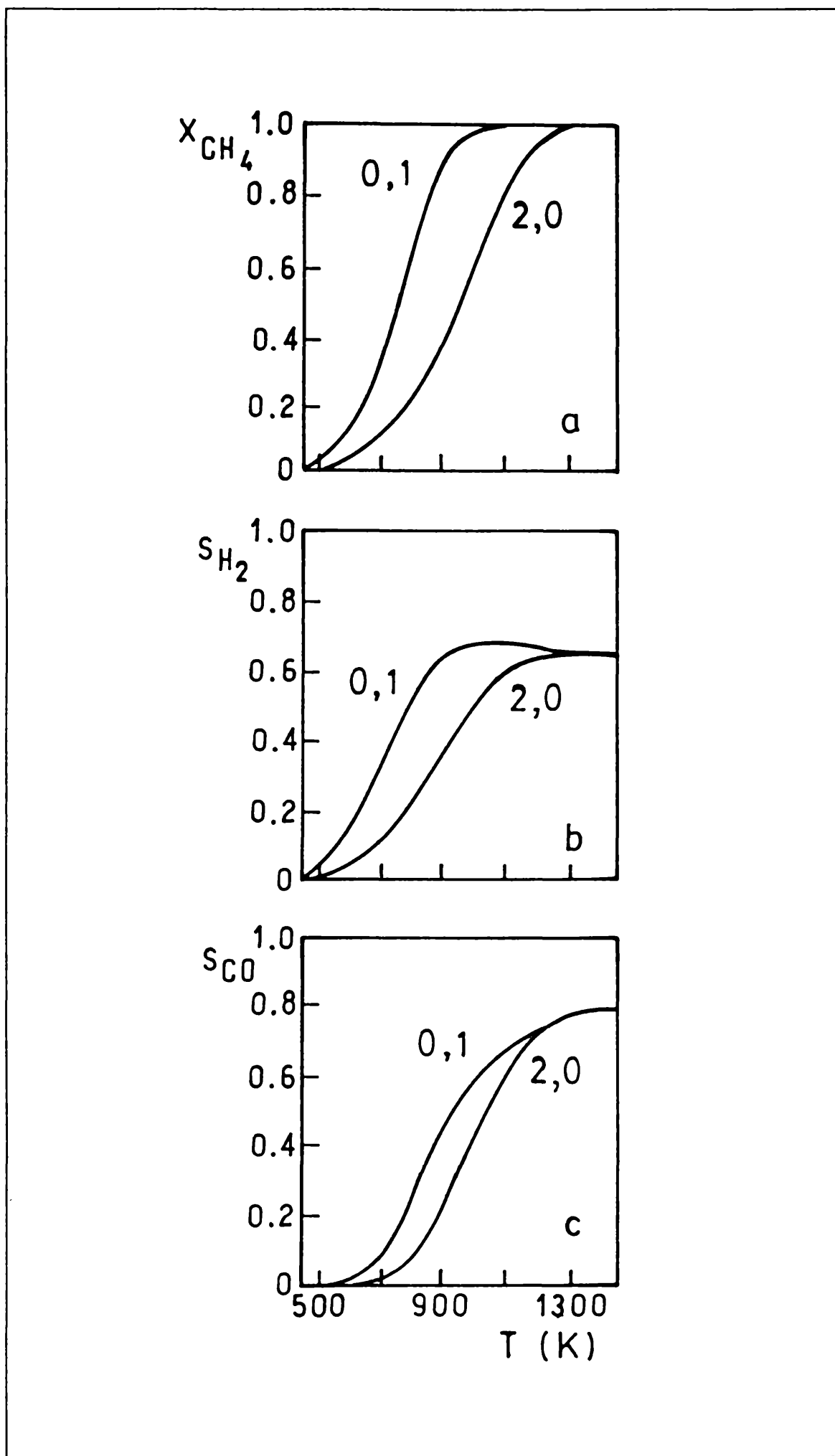


Figura I.1. Curvas de equilibrio para la reformación con vapor de agua a 0,1 y 2,0 MPa.

Capítulo I. Procesos de obtención de Gas de Síntesis.

La formación de coque puede causar severos problemas operacionales 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.

Un típico reformador puede contener entre 40 a 400 tubos de diámetro interno en el rango de 70 a 160 mm. Los tubos son, por lo general de una aleación de acero níquel cromo [7]. Este material es muy costoso y representa una buena proporción del costo del reformador.

En las figuras I.2 y I.3 se muestran dos esquemas tecnológicos para la producción de gas de síntesis, a partir de la reformación del gas natural con vapor de agua, destinados a la obtención de amoníaco y de metanol, respectivamente [8].

En el caso del amoníaco el sistema de reformación está compuesto por dos reactores: un reformador primario donde se produce la conversión del hidrocarburo a gas de síntesis en presencia de vapor de agua, hasta aproximadamente un 90 %. Luego pasa a un reformador secundario, donde se introduce aire y se completa la transformación del hidrocarburo en productos de combustión y en gas de síntesis, además de fijar la relación hidrógeno a nitrógeno en el orden de 3. Posteriormente los gases pasan a la sección de purificación (convertidores de CO, eliminación de CO₂ y planta de metanización). A partir de este punto entran en el ciclo de síntesis de amoníaco.

En el proceso de obtención de metanol la sección de reformación del gas natural no requiere de un reformador secundario. Para alcanzar las relaciones H₂/CO deseadas (aproximadamente 2), debe hacerse un reciclo compuesto principalmente dióxido de carbono.

El proceso Adam y Eva previamente mencionado, está concebido como un bombeo de energía proveniente de la fuente caliente de un reactor nuclear, generalmente helio a temperaturas mayores a 1200 K [23]. Un esquema del mismo se muestra en la figura I.4.

Capítulo I. Procesos de obtención de Gas de Síntesis.

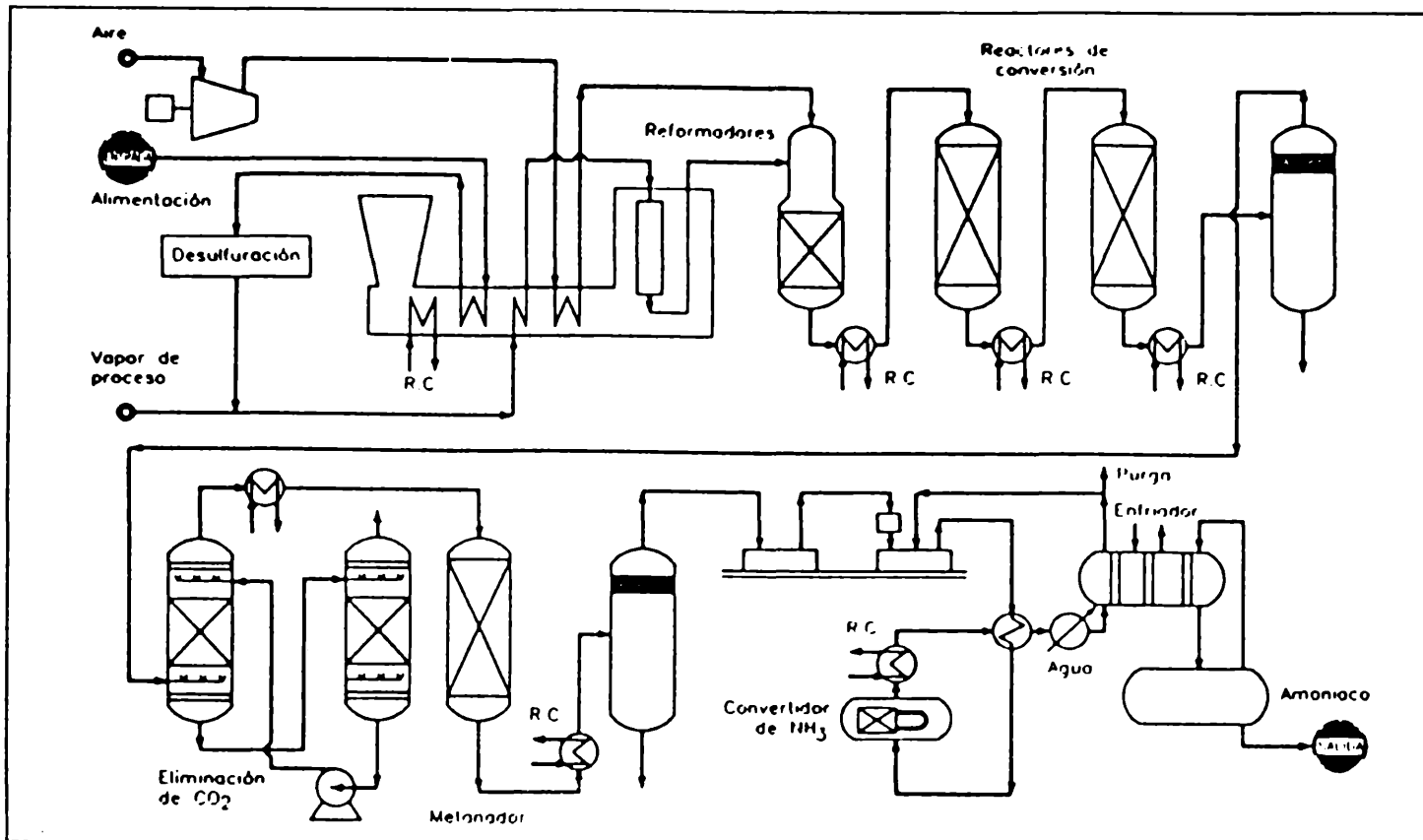


Figura I.2. Obtención de amoníaco. Proceso M.W. Kellogg.

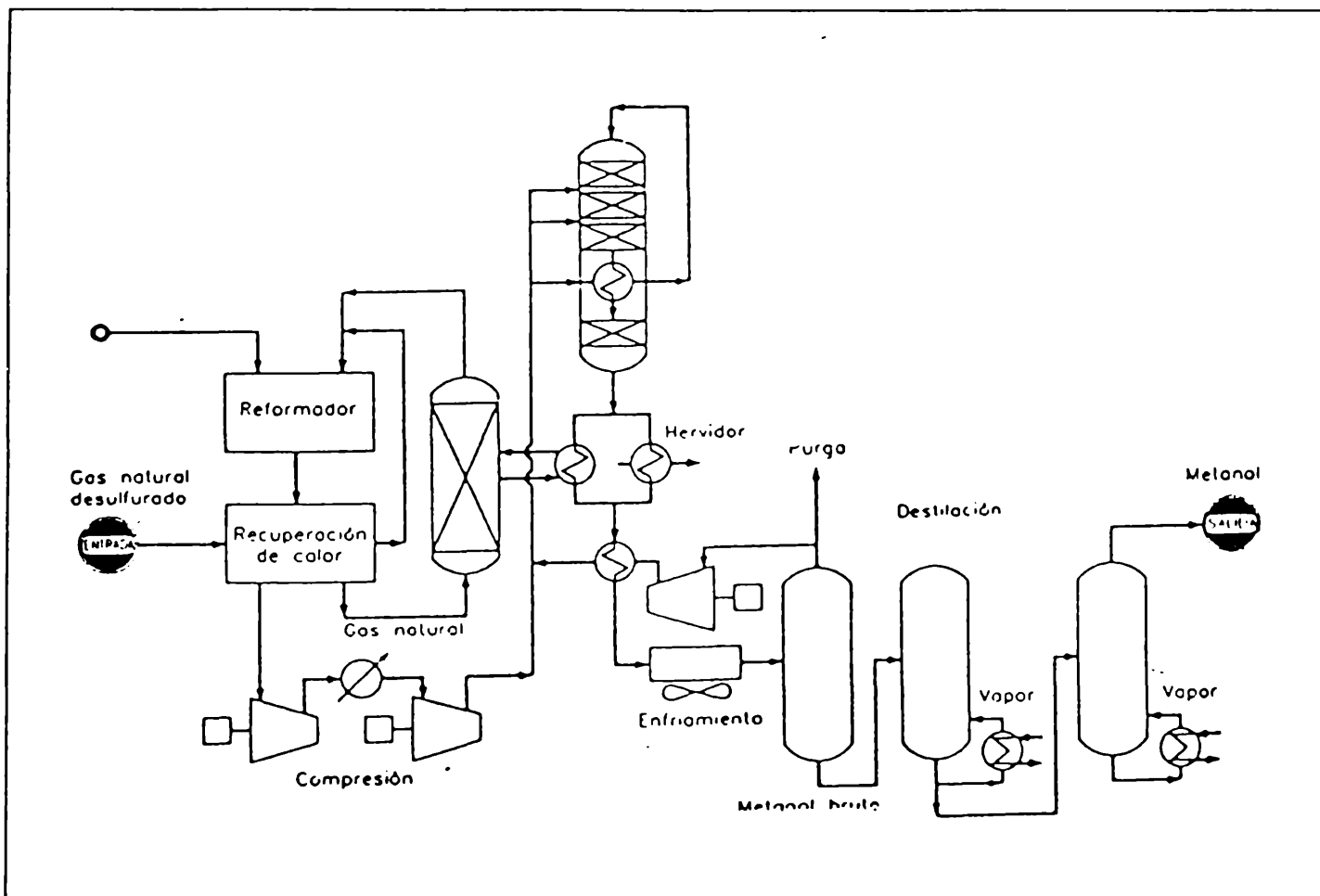


Figura I.3. Obtención de metanol. Proceso ICI.

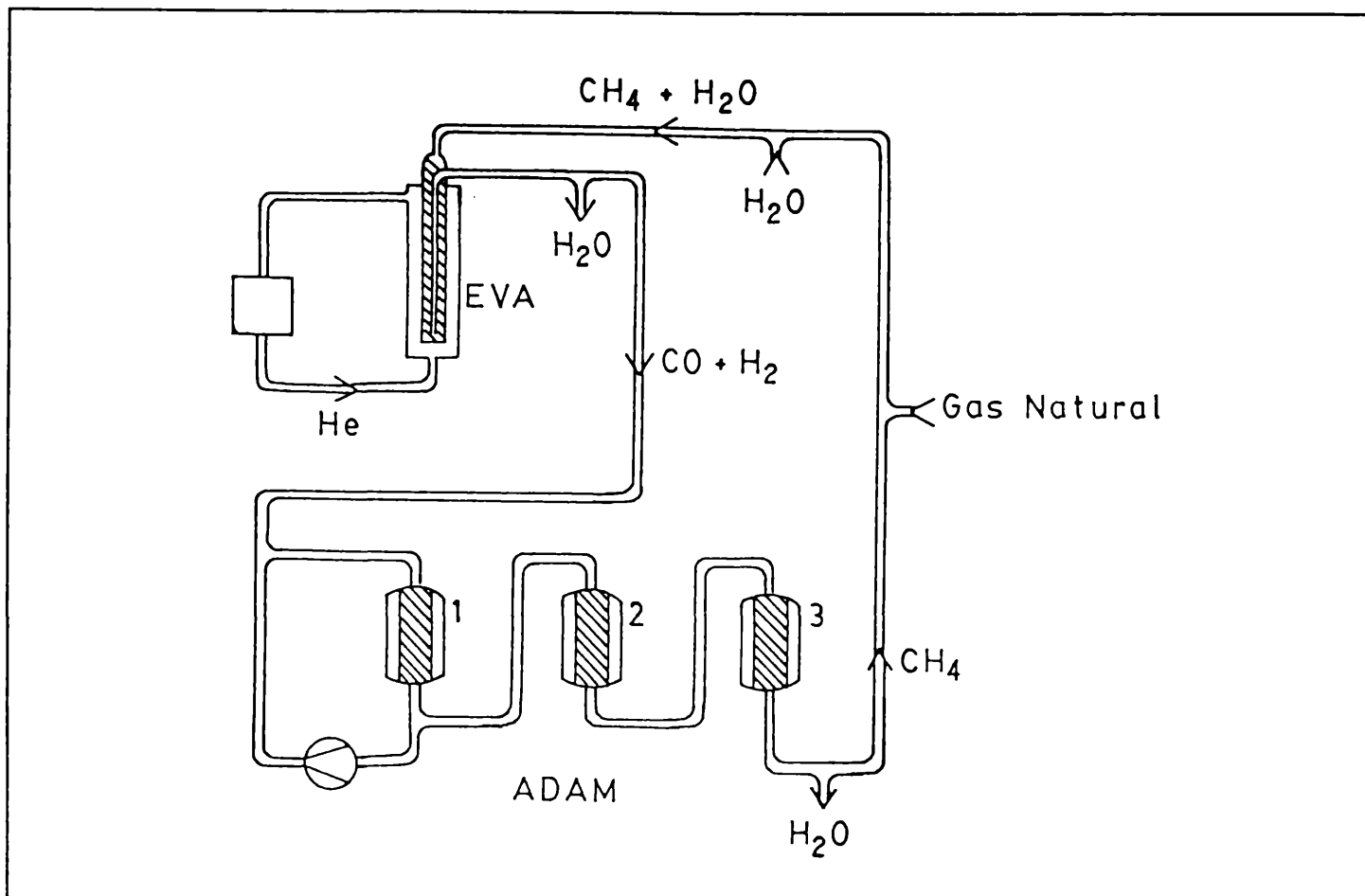


Figura I.4. Proceso Adam y Eva.

El He es utilizado para la calefacción del reactor catalítico de vaporeformación de metano a gas de síntesis, el monóxido de carbono y el hidrógeno son luego transportados vía gasoducto a una central térmica, donde a partir de la reacción inversa a la de reformación (metanización, fuertemente exotérmica) regeneran el metano y el vapor de agua, el que se recicla y envía a la central nuclear para iniciar una nueva etapa. El calor liberado por la reacción exotérmica, es utilizado para la de generación de vapor sobrecalentado en la central térmica para obtención de energía eléctrica.

La reacción (I.2) como ya ha sido mencionado, es la más importante en la reformación de gas natural con vapor de agua y conduce a relaciones estequiométricas teóricas $\text{H}_2/\text{CO}= 3$, y aún mayores y cercanas a 4, cuando se opera con elevado exceso de agua (contribución de la reacción I.3). Estos valores son adecuados en los casos en que el producto que interese sea exclusivamente el hidrógeno. Para otras aplicaciones, de acuerdo a lo que se mencionó en el punto I.1, la relación H_2/CO deberá ser bastante inferior a 3. En el caso particular de la síntesis de oxoalcoholes y metanol, las relaciones necesarias son $\text{H}_2/\text{CO}= 1$ ó 2 , respectivamente. Para ello deben realizarse variantes en el

Capítulo I. Procesos de obtención de Gas de Síntesis.

esquema tecnológico, que conducen necesariamente a una reducción en la eficiencia global del proceso.

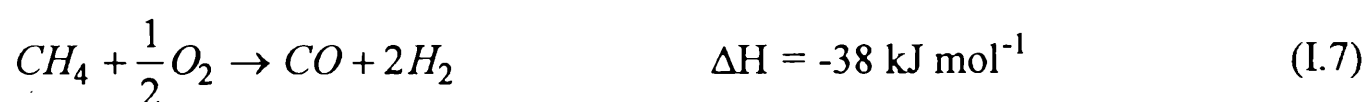
Las restricciones estequiométricas, entre otras razones, ha originado un marcado interés en el estudio de alternativas tecnológicas a la reformación con vapor, tal como la reformación con CO_2 y la oxireformación u oxidación parcial [29-33].

Es así que el metano se lo puede hacer reaccionar con dióxido de carbono en lugar de vapor de agua (también conocida como reformación seca o por su nombre inglés “ CO_2 reforming”), de acuerdo a la siguiente reacción:



La reacción (I.6) conduce a una relación estequiométrica teórica H_2/CO próxima a 1, la que es deseada para la hidroformilación de olefinas en la producción de oxoalcoholes. Desde el punto de vista de la deposición de carbono, las condiciones termodinámicas son más favorables que en el caso de la reformación con vapor.

La oxidación parcial de hidrocarburos siempre fue objeto de interés, principalmente en los últimos años, donde ha recibido un importante empuje con el estudio en escala de laboratorio de sistemas catalíticos capaces de generar gas de síntesis a partir de metano, en condiciones de temperaturas relativamente moderadas (900-1100 K), en comparación con los muy severos niveles térmicos de los antiguos procesos de oxidación parcial, los cuales requieren temperaturas mayores a 1200 K. La estequiometría de esta reacción es:



Para las condiciones en que se lleva a cabo esta reacción, la combustión total también es posible:



Capítulo I. Procesos de obtención de Gas de Síntesis.

La relación estequiométrica teórica para la reacción (I.7) es $H_2/CO = 2$, la que se requiere para el proceso de fabricación de metanol. La relación O_2/CH_4 debe ser aproximadamente similar a la estequiométrica, con el objeto de evitar la reacción de combustión total, y con ello perjudicar la selectividad y la formación de puntos calientes, debido a la elevada exotermicidad de la reacción (I.8). Esta baja relación, está en el intervalo de condiciones termodinámicas favorables para la formación de carbono, lo que significa un problema importante, cuya solución pasa inexorablemente por la inhibición cinética de las reacciones (I.4) y (I.5). La oxidación parcial requiere la implementación de un costoso proceso previo de obtención de oxígeno puro, lo que resulta compensado por la eliminación del horno de calefacción, clásico en las reformaciones convencionales, dado que puede operarse en condiciones tales que el proceso global resulte autotérmico o levemente exotérmico.

Las rutas alternativas para obtención de hidrógeno y monóxido de carbono, reformación de metano con CO_2 y oxidación parcial de metano, son atractivas desde el punto de vista ambiental. La reformación con CO_2 presenta un interés particular por sus características de “tecnología limpia”, ya que tanto el CH_4 como el CO_2 son gases constituyentes del efecto invernadero. Al desaparecer el horno de combustión, la oxidación parcial de metano elimina las emisiones de productos nocivos para el efecto invernadero por una parte y, por otra parte, el envío de productos tóxicos y generadores de las lluvias ácidas (CO , NO_x , SO_x).

Si bien el metanol es producido a partir de gas de síntesis, la reacción inversa de obtención de gas de síntesis a partir de metanol no puede dejarse de mencionar en esta introducción. Las posibilidades de transporte seguro y de bajo costo, que brinda el metanol, lo convierten en un vector de transferencia de gas de síntesis a lugares alejados de centros de disponibilidad de gas natural o hidrocarburos. El esquema de reacciones involucrado es el siguiente:



Capítulo I. Procesos de obtención de Gas de Síntesis.

El uso de metanol como una de las fuentes posibles de hidrógeno en celdas de combustible, ha conducido al desarrollo de sistemas catalíticos que puedan tratar alternativamente hidrocarburos, gas natural o metanol en los procesos de generación de gas de síntesis para celdas de combustibles, con la sola modificación de los niveles de temperaturas (entre 750-1000 K), manteniendo constancia en el caudal y la composición del hidrógeno generado [34].

Las informaciones tecnológicas disponibles y las previsiones sobre el incremento en los consumos de hidrógeno en las próximas décadas, ligadas al mejoramiento de la cuestión ambiental, permiten concluir que se instalarán nuevos procesos para producción de gas de síntesis. La reformación de gas natural o hidrocarburos livianos con vapor continuará siendo la vía más utilizada, aunque alternativas orientadas a la reformación con dióxido de carbono o la oxidación parcial de metano, seguirán siendo investigadas y probablemente aparezcan algunas nuevas tecnologías basadas en estas rutas, con el objeto de mejorar la eficiencia de los procesos y satisfacer más adecuadamente las relaciones estequiométricas H_2/CO que el proceso requiera.

Actualmente se han presentado al mercado nuevos esquemas basados en la reformación convencional o combinados con la oxidación parcial. En las figuras I.5 y I.6. se presentan dos esquemas tecnológicos desarrollados por ICI, donde se usan reformadores secundarios en amoníaco y metanol; con un posterior reciclo de la salida del reformador secundario al primario, con el objeto de actuar como fluido calefactor, eliminando el horno de combustión [35,36].

Topsoe por su parte [37], ha instalado una planta piloto demostrativa, denominada ATR (Autothermal Reforming), basada en el esquema que se muestra en la figura I.7.

Es probable también que las investigaciones que se llevan a cabo sobre membranas para separación de hidrógeno y oxígeno, contribuyan a nuevos desarrollos tecnológicos vinculados a estos procesos [38]. Estas contribuciones serían sobre: eliminación del hidrógeno del reactor de reformación, modificando favorablemente el equilibrio de la reacción (I.2); separación del hidrógeno del monóxido de carbono en plantas de amoníaco; alimentación de oxígeno puro, presente en una corriente de aire, al sistema de reacción en la oxidación parcial de metano, controlando de esta forma el

nivel térmico del proceso.

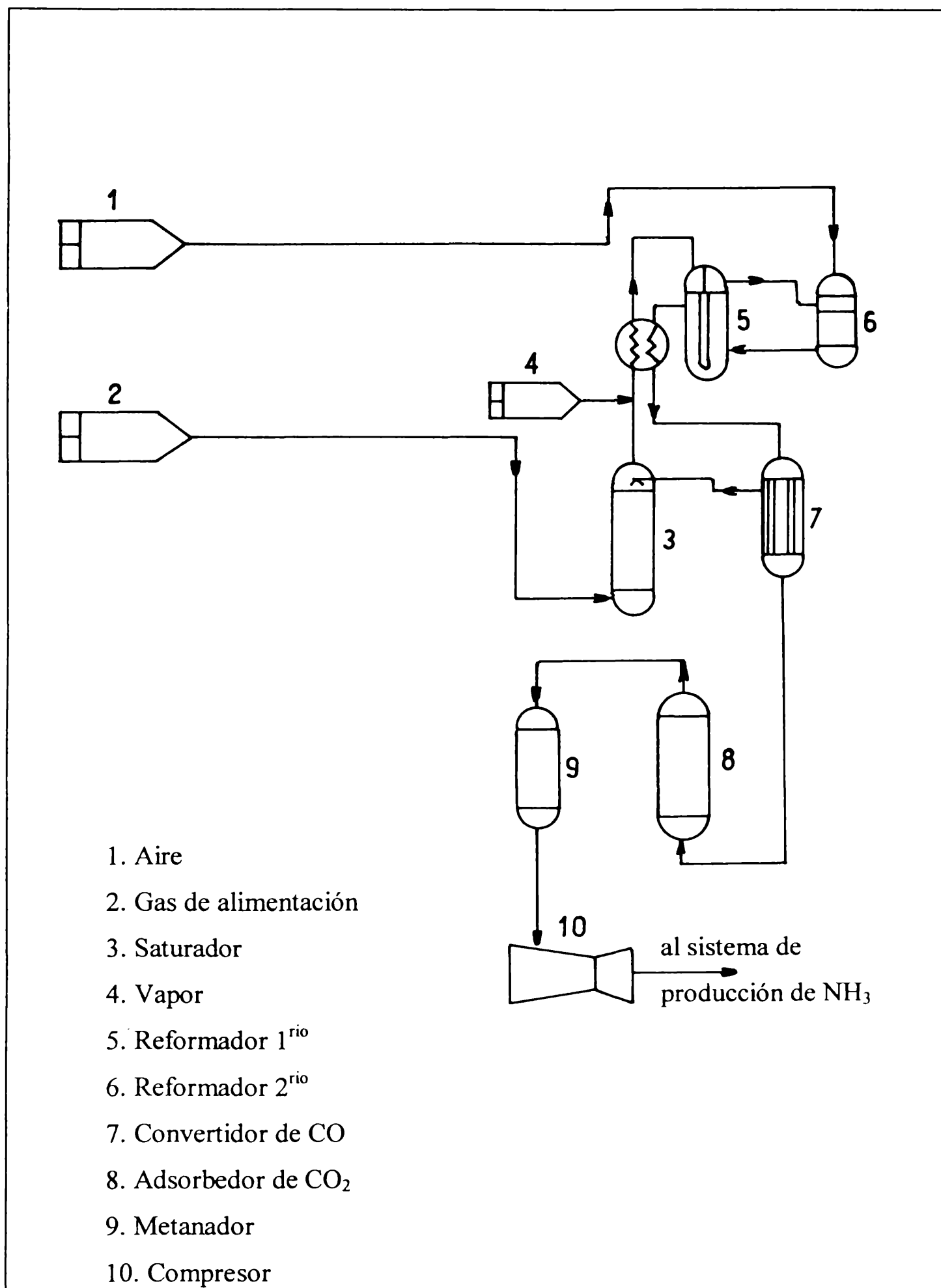


Figura I.5. Proceso LCA de ICI para la obtención de amoníaco.

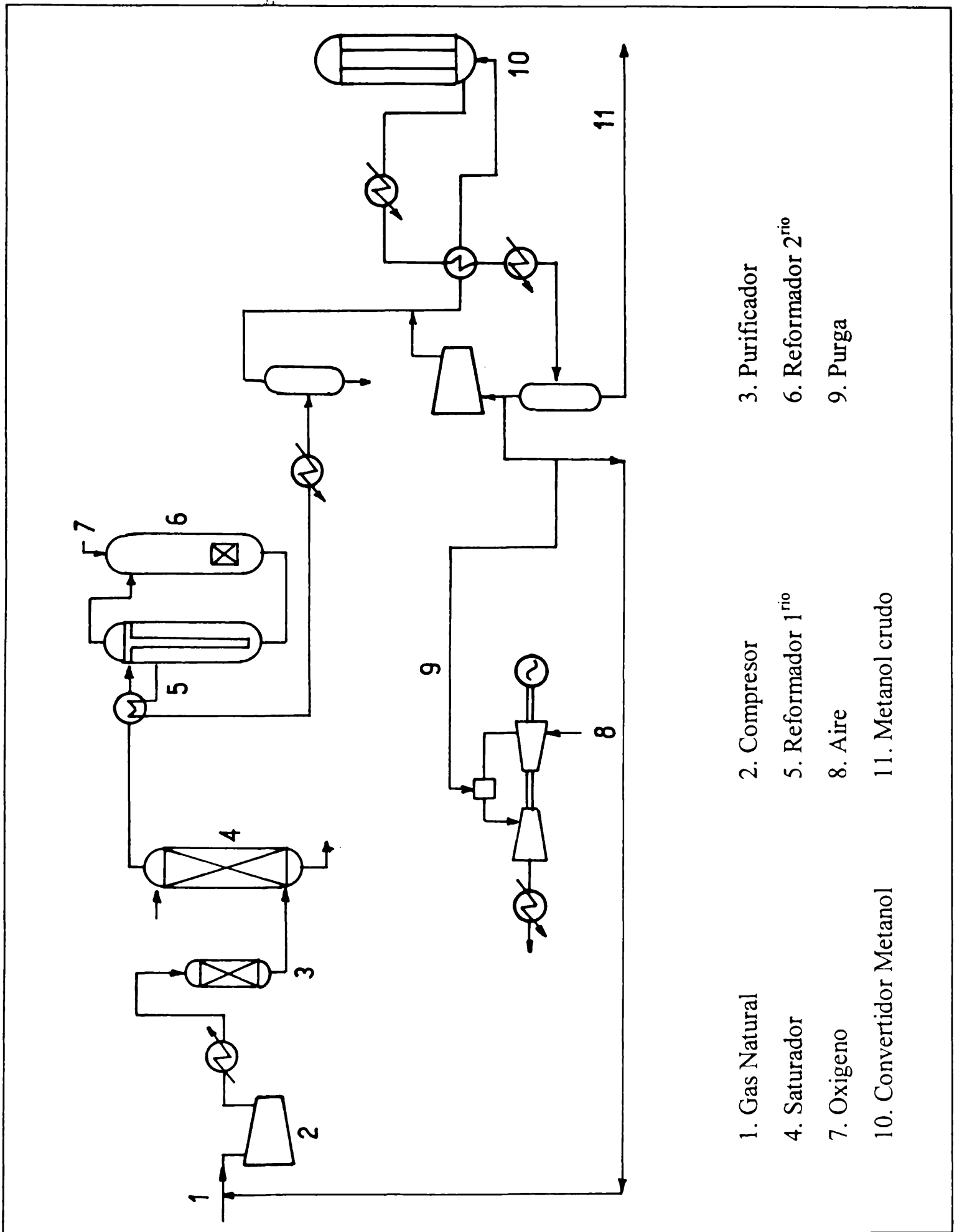


Figura I.6. Proceso LCM de ICI para la obtención de metanol.

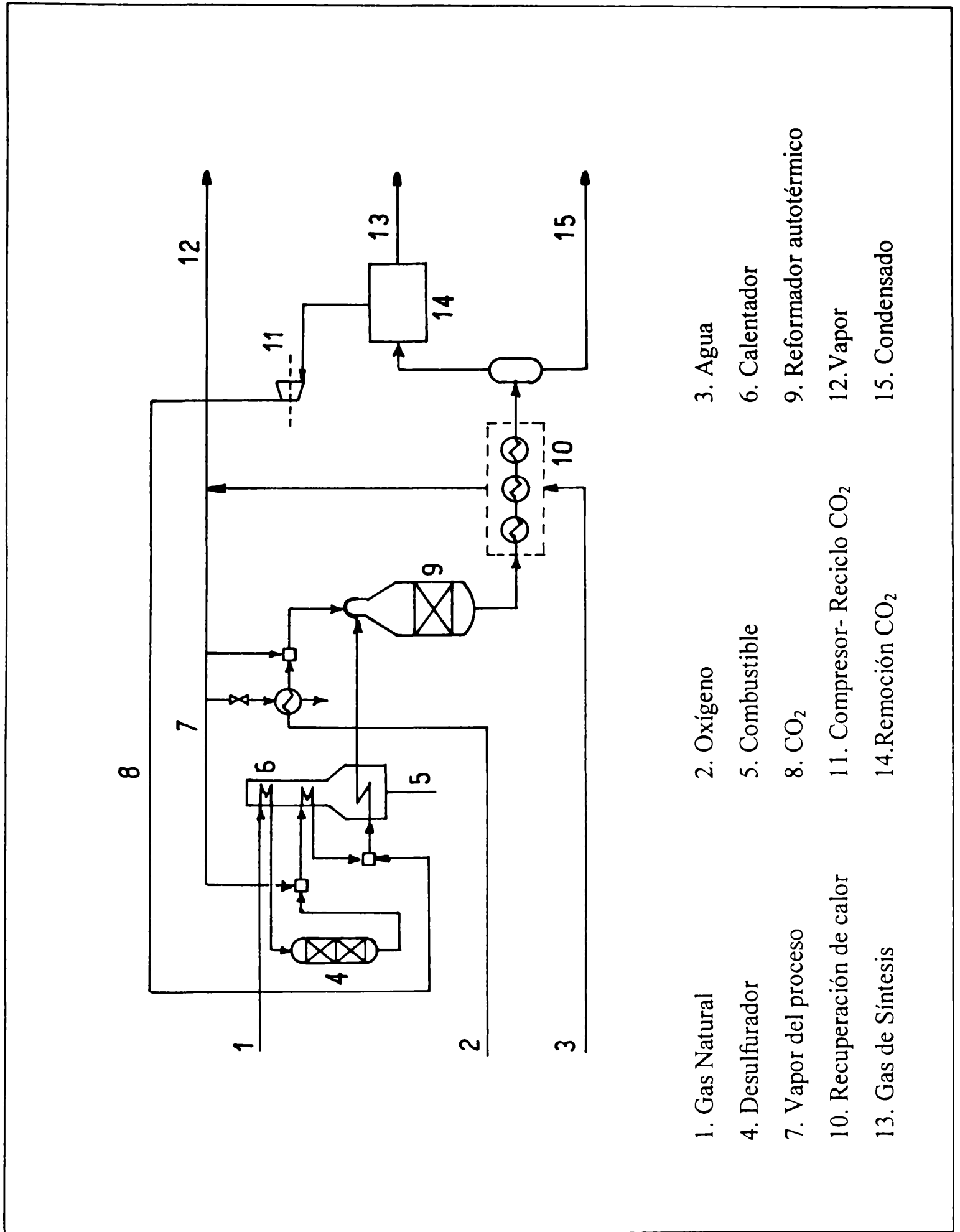


Figura I.7. Proceso de reformación autotérmica TOPSOE.

Capítulo II

Capítulo II. El catalizador. Estudio bibliográfico.

II.1. Introducción.

Este 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 hidrocarburos livianos.

En una primera parte se discutirán las propiedades generales de los sistemas catalíticos conocidos para este proceso. Luego, el modo de preparación, comprendiendo al soporte y a la fase activa. Finalmente, se hará una breve reseña del mecanismo de reacción para el proceso de reformación, como así también las diferentes vías de desactivación de los catalizadores, poniendo especial énfasis en el proceso de sinterizado.

II.2. Propiedades catalíticas fundamentales.

Para el diseño y selección de un catalizador se deben tener en cuenta un conjunto de propiedades fundamentales, debido a la importancia que adquieren en la performance del sistema. Estas propiedades pueden dividirse en dos grandes grupos, que involucran áreas del conocimiento de la química y mecánica.

Las propiedades químicas más importantes son las siguientes:

-Actividad. Está directamente relacionada con la velocidad de la reacción química, en este caso con la velocidad de consumo de metano; es función de la superficie accesible o dispersión del material catalíticamente activo.

-Selectividad. Está relacionada al rendimiento y refleja la contribución relativa de las reacciones secundarias frente a la deseada o principal. El producto de la actividad por la selectividad da la *Productividad*. En el caso de reacciones de interés petroquímico, donde los márgenes de rentabilidad son bajos, la selectividad adquiere gran importancia.

-Estabilidad. Cuando un catalizador debe operar en un proceso continuo, como ocurre en el caso de la obtención de gas de síntesis, la estabilidad química es otra propiedad de especial interés y se refiere a mantener durante todo el período de operación niveles de actividad y selectividad estables y adecuados. El proceso, en la

Capítulo II. El catalizador. Estudio bibliográfico.

medida de lo posible, no debe detenerse debido a que ello lleva a la parada total de la planta, tal como surge de los esquemas presentados en el capítulo previo (figuras I.3-7). La estabilidad es función directa de la velocidad de desactivación. En un proceso que opera a elevadas temperaturas y con hidrocarburos como reactivos principales, las fuentes de desactivación catalítica son tres: a) formación de coque debido a reacciones de craqueo y polimerización, lo que lleva al envenenamiento o bloqueo de sitios activos y la probable destrucción de la textura del catalizador; b) envenenamiento por reactivos, productos o componentes presentes en la alimentación, los que pueden desactivar los agentes activos o atacar al soporte y así producir un deterioro del catalizador (en el caso aquí estudiado el principal componente tóxico es el S y sus derivados); c) la fase metálica activa puede sinterizar debido a los altos niveles térmicos (mayores a la Temperatura de Tamman), lo que produce una disminución de dicha superficie metálica. El estudio de esta vía de desactivación será uno de los objetivos principales de este trabajo.

-Regenerabilidad. Una vez que se alcanza un nivel de desactivación considerado elevado, que no permite lograr valores de productividad aceptables, los catalizadores deben ser regenerados o reemplazados. La regeneración es un tema de gran interés a nivel comercial, sin embargo los mecanismos principales que la gobiernan son poco conocidos [39]. Para los sistemas estudiados en este trabajo, se pueden distinguir, por su naturaleza, tres tipos de regeneraciones posibles: a) eliminación de compuestos tóxicos de azufre; b) eliminación del coque formado (en este caso se denomina rejuvenecimiento); c) recristalización de la fase activa para recuperar la dispersión inicial.

Las propiedades mecánicas más importantes son:

-Resistencia a la abrasión. El catalizador no debe dañarse cuando se lo carga al reactor, ni el roce debe producir partículas de finos que afecten muy negativamente la pérdida de carga. Dependiendo del proceso involucrado, esta propiedad es más o menos relevante [40].

-Resistencia mecánica. En algunos procesos, por ejemplo el de reformación con vapor de agua, los reactores catalíticos utilizados son del tipo lecho fijo, cuyas alturas están en el orden de 10 a 15 metros, lo que hace que cada pastilla de catalizador deba

Capítulo II. El catalizador. Estudio bibliográfico.

soportar esfuerzos de compresión muy altos (valores superiores a 100 kgcm^{-2} son considerados como mínimamente aceptables) [41]. En este estudio, la resistencia mecánica a la compresión es uno de los objetivos fundamentales, siendo el planteo, cómo lograrla y cuál es su origen. La rotura del catalizador produce una cantidad de sólidos finos que lleva a valores de pérdida de carga muy altos, lo que resulta en costos de compresión prohibitivos, por una parte, y en problemas de control en el flujo de alimentación a cada tubo del conjunto horno-reactor, por la otra.

-Morfología. La forma y el tamaño de la pastilla, deben ser adecuadas al proceso. Dada la longitud de los lechos catalíticos para la reformación, se hace necesario optimizar la relación entre masa de sólido y huecos disponibles para el pasaje del flujo, con el objeto de minimizar la pérdida de carga. Esto lleva al uso de pastillas de formas diferentes, del tipo anillos Raschig, multicanales de diversas formas, etc.

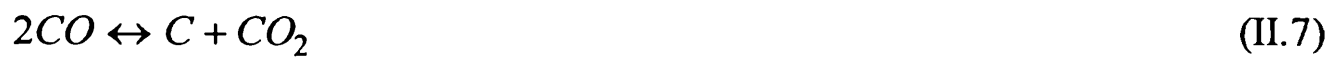
No resulta concebible un catalizador activo pero inestable, o con buenas propiedades catalíticas pero que genere finos o polvo de manera importante o, al contrario que sea noble desde el punto de vista mecánico pero escasamente activo. En general, cada una de las propiedades citadas tiene características de condición necesaria para la utilización del catalizador en escala industrial.

A este conjunto de propiedades químicas y mecánicas, que deben tenerse en cuenta cuando se diseña un catalizador, es necesario citar otras como el costo del producto final y la originalidad, con el objeto de que el catalizador pueda ser explotado legalmente a través de licencias o patentes y de un costo competitivo.

II.3. Catalizadores para la Reformación del Gas Natural.

Tal como se mencionó en el capítulo I, la producción de gas de síntesis a partir de gas natural puede ser representada, tomando como hidrocarburo base al metano, por el siguiente conjunto de reacciones.

Capítulo II. El catalizador. Estudio bibliográfico.



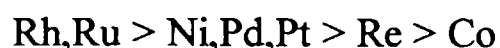
Las reacciones (II.1) y (II.2) son tomadas como las principales para la reformación con vapor de agua, las (II.2) y (II.3) en la reformación con dióxido de carbono y las (II.2), (II.4) y (II.5) en la oxidación parcial. Es obvio que, con excepción de las (II.4) y (II.5) que pueden ocurrir solamente en la oxidación parcial, las demás son posibles en todos los casos, dado que, salvo el oxígeno, los componentes son comunes a todos los procesos. Las reacciones (II.6), (II.7) y (II.8) son siempre no deseables y, en la medida de lo posible, deben ser impedidas termodinámicamente o inhibidas cinéticamente.

La reformación con vapor de agua ha sido el proceso más estudiado y el que seguramente seguirá siendo el más utilizado para producir gas de síntesis en las próximas décadas. En lo que sigue, esta revisión se referirá a este proceso, salvo que se indique específicamente alguna de las otras dos alternativas.

Los metales del Grupo VIII de la Tabla Periódica son todos activos para la

Capítulo II. El catalizador. Estudio bibliográfico.

reformación del gas natural. Rostrup-Nielsen ha establecido un orden específico de actividades [42], basado en la superficie metálica accesible:



El Fe es excluido debido a que, en las condiciones operativas normales de operación, resulta factible la oxidación del mismo. Los metales nobles presentan altos niveles de actividad, pero son de elevado costo para los fines comerciales y de una disponibilidad limitada. Con algunas excepciones, el níquel se ha reconocido como el más adecuado para ser utilizado como metal activo, debido a que presenta un aceptable nivel de actividad y resulta accesible desde el punto de vista económico.

En la década de los '60 y '70, los catalizadores utilizados para la reformación de hidrocarburos con vapor se basaron en sistemas coprecipitados de níquel y aluminio; un excelente trabajo de revisión sobre este tipo de sistemas fue realizada por Ross [43]. Los catalizadores obtenidos por coprecipitación, presentan una fuerte interacción entre ambos metales, lo que parece jugar un papel importante en el retardo del mecanismo de sinterizado. La principal desventaja que presentan estos catalizadores es la menor resistencia mecánica en relación a los sistemas soportados y la pérdida de fase activa, retenida por la fase sólida en su interior (fase "bulk").

A partir de los años 80' comenzaron a ser utilizados los catalizadores de níquel sobre soportes preformados. En el caso del soporte, el conocimiento básico sobre su modo de funcionamiento, mecanismos de acción de los promotores de estabilidad y conformación, no existe en la bibliografía científica disponible. La mayor parte del conocimiento se encuentra en la bibliografía de patentes.

La elección del soporte para ser utilizado en los procesos de reformación de hidrocarburos ($T > 1000 \text{ K}$) llevan a la necesidad de trabajar con materiales que sean principalmente estables a elevada temperatura y presión y que tengan una resistencia mecánica alta. También deben poseer una superficie específica adecuada para la dispersión del metal activo y permitir el acceso de la corriente gaseosa de reactivos y productos. Obviamente no deben catalizar reacciones no deseadas, particularmente las

Capítulo II. El catalizador. Estudio bibliográfico.

que promueven la deposición de coque, y no afectar la actividad del metal y si fuera posible mejorarla. Es por esto que se eligen materiales altamente refractarios como la α - Al_2O_3 o espinelas de Al-Mg o Al-Ca, los cuales son estables térmicamente y poseen además una elevada resistencia mecánica. Algunas propiedades texturales típicas de estos soportes se muestran en la tabla II.1.

	SiO_2	$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	$\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$	MgAl_2O_4
$\text{Sg m}^2\text{g}^{-1}$	50-500	100-200	0,1-5	5-30
$\text{Vp cm}^3\text{g}^{-1}$	0,5-1,0	0,5-1	0,1-0,2	0,25-0,40

Tabla II.1. Propiedades texturales de soportes típicos.

Para el proceso en estudio, la presencia de sílice en proporciones mayores al 1% resulta perjudicial. La sílice volatiliza en presencia de vapor a temperaturas superiores a 900 K, lo que finalmente produce un deterioro irreversible en el soporte [2,7].

El óxido de magnesio también puede ser incluido dentro de los soportes para la obtención de gas de síntesis, pero el mismo debe manejarse con precauciones ya que en determinadas condiciones se produce la siguiente reacción:



Para determinadas $p_{\text{H}_2\text{O}}$ el equilibrio de la reacción de hidratación del óxido se encuentra desplazado hacia la derecha. El hidróxido tiene un volumen molar dos veces superior al óxido, por lo tanto la ruptura del soporte es inevitable. La hidratación del Mg ocurre a temperaturas por debajo de 700 K, por lo que los problemas principales ocurren en el arranque o parada de la planta, donde por precaución debería operarse con gases secos. Por esta razón, cuando se utiliza Mg se lo asocia con otros óxidos, como por ejemplo las espinelas de Al-Mg [7].

Dadas las propiedades químicas y mecánicas de la $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, los soportes basados en

Capítulo II. El catalizador. Estudio bibliográfico.

este material son los preferencialmente elegidos para el proceso que se estudia en este trabajo.

II.3.1. Soportes de $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$.

El término alúmina se usa generalmente para identificar a algunas de las formas cristalinas de óxidos de aluminio (Al_2O_3), hidróxido de aluminio ($\text{Al}(\text{OH})_3$) o hidróxido-óxido de aluminio ($\text{AlO}(\text{OH})$) [44].

Las alúminas encontradas en la naturaleza se presentan como hidróxidos u óxidos minerales hidratados (bauxita), los que a partir de procesos de hidrotatamientos son transformadas en gibbsita o bayerita, las que resultan ser los precursores de las llamadas alúminas de transición. Entre ellas, la más importante es la gibbsita y es normalmente obtenida a través del proceso Bayer, cuyo esquema se presenta en la figura.II.1. [45]. Este proceso se basa en la disolución de la bauxita por NaOH , con el objeto de formar el aluminato de sodio en solución, el que luego de la separación de las impurezas insolubles es diluido con agua, con el fin de provocar la hidrólisis y precipitación de la gibbsita.

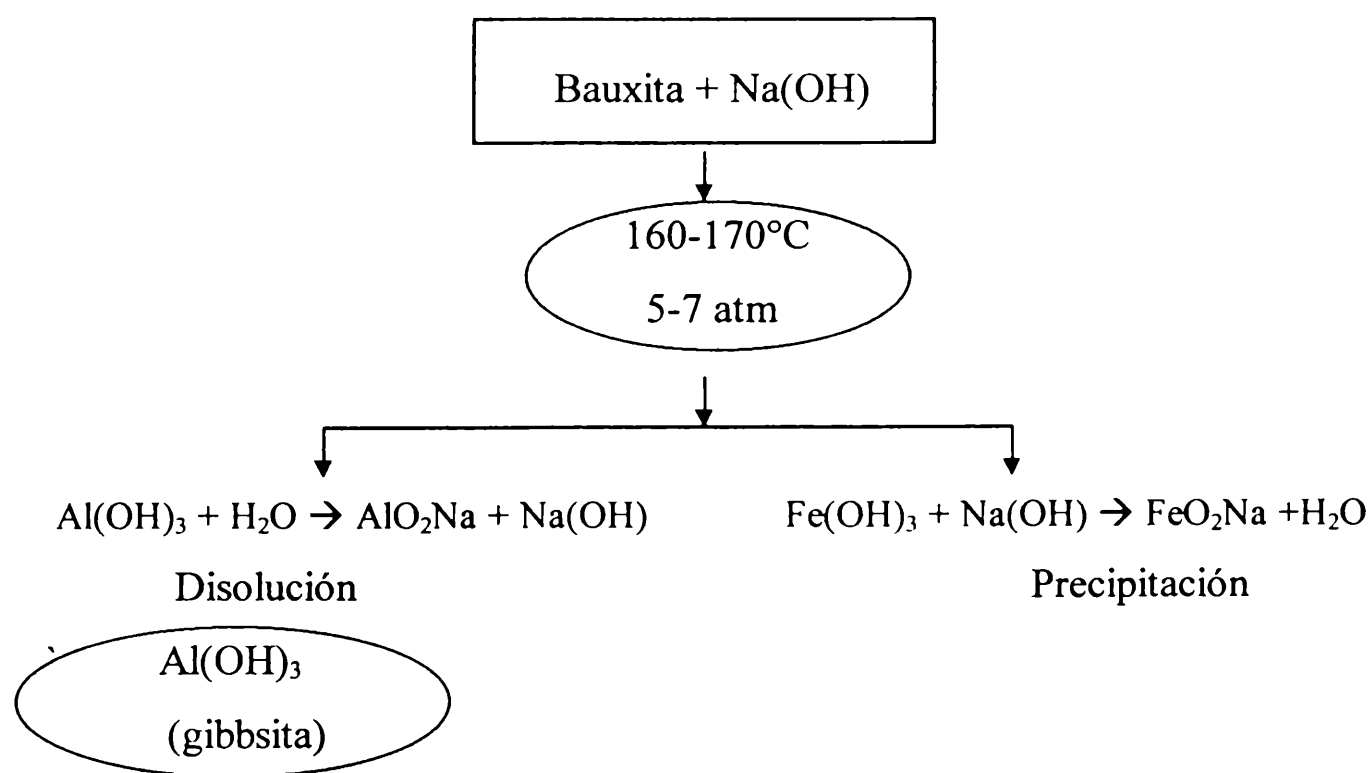


Figura II.1. Proceso Bayer para obtención de gibbsita.

Capítulo II. El catalizador. Estudio bibliográfico.

La gibbsita y la bayerita se transforman en diferentes tipos de óxidos hidratados en función de la temperatura de tratamiento, del tiempo de exposición y de la atmósfera existente, desarrollándose distintas fases cristalinas juntamente con la eliminación de agua. Estas fases son denominadas alúminas de transición, donde cada una de ellas presentan propiedades características: estructura cristalina, superficie específica, tamaño de grano, etc. [44].

En el esquema de la figura II.2 se presenta la secuencia de las alúminas de transición en función de la temperatura. Esta secuencia no sólo está determinada por el mineral precursor sino que también por la atmósfera existente, la velocidad de calentamiento y la presencia de impurezas. Hay considerables controversias sobre las condiciones que llevan a las distintas fases, probablemente ligadas al control cinético y no termodinámico de estas transiciones. Los caminos llevados a cabo a altas velocidades de calentamiento, en atmósfera de aire húmedo y presiones mayores a la atmosférica, favorecen la formación boehmita y luego de γ - Al_2O_3 ; las condiciones opuestas, bajas velocidades de calentamiento, presiones subatmosféricas y aire seco favorecen las rutas conducentes ξ , χ - Al_2O_3 [46].

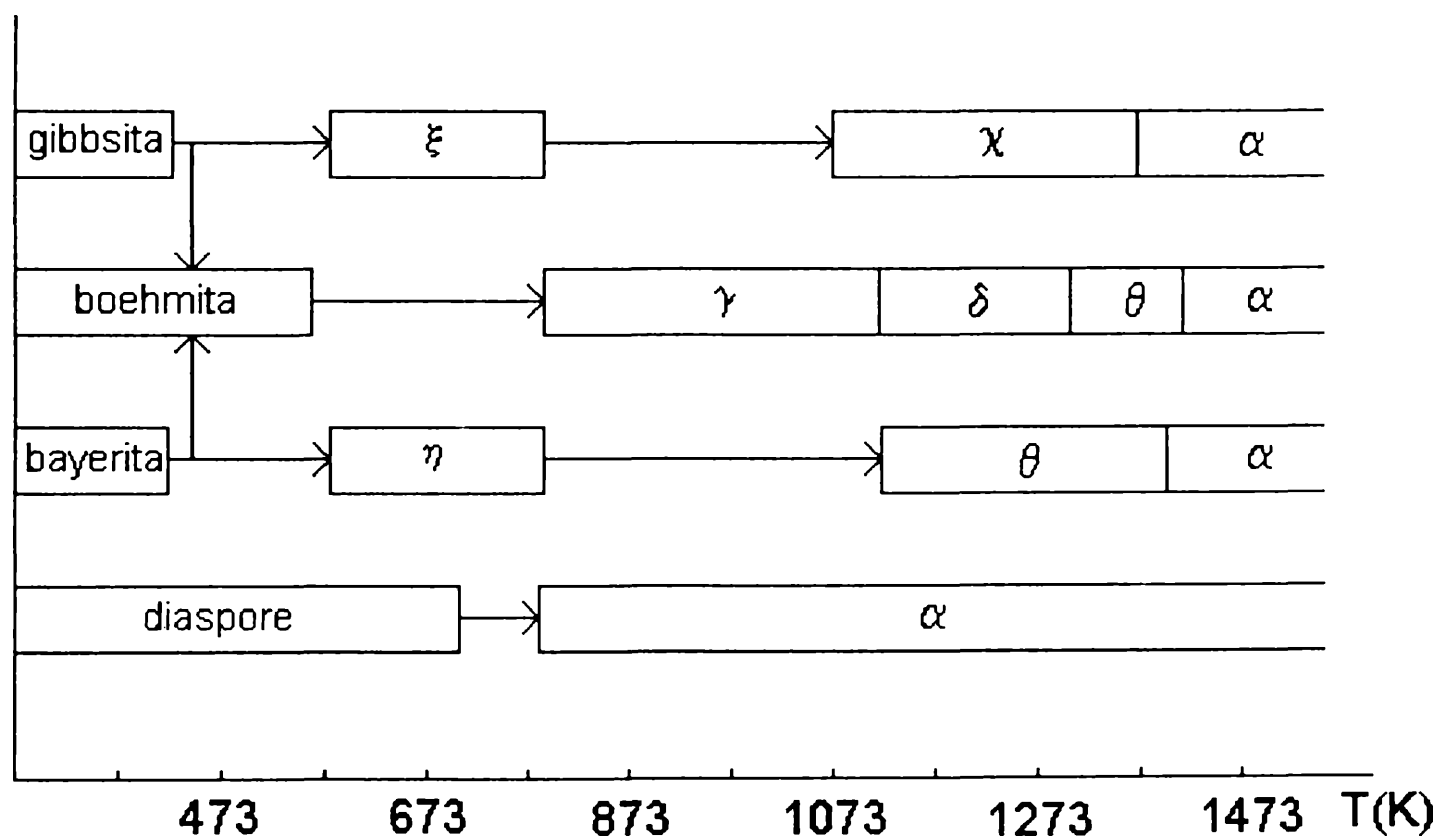


Figura II.2. Secuencia de transición de las alúminas.

Capítulo II. El catalizador. Estudio bibliográfico.

En la bibliografía se menciona también a la pseudoboehmita; la pseudoboehmita es en realidad un tipo de boehmita, con un tamaño de partículas y contenido de oxidrilos determinado. Esta variedad es conocida también como gel de alúmina.

La boehmita es el precursor más utilizado para la obtención de materiales soportes de catalizadores, encontrándose disponible comercialmente con niveles de alta pureza. La γ - Al_2O_3 es la forma derivada con mayor aplicación industrial, también la η - Al_2O_3 y la α - Al_2O_3 son de interés comercial [47].

La γ - Al_2O_3 y la η - Al_2O_3 son sólidos de baja cristalinidad con iones Al^{3+} ocupando posiciones tetraédricas y octaédricas en la red cúbica densa de iones O^{2-} . Salvo la acidez, presentan propiedades similares: altas superficies específicas (100 - $200 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$) y aceptables volúmenes porales ($0,5$ - $1,0 \text{ cm}^3\text{g}^{-1}$). Estas alúminas no son estables térmicamente por encima de 900 K , lo que no es compatible con la severidad de los procesos de reformación de hidrocarburos a gas de síntesis. En presencia de iones metálicos, del tipo bivalentes M^{2+} ocupando huecos tetraédricos, forman óxidos mixtos de elevada estabilidad (espinelas del tipo $\text{M}^{2+}\text{Al}_2\text{O}_4$, por ejemplo aluminato de níquel).

La α - Al_2O_3 se obtiene por tratamiento térmico de los precursores (generalmente gibbsita) a temperaturas superiores a 1300 K . Luego de la eliminación total del agua se forma una estructura muy estable, donde los iones Al^{3+} ocupan posiciones octaédricas en el empaquetamiento denso. Estos sistemas presentan bajas superficies específicas (normalmente inferiores a $5 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$), bajos volúmenes porales (inferiores a $0.20 \text{ cm}^3\text{g}^{-1}$) y son altamente inertes, por lo que se utilizan también en reacciones exigentes en selectividad, por ejemplo la hidrogenación selectiva; además de los ya mencionados casos de sistemas operando a altas temperaturas (oxidaciones, reformación de hidrocarburos) [48].

La inerticidad es una cualidad que generalmente deben satisfacer los soportes, es decir ser poco sensible a la temperatura, reactivos, productos, etc. Como excepción podemos mencionar el caso de la aromatización de naftas que se lleva a cabo sobre catalizadores bifuncionales, donde la función ácida necesaria para las etapas que involucren pasos de isomerización, es responsabilidad de la γ - Al_2O_3 activada por cloro [49]. La inerticidad del soporte que requiere el proceso catalítico es una desventaja desde

Capítulo II. El catalizador. Estudio bibliográfico.

el punto de vista de la impregnación del precursor de la fase metálica activa, lo que se discutirá en el punto II.3.2.

Para el caso particular del proceso estudiado en este trabajo, los soportes utilizados para obtener catalizadores para la reformación del gas natural son específicamente a base de α - Al_2O_3 .

Tal como ya se visto, la principal vía para la obtención de α - Al_2O_3 es por calcinación de la gibbsita obtenida del proceso Bayer. Este producto está disponible comercialmente en forma de polvo, cuya granulometría e impurezas definen el costo y se las conoce como alúminas calcinadas [44].

Existen una gran variedad de alúminas calcinadas comerciales, las que se diferencian por el tamaño de los cristales, la superficie específica y el contenido de sodio. En la tabla II.2 se presentan las características principales de algunas de las alúminas calcinadas más utilizadas, provenientes de la firma ALCOA (Aluminium Company), la más importante a nivel mundial en este mercado [44,50].

alúmina calcinada	α - Al_2O_3 %	Na_2O %	superficie específica (m^2g^{-1})	tamaño de partícula (μm)
A ₂	99,1	0,5	1	5,0
A ₅	90+	0,4	1,1	8-10
A ₁₀	95+	0,04	0,5	4-9
A ₁₂	95+	0,2	1,0	2-5
A ₁₃	85+	0,2	11	<1
A ₁₄	95+	0,04	0,8	4-5
A _{16SG}	99+	<0,08	9,0	<1
A ₁₇	99+	<0,08	3,4	0,5-3

Tabla II.2. Especificaciones comerciales de diferentes alúmina calcinadas.

Capítulo II. El catalizador. Estudio bibliográfico.

Debido a la fácil disponibilidad de este tipo de materiales, el trabajo realizado concerniente a la obtención del soporte, tomó como punto de partida la existencia de las llamadas alúminas calcinadas. El eje del mismo, en esta parte fue la preparación de soportes, por conformación de los polvos finos de las alúminas calcinadas comerciales disponibles (precursores) por medio de ligantes, hacia la forma y tamaño adecuado para su uso final. Con respecto al tipo de precursor se eligió como base el A₂, debido a que por su costo y propiedades aparece como muy conveniente para el objetivo de este trabajo. También se utilizó el precursor A_{16SG}, como ejemplo de una alúmina alfa de alta pureza y relativamente bajos tamaños de partículas.

El tipo de ligantes utilizados es de importancia fundamental, debido a que probablemente defina las propiedades texturales y mecánicas e influya sobre las químicas (catalíticas) del material final. En la bibliografía se reportan el uso de diferentes clases de ligantes en el campo de la cerámica, mientras que si bien para algunos su aplicación en catálisis es conocida, los mecanismos y modo de acción no han sido publicados. Los ligantes seleccionados en este trabajo fueron: gel de alúmina o pseudoboehmita, bentonita y fosfato de monoaluminio.

Gel de alúmina o pseudoboehmita. Es conocido el uso de hidróxidos de aluminio, en especial la pseudoboehmita como material ligante. Para estas aplicaciones la alúmina actúa manteniendo juntas las partículas del precursor del soporte, las cuales solas no podrían ser conformadas hacia la forma y tamaño apropiado. Algunas patentes reivindican su uso para la conformación de catalizadores de MgO [51] y para la conformación de zeolitas. [52].

Bentonita. Las bentonitas son silico-aluminatos naturales hidratados con una estructura en capas. Los minerales que los constituyen contienen además cantidades variables de otros cationes (Mg, Ca, Fe, etc.), generando una familia de minerales denominados esmectitas. El déficit de cargas de la estructura está compensado por los cationes llamados de intercambio que se ubican entre las capas. La modificación de la distancia entre capas varía de acuerdo al catión y al agua presentes, generando en estos minerales ciertas propiedades que se utilizan en la industria. Tal es el caso de su empleo como adsorbentes, decolorantes, medio filtrante, etc. [53]. Otra propiedad importante es

Capítulo II. El catalizador. Estudio bibliográfico.

la elevada plasticidad e hinchamiento que tienen las bentonitas en las que prevalece el sodio como catión de intercambio. En la industria cerámica se las utiliza en determinadas proporciones para dar plasticidad y consistencia luego del secado, a pastas muy poco plásticas.

Fosfato de aluminio. Las propiedades ligantes de un gran número de fosfatos han sido reconocidas por muchos años. La liga originada por el uso de fosfatos tienen un particular interés en el campo de los refractarios, dado especialmente por el alto punto de fusión de los mismos. Cuando óxidos de Al, Cr, Mg, Zr reaccionan químicamente con el ácido fosfórico originan un producto de reacción con características refractarias, que en muchos casos genera una liga que otorga resistencia mecánica a la mezcla [54]. En el caso particular de los óxidos de aluminio, cuando estos se los hace reaccionar con ácido fosfórico, se forma un delgado film alrededor de cada partícula y esta liga se consolida con un tratamiento térmico a alta temperatura [55]. Numerosos trabajos han sido publicados reivindicando las propiedades ligantes de los fosfatos [56], pero su aplicación en el campo de la catálisis no es conocida.

II.3.2. Incorporación de la fase activa.

Se ha visto que los metales de transición son activos para la transformación de gas natural en gas de síntesis, siendo el níquel el más utilizado por sus propiedades referidas a actividad y selectividad, a las que debe añadirse el interés comercial debido a su bajo costo relativo. También se han mencionado las ventajas de los sistemas soportados frente a los coprecipitados, por sus mejores performances mecánicas y la accesibilidad de la fase metálica, dado que se evita la formación de fases sólidas másicas o aglomeradas (“bulk”).

Los sistemas coprecipitados son generalmente obtenidos por la precipitación simultánea de Ni y Al, por alcalinización de soluciones acuosas de sales (nitratos, cloruros) de Ni y Al [57,58]. Si bien el objetivo es el análisis de catalizadores soportados, los coprecipitados tienen importancia por dos razones; por una parte fueron

Capítulo II. El catalizador. Estudio bibliográfico.

utilizados industrialmente para estas reacciones durante muchos años y, por otra parte, pueden ser estudiados para obtener muy buena información que apoye el desarrollo de los sistemas soportados. En la bibliografía se describen resultados sobre estos materiales preparados a partir de nitratos de níquel y aluminio, alcalinizando las soluciones con carbonato o hidróxido de sodio. En general se observa una fuerte interacción entre el Ni y el Al, tal como surge de la caracterización de los productos de la coprecipitación luego de las etapas de lavado y calcinación. Los productos que salen del lavado presentan estructuras del tipo hidrotalcita, mientras que luego de la calcinación a temperaturas en el orden de 950 K o superiores, la reducción a temperatura programada y la difracción de rayos X indican la formación de óxidos mixtos, del tipo de aluminatos [59].

Los sistemas metálicos soportados requieren de dos propiedades iniciales que son generales a todo catalizador: alta accesibilidad (dispersión elevada) y distribución homogénea de tamaños de partículas. Estas cualidades están muy relacionadas al tipo de interacción entre el soporte y los precursores de la fase metálica; una fuerte interacción se traduce en una buena dispersión inicial. En el caso específico del níquel, se alcanzan buenos resultados por intercambio catiónico de $\text{Ni}(\text{NH}_3)_6^{2+}$ con sílice previamente tratada con hidróxido de amonio [60,61]. En este sentido también se pueden mencionar los resultados obtenidos a partir de agentes orgánicos, como por ejemplo el etilendiaminotetracético (EDTA) [62] o el níquel-dimetilgloxima, donde además de una excelente distribución de partículas metálicas pequeñas se logró depositar altas concentraciones en níquel [63]. Una técnica alternativa que conduce a elevadas dispersiones es la referida a la depósito-precipitación de níquel (vía nitratos) de soluciones conteniendo urea por alcalinización (a partir de la hidrólisis de la urea a 363 K), sobre soportes de $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ o de sílice [64-66].

Los soportes cerámicos altamente refractarios, entre ellos la $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, tienen propiedades texturales y químicas desfavorables desde el punto de vista de la impregnación de los precursores metálicos. Estos materiales son de bajo volumen poral y baja superficie específica, lo que impide alcanzar altas concentraciones en Ni. Por ejemplo; teniendo en cuenta una concentración en Ni de 1 M y un volumen poral típico de $0,10\text{-}0,20\text{ cm}^3\text{g}^{-1}$, se obtendrían concentraciones no mayores al 0.5-0,8% p/p. A este

Capítulo II. El catalizador. Estudio bibliográfico.

inconveniente debe agregarse el hecho que la estabilidad química de la superficie de la α - Al_2O_3 , desfavorece el anclaje del precursor (impregnación con interacción), lo que es una diferencia fundamental con la sílice o la γ - Al_2O_3 , que presentan sitios OH en superficie, capaces de generar puntos de adsorción activada o de intercambio iónico. Esto lleva a una serie de dificultades en los sistemas metálicos soportados que se preparan sobre α - Al_2O_3 ; bajas concentraciones en Ni, bajas dispersiones y distribución heterogénea de tamaños de las partículas metálicas depositadas.

El análisis básico de los métodos de preparación, relacionados con el tipo de soporte y con las propiedades finales del catalizador obtenido, no se encuentran disponibles en la bibliografía para el sistema Ni/ α - Al_2O_3 . Resultados exploratorios previos han mostrado que la coimpregnación de soluciones acuosas de nitratos de níquel y aluminio, permite alcanzar mejores performances en actividad y estabilidad que las impregnaciones a partir de soluciones acuosas de nitrato de níquel solo [67,68]. Las concentraciones en % de Ni obtenidas fueron, sin embargo, muy bajas en relación a catalizadores con posibilidades de uso comercial.

El desarrollo de catalizadores sobre α - Al_2O_3 conteniendo Ni en concentraciones suficientemente altas (4-10%), con aceptables niveles de dispersión y estabilidad de la fase depositada, es un objetivo que reviste importancia tanto desde el punto de vista básico como aplicado. Las técnicas de preparación, las propiedades de los precursores y la naturaleza final del soporte son, indudablemente, factores de marcado interés.

II.4. Estudios cinéticos.

En este punto se hará una revisión de los resultados publicados sobre la cinética de la reacción, principalmente expresada como la velocidad de consumo de metano. También se analizará la información existente sobre la estabilidad de estos materiales a base de níquel, en condiciones de reacción, tomando como base la desactivación por sinterizado, depósito de coque y envenenamiento por compuestos de S. Estos temas, a diferencia de lo que ocurre con la preparación de catalizadores (soporte e impregnación),

han sido abundantemente tratados en la literatura, aunque en muchos casos debe admitirse que los materiales base de estos trabajos experimentales, no son similares a los que se usan en procesos industriales.

II.4.1. Mecanismo de reacción.

Un gran número de trabajos han sido publicados sobre la cinética de la reformación de metano con vapor de agua, y como resultado, existe un acuerdo casi general de que la reacción es de primer orden con respecto al metano [7]. No existe la misma coincidencia en lo que concierne a las energías de activación, las que varían entre 50 y 180 kJmol^{-1} . En realidad las llamadas energías de activación muchas veces son incrementos térmicos de reacción, debido a que se basan en la estimación del cambio de la velocidad global de consumo de metano en función de la inversa de la temperatura. Una explicación posible a estas diferencias radica en la elección de las condiciones experimentales, donde no siempre se tuvieron en cuenta fenómenos ligados a la transferencia de materia en el medio poroso, lo que puede enmascarar los datos cinéticos, principalmente para reacciones que, como las de reformación, son muy rápidas (número de cambios o “turn over number” (TON) superiores a 1 s^{-1}).

Akers y Camp [69] estudiaron la cinética de la reacción de metano con vapor de agua para catalizadores de níquel soportados sobre kieselguhr, en el rango de temperaturas entre 600 y 900 K, encontrando una expresión cinética simple de primer orden con respecto al metano y una energía de activación de alrededor de 50 kJmol^{-1} . Este valor es bastante menor que el encontrado por otros autores. Bodrov y Apelbaum [70] trabajando con láminas de níquel (“foil”) en amplios intervalos de temperatura y diversas composiciones, encontraron la misma expresión cinética, ya sea para la reformación de metano con dióxido de carbono, como con agua, lo que sugiere el mismo mecanismo de reacción para ambos procesos:

Capítulo II. El catalizador. Estudio bibliográfico.

$$r = \frac{k p_{CH_4}}{\left(1 + a \left(\frac{p_{H_2O}}{p_{H_2}}\right) + b p_{CO}\right)}$$

Las energías de activación obtenidas por Bodrov y Apelbaum estuvieron comprendidas entre 80 y 110 kJmol⁻¹.

Ross y Steel [57] confirmaron que la velocidad es de primer orden con respecto al metano y que la misma es inhibida por el agua en el rango de temperatura de 773-973K. En este caso también la baja energía de activación encontrada, 30 kJmol⁻¹, sugiere que se trabajó bajo control difusional. Munster y Grabke [71] encontraron una expresión similar a la dada por Akers y Camp, pero solo en los casos en que la p_{H_2O}/p_{H_2} es mayor que 0,1; para valores menores aparece una dependencia con esta relación.

Agnelli y colab. [72] trabajaron con sistemas comerciales de Ni-Al-Ca, en un rango de temperaturas de 900-1000 K y para un importante rango de variación en la composición de la alimentación (CH₄/H₂/H₂O). Propusieron diferentes modelos del tipo Langmuir-Hinshelwood-Hougen-Watson, encontrando que el paso determinante de la velocidad de la reacción es la adsorción disociativa de metano, tal como fue propuesto por Martin y Imelik [73] sobre la base de experiencias de adsorción de metano a 773 K. Estos autores consideraron que el metano se adsorbe sobre Ni siguiendo el siguiente esquema:



En este caso el sitio activo está compuesto por un conjunto de 7 átomos de Ni (conocido como sitio tipo “ensemble”). Agnelli y colab. encontraron que el modelo que mejor representaba los datos experimentales en el rango de temperaturas estudiado es el siguiente:

Capítulo II. El catalizador. Estudio bibliográfico.



La expresión cinética derivada es:

$$r = \frac{k p_{CH_4}}{\left(1 + K_A \left(\frac{p_{H_2O}}{p_{H_2}} \right) + K_B p_{CO} \right)^7}$$

La energía de activación determinada en este trabajo es de 180 kJmol⁻¹. Comparando los resultados obtenidos con el modelo propuesto y uno simple de primer orden con respecto a metano, las diferencias que se encontraron en los valores de la predicción son mínimas, razón por la cual, para fines ingenieriles y prácticos, un esquema cinético $r = k p_{CH_4}$ podría ser utilizado para el cálculo.

El soporte también parece jugar un papel importante en el esquema cinético. Rostrup-Nielsen [6] propone el siguiente mecanismo:



Capítulo II. El catalizador. Estudio bibliográfico.

La formación del sitio activo Ni⁵O se debe a la contribución de dos mecanismos independientes: la adsorción disociativa del agua sobre la superficie del metal (II.17) y la adsorción sobre la superficie del soporte (II.18), seguido luego por la migración hacia el metal (II.19).

En cuanto al mecanismo del proceso de oxidación parcial de metano a gas de síntesis, algunos trabajos recientes proponen que parte del metano es muy rápidamente consumido de acuerdo a la reacción de combustión total ($\text{CH}_4 + 2\text{O}_2 \leftrightarrow \text{CO}_2 + 2 \text{H}_2\text{O}$); lo que en el caso de relaciones $\text{O}_2/\text{CH}_4 = 0,5$ corresponde a aproximadamente 25% del metano alimentado. Luego, el remanente de metano es reformado a gas de síntesis, por el agua y el dióxido de carbono producidos por la combustión (reacciones (II.1) y (II.3)) [29,31].

II.4.2. Desactivación del catalizador

Los catalizadores no solo deben poseer una elevada actividad, sino que deben mantenerla durante todo su ciclo de operación. La estabilidad del catalizador está directamente relacionada a la tendencia a sufrir fenómenos de desactivación. La desactivación es una subdisciplina importante en la ciencia de los catalizadores. Hay tres caminos principales que pueden llevar a la desactivación de los catalizadores: formación de coque, envenenamiento por compuestos conteniendo azufre y sinterizado del soporte y fase activa [74].

II.4.2.1. Desactivación por formación de carbono.

En todos los procesos mencionados para la obtención de gas de síntesis, reformación con vapor de agua o dióxido de carbono o reformación por oxidación parcial de metano, es posible la formación de carbono sobre los metales de transición responsables de la fase activa (principalmente el níquel), por las reacciones (II.6), (II.7) y

Capítulo II. El catalizador. Estudio bibliográfico.

(II.8).

El depósito de carbono es un serio problema operacional, debido a la formación de una película no reactiva de carbono desactivante y de estructuras de carbono filamentosas (denominadas “whisker-like”), que causan la rotura de la pastilla de catalizador [2,75,76].

Estudios llevados a cabo por Dent y colab. [77] y Rostrup-Nielsen [2] demostraron que las constantes termodinámicas de equilibrio para las reacciones (II.6) y (II.7) son cercanas a las predichas tomando como base el grafito (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 carbono. La diferencia observada en la constante de equilibrio con referencia al grafito, llevó a corregir la variación de energía libre por un factor entre 2 y 8 kJmol^{-1} .

Teniendo en cuenta estas desviaciones, en el diagrama ternario C-H-O presentado en la figura II.3, donde se muestra la zona de posible formación de carbono, la curva basada en la actividad del grafito es corregida por el citado cambio en la energía libre (curva carbono amorfo).

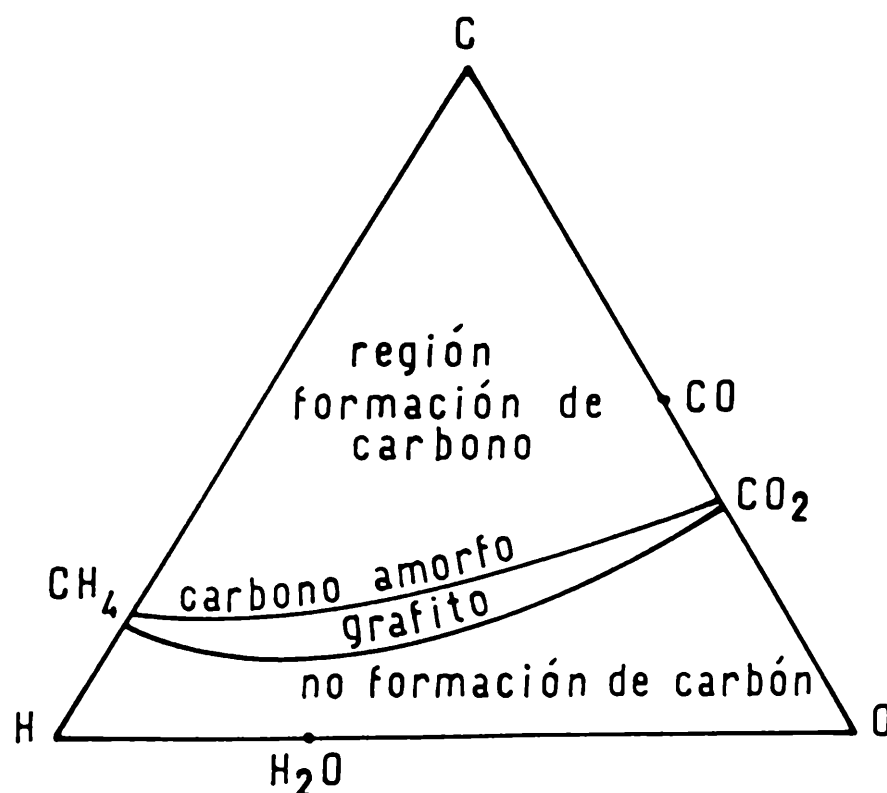


Figura II.3. Diagrama ternario C-H-O

Capítulo II. El catalizador. Estudio bibliográfico.

Demicheli y colab. [78], mostraron que en el caso de la deposición de carbono a partir de metano, sobre catalizadores de Ni-Ca-Al, el paso determinante del mecanismo cinético es similar a la propuesta por Agnelli y colab. [72] para la reformación con vapor (adsorción disociativa en un sitio activo compuesto por un conjunto de varios átomos de Ni, energía de activación de 88 kJmol^{-1}). Esto sugiere que las primeras etapas de la reformación pasan por similares intermediarios, fuertemente insaturados en carbono, los que en presencia de un componente capaz de gasificar el depósito, tal el caso del CO_2 o del H_2O , este intermediario se convierte en gas de síntesis ($\text{C} + \text{CO}_2 \leftrightarrow 2 \text{CO}$; $\text{C} + \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{CO} + \text{H}_2$). En el caso en que estos compuestos gasificantes (CO_2 y H_2O) se encuentren en defecto o no sean activados eficientemente por un catalizador, el sistema evoluciona hacia la formación de especies grafiticas. En esa publicación también se demuestra la existencia mayoritaria de un carbono de tipo grafitico (filamentoso), no desactivante y de otro tipo de carbono de naturaleza encapsulante, que resulta desactivante.

En otros trabajos, Demicheli y colab. [79-81] establecieron, a partir de la reacción del ciclopentano sobre catalizadores de Ni/ δ - Al_2O_3 , que la génesis del carbono filamentoso 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 carbono. En el mismo trabajo se demostró que la velocidad de deposición de carbono disminuye con la dispersión (partículas en el orden de 10 nm o menores son incapaces de formar carbono filamentoso), con la interacción metal soporte y con la presencia de alcalinos o alcalino-térreos (K, Ca).

Otros óxidos han sido probados como retardadores en la formación de coque. El agregado de óxido de magnesio a catalizadores de níquel limita el fenómeno de coqueo debido principalmente a la formación de soluciones sólidas de NiO-MgO, aunque no se ha podido explicar la manera en que esta solución sólida actúa [82]. La contribución de estos promotores en la adsorción del agua no debe descartarse; según lo propuesto por Demicheli y colab. [81] el efecto de estos óxidos sobre la interfase metal-

Capítulo II. El catalizador. Estudio bibliográfico.

soporte, jugaría un papel importante en el mecanismo de desarrollo del filamento grafitico.

Algunos trabajos recientes han mostrado que el agregado de pequeñas cantidades de MoO_3 , disminuyen notablemente la velocidad de formación de carbono en los procesos de reformación de metano con vapor de agua o dióxido de carbono, sin afectar notablemente la actividad de las reacciones principales [83,84].

En la reformación con vapor de agua, relaciones $\text{H}_2\text{O}/\text{CH}_4$ superiores a 1,5 corresponden termodinámicamente a una zona libre de carbono (figura II.3). Es así que, la tendencia a la formación de coque puede ser controlada trabajando con la alimentación. Cuando se requiere gas de síntesis para amoníaco, son utilizadas relaciones $\text{H}_2\text{O}/\text{CH}_4$ en el orden 3 o mayores, por lo que la deposición de coque queda descartada. Estas composiciones son beneficiosas para el rendimiento de la reacción así como para la estabilidad, sin embargo no lo son de igual manera en la economía del proceso, debido a los grandes caudales de agua que deben manejarse, por lo que la obtención de sistemas catalíticos que penalicen la formación de carbono es un objetivo permanente.

Para el caso de los procesos alternativos de reformación del gas natural, oxidación parcial y reformación con CO_2 , la tendencia a la formación de coque es determinante y muy difícil evitar. La reformación con CO_2 , operando en relaciones estequiométricas ($\text{CH}_4/\text{CO}_2 = 1$), corresponde a composiciones donde la formación de carbono es termodinámicamente posible. Algunos resultados obtenidos en catalizadores de $\text{Ni}/\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ muestran que para esta relación, los catalizadores sufren niveles de desactivación muy altos, asignados a la formación de carbono [85]. En el caso de la oxidación parcial de metano a gas de síntesis se ha mencionado que la estequiometría O_2/CH_4 está siempre en el orden de 0,5 o menor, lo que se sitúa en la zona termodinámica de formación de carbono, por lo tanto la única solución posible es la inhibición cinética. Los precursores de la fase metálica pueden llegar a tener una marcada influencia [31,85], observándose que los catalizadores preparados a partir de acetilacetato de níquel son menos coqueantes que aquéllos obtenidos vía nitratos. Sin embargo no es posible evitar completamente el fenómeno, lo que por el momento significa un problema para el desarrollo de este proceso a partir del uso de catalizadores

Capítulo II. El catalizador. Estudio bibliográfico.

a base de níquel.

La regeneración de catalizadores a base de Ni desactivados por depósito de carbono, ha merecido poca atención en la bibliografía disponible. Escasos trabajos pueden citarse, entre ellos algunos resultados obtenidos en el CINDECA, donde se ha observado que la eliminación del carbono formado a partir del craqueo de metano, es posible por tratamiento del catalizador coqueado en H_2 , H_2/H_2O u O_2 . Niveles de actividad comparables a los de los catalizadores frescos fueron alcanzados sólo en el caso de la regeneración en oxígeno [86].

II.4.2.2. Desactivación por envenenamiento con azufre.

Los metales de transición, y en este caso nuevamente el níquel de manera muy especial, forman especies superficiales muy estables con compuestos conteniendo S, aún en muy pequeñas concentraciones (entre ellos se puede mencionar el H_2S , CS_2 , $MeSH$, $EtSH$, Me_2S , tiofeno, COS) [5,87]. Si bien todos los procesos industriales cuentan con equipos previos de tratamiento para eliminar estos componentes, siempre presentes en corrientes de hidrocarburos, composiciones de pocas ppm pueden acortar drásticamente la vida de los catalizadores. El envenenamiento de metales por compuestos de azufre ha sido extensamente estudiado, existiendo excelentes trabajos de revisión [88,89].

En el caso específico de la quimisorción de H_2S 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} [90]. Esto significa que una vez formado el sulfuro de níquel superficial, el sistema es tan estable que impide cualquiera de las transformaciones químicas que forman parte de un ciclo catalítico; aún más, una vez que se forma una monocapa de esta naturaleza resulta imposible formar la fase de sulfuro másico; quedando el sitio activo en esas condiciones 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 [87, 91].

Capítulo II. El catalizador. Estudio bibliográfico.

Para el caso que interesa en este trabajo, los catalizadores de Ni conteniendo óxidos de Cr, Mo y Mn presentan una mayor resistencia al envenenamiento por S.

El óxido de molibdeno, agregado a Ni/ α -Al₂O₃ retarda el envenenamiento, manteniendo niveles de actividad aceptables en la reformación de metano con CO₂ en presencia de 1-3 ppm de H₂S [92,93]. Según los autores, este retardo no se debe a un cambio en la naturaleza del sitio activo provocada por el MoO₃, sino simplemente a una mayor afinidad por el H₂S del MoO₃ en relación al Ni. En otras palabras, el MoO₃ actúa como una fase protectora de sacrificio que retarda el envenenamiento del Ni.

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 1073 K, es posible recuperar un 50 % de la actividad de la fase metálica inicial [87].

El diseño de catalizadores a base de Ni resistentes y tolerantes al envenenamiento por S es todavía un desafío. Pequeñas concentraciones de compuestos azufrados son venenos irreversibles para estos catalizadores, razón por la que en los estudios de laboratorio, la evaluación de catalizadores y la determinación de parámetros cinéticos deben ser realizadas en condiciones totalmente libres de estos compuestos, salvo que el estudio esté específicamente orientado a analizar el comportamiento de estos sistemas frente a alimentaciones conteniendo componentes derivados del S.

II.4.2.3. Desactivación por sinterizado.

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 mecanismos [94]:

- 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.

Capítulo II. El catalizador. Estudio bibliográfico.

- 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 sinterización, que son la forma más importante de desactivación que presentan los catalizadores estudiados en este trabajo, debido a que es la más difícil de prevenir y de revertir.

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 cuasilíquidas, captura de átomos por metales, vaporización de metales, volatilización de metales por complejos, coalescencia de dos partículas. La mayor parte de estos procesos son sólo cualitativamente comprendidos aún para casos simples.

La coalescencia entre dos partículas puede ser representada a su vez por varios mecanismos de transferencia de materia: 1) difusión superficial; 2) difusión de red; 3) transporte de vapor; 4) difusión de bordes de grano; 5) difusión de red a través de dislocaciones [95]. Un esquema de los mismos se ejemplifica en la figura II.4.

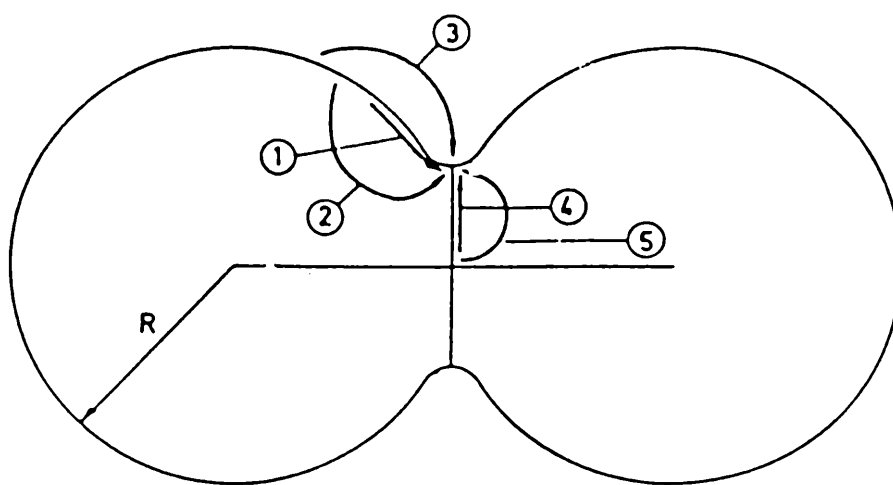
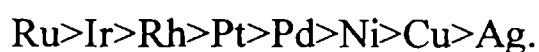


Figura II.4. Mecanismos de sinterizado entre dos partículas.

Capítulo II. El catalizador. Estudio bibliográfico.

Existe un número muy importante de variables que han sido identificadas jugando un papel en los mecanismos de desactivación. Resulta elemental, dado que el sinterizado es una forma de desactivación térmica, que la temperatura es la más importante en la promoción de estos mecanismos. 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 (690 K para el Ni), llamado Temperatura de Tamman. La atmósfera puede tener influencia significativa, donde la presencia de hidrógeno favorece esta migración [96]. 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 [97]:



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: $\text{Ru} > \text{Ir}, \text{Rh} > \text{Pt}$. 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 $\text{Ni}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ frente a Ni/SiO_2 [98].

La naturaleza del soporte en cuanto a sus características texturales y estructurales (rugosidad, grupos oxidrilos en superficie, etc.) y su interacción con los precursores metálicos (tensiones interfaciales generadas, mojabilidad del soporte) son factores determinantes en el proceso de sinterizado. Con respecto a la $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ como soporte, si bien no existen estudios profundos realizados, las propiedades que presenta, sugieren una escasa resistencia intrínseca al desarrollo de este fenómeno para la fase metálica.

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

Capítulo II. El catalizador. Estudio bibliográfico.

favorables para el logro de una buena interacción precursor-soporte, tal como ocurre con la $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ o la sílice. Valores de superficie específica del orden de pocos m^2g^{-1} supone que las distancias entre las partículas metálicas son extremadamente bajas; a título de ejemplo un 1% de Ni totalmente expuesto (dispersión del 100%) representa aproximadamente $6,7 \text{ m}^2\text{g}^{-1}_{\text{Ni}}$ (considerando que 1 átomo de Ni expone $0,065 \text{ nm}^2$ [99]). Resulta evidente que la desactivación térmica es un inconveniente que aparece como difícil de resolver para los catalizadores que se estudiarán en este trabajo.

La atmósfera que rodea al sólido tiene un efecto importante sobre el nivel de sinterizado; la presencia de hidrógeno acelera en mayor medida que el nitrógeno el crecimiento del tamaño de las partículas de Ni soportado. La presencia de vapor de agua en atmósferas reductoras promueve la velocidad de sinterizado, tal como se ha observado en $\text{Ni}/\delta\text{-Al}_2\text{O}_3$, donde mezclas de 3% de H_2O en H_2 aumentan en 5 veces esta velocidad, con referencia al H_2 puro a 900 K [100]. Este efecto se atribuye a un incremento en la movilidad de los átomos del metal o en la formación de complejos debido al agua adsorbida.

Altas concentraciones de la fase metálica soportada, son generalmente responsables de una mayor velocidad de sinterizado, puesto que favorecen el acercamiento entre partículas metálicas y con ello los fenómenos de coalescencia. Sin embargo no se debe ser concluyente en este aspecto porque hay ejemplos para Pt y Ni, donde variaciones importantes en las concentraciones metálicas, no afectan significativamente la desactivación térmica [100].

El efecto de aditivos como promotores de estabilidad frente a la desactivación térmica ha sido utilizado en varias oportunidades; por ejemplo Ba, Sr o Ca inhiben el sinterizado en $\text{Ir}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ a 923 K [101], actuando como trampas para la movilidad del metal de base. Uno de los casos más notorios y espectaculares es el agregado de óxido de cerio sobre metales nobles, en los catalizadores decontaminantes de productos de combustión en fuentes móviles.

Los estudios cinéticos del sinterizado no son sencillos, debido a la compleja trama de mecanismos involucrados en el proceso. Tradicionalmente se han utilizado leyes absolutamente empíricas (SPLE, "simplified power law expression"), donde la velocidad

Capítulo II. El catalizador. Estudio bibliográfico.

de caída de superficie expuesta es expresada por una ley de potencias [102].

$$-d\left(\frac{S}{S^o}\right) = k_s\left(\frac{S}{S^o}\right)^n = -d\left(\frac{D}{D^o}\right) = k_s\left(\frac{D}{D^o}\right)^n$$

S y D son la superficie metálica y la dispersión en un instante dado; S^o y D^o son la superficie metálica y la dispersión iniciales; k_s la constante de velocidad de sinterizado y n el orden sinterizado, variable entre 3 y 15.

Una expresión simple y parecida a la anterior (GPPE, General Power Law Expression), pero con base teórica fue propuesta recientemente por Fuentes y colab. [103].

$$-d\left(\frac{D}{D^o}\right) = k_s\left(\frac{D}{D^o} - \frac{D_{eq}}{D^o}\right)^n$$

D_{eq}/D^o representa el valor asintótico extrapolado a tiempo infinito; n varía entre 1 y 3. Para el caso de sistemas a base de Ni n es aproximadamente 2. Esta expresión, al poseer base teórica, es obviamente superior a la anterior y permite extrapolar con mayor seguridad los resultados, más allá del dominio de condiciones utilizadas para su determinación. 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 [94]. 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). 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, puede modificar la importancia relativa de algunos de los procesos en relación a otros.

Para concluir, el mecanismo de sinterizado es el más importante ligado a la

Capítulo II. El catalizador. Estudio bibliográfico.

desactivación de catalizadores de Ni soportados para reformación de hidrocarburos 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.

II.5. Objetivos del Trabajo.

En esta reseña bibliográfica se ha pretendido realizar el estado actual del conocimiento en catalizadores para obtención de gas de síntesis a partir de hidrocarburos. Los sistemas a base de Ni soportados, sobre materiales del tipo $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, son los más utilizados para estas reacciones en los procesos industriales, siendo los elegidos como base para este trabajo.

Los mecanismos de reacción y de desactivación son similares para los tres procesos que conducen a gas de síntesis a partir de la reformación de metano; el convencional con vapor de agua, la reformación con dióxido de carbono y la oxidación parcial. Existen, sin embargo diferencias en la contribución de cada uno de ellos; así la desactivación por sinterizado es la de mayor importancia en el caso del vapor de agua, mientras que en la reformación con CO_2 y oxidación parcial de metano, la formación de carbono juega una papel similar al sinterizado en la estabilidad del catalizador.

Uno de los objetivos principales del trabajo, es el desarrollo de una tecnología a nivel de laboratorio para la preparación de catalizadores metálicos soportados, posibles de ser utilizados industrialmente en la obtención de gas de síntesis. Por otra parte, es fundamental el conocimiento de los mecanismos básicos que expliquen las propiedades químicas y mecánicas de estos materiales.

Partiendo de la base del proceso de reformación de metano con vapor de agua, la etapa de preparación de los catalizadores incluye la del soporte, debido a que no es posible poseer la tecnología de este tipo de materiales, si no se conoce la del soporte que fija las propiedades térmicas, texturales y mecánicas, las que como se mencionó, son muy exigentes para este proceso.

Capítulo II. El catalizador. Estudio bibliográfico.

Para el soporte se parte de precursores de $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ disponibles en el mercado a precios bajos (comodity), los que son conformados por medio de diferentes tipos de ligantes, algunos conocidos en catálisis y otros (como los fosfatos) de uso casi exclusivo en cerámica.

Estos sistemas son preparados y caracterizados en sus propiedades texturales y estructurales, por una parte y las propiedades mecánicas por otra parte, así como la vinculación entre ellas.

Una vez obtenido el soporte, se estudia la forma de incorporación de la fase activa. Para ello se analizan distintas metodologías, inclusive algunas técnicas de preparación de catalizadores másicos, no por el interés en su desarrollo durante este trabajo, sino por el tipo de información que da con respecto al conocimiento básico, referido a las técnicas de impregnación de los precursores metálicos. Estos materiales son también caracterizados en sus propiedades texturales y estructurales.

Finalmente los catalizadores obtenidos son ensayados en la reacción de reformación de metano con vapor de agua. Esta reacción es la más exigente de las tres alternativas posibles de reformación, en lo que concierne a la estabilidad térmica de los materiales catalíticos. Esto se debe a la propiedad del vapor de agua como promotor del sinterizado. El objetivo de estos ensayos es el de evaluar las propiedades catalíticas fundamentales de los sistemas (actividad, selectividad y estabilidad), en función de las diferentes propiedades que los caracterizan, derivadas de las metodologías de impregnación y de las características del soporte.

En el análisis bibliográfico realizado se estableció que los mecanismos de reacción para las tres reformaciones (H_2O , CO_2 , O_2) son similares, por lo que, los sistemas catalíticos obtenidos podrían ser utilizados para cualquiera de ellos, no solo para la reformación con vapor de agua. Ensayos para evaluar las performances de los mismos en la reformación con dióxido de carbono y en la oxidación parcial se realizan en la última parte de este trabajo.

Capítulo III

Capítulo III. Preparación del soporte y del catalizador.

III.1. Introducción.

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

La preparación de los soportes se basó en la conformación de precursores de alúmina calcinadas comerciales. Se tomaron como base dos precursores comerciales, los que fueron conformados por medio de diferentes ligantes. Algunos de los ligantes, también fueron preparados en el laboratorio.

La incorporación de la fase activa a los soportes obtenidos, también se realizó a partir de precursores de disponibilidad comercial. Con el objeto de alcanzar una mejor comprensión de la evolución de las fases activas soportadas, también se prepararon catalizadores másicos.

Finalmente se muestra una tabla donde se especifica la nomenclatura correspondiente a los distintos soportes y catalizadores que se prepararon.

III.2. Preparación del soporte.

Precursores. Los precursores de los soportes preparados en el laboratorio son dos alúminas comerciales provistas por Alcoa (Aluminium Company) denominadas A₂ y A_{16SG}. La composición química y sus características texturales se presentan en las tablas III.1 y III.2.

precursor	Al ₂ O ₃	SiO ₂	Fe ₂ O ₃	Na ₂ O	H ₂ O
	%	%	%	%	%
A ₂	99,1	0,038	0,029	0,48	0,30
A _{16SG}	>99,9	-	-	0,084	-

Tabla III.1. Composición química de las alúminas calcinadas comerciales A₂ y A_{16SG}.

Capítulo III. Preparación del soporte y del catalizador.

precursor	superficie específica (m^2g^{-1})	tamaño de partícula (μm)
A ₂	1	5,0
A _{16SG}	9,0	0,5

Tabla III.2. Características texturales de las alúminas calcinadas comerciales A₂ y A_{16SG}.

Ligantes. Se utilizaron diferentes tipos de material ligante de base para la conformación del soporte: gel de alúmina, bentonita, solución de fosfato de monoaluminio y bentonita con solución de fosfato de monoaluminio.

III.2.1. Preparación de los ligantes.

Ligante Bentonita. Se utilizó bentonita Tiacfil (Rio Negro, Argentina), la que se molió a un tamaño de malla por encima de 70, cuya composición química presenta en la tabla III.3.

	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	TiO ₂	CaO	Na ₂ O+K ₂ O	MgO	PxC (1373 K)
(%)	55,25	16,4	2,31	0,34	0,76	4,26	3,03	0,07

Tabla III.3. Composición química de la bentonita.

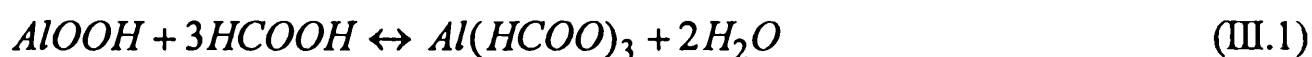
A partir de estos datos surge que sería inconveniente utilizar bentonitas por encima del 5 % en peso en el soporte final, debido a las restricciones que se mencionaron en el

Capítulo III. Preparación del soporte y del catalizador.

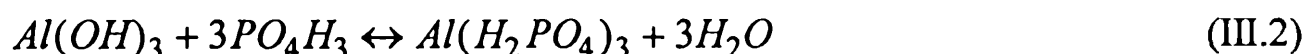
capítulo II sobre la volatilidad de la sílice a temperaturas por encima de 900 K en presencia de vapor de agua.

Ligante Gel de Alúmina. Se preparó a través de la gelificación de una suspensión de pseudoboehmita comercial (AlOOH) en agua, por el agregado de ácido fórmico (HCOOH) a temperatura ambiente. Se disolvió 30 g de la pseudoboehmita comercial en 30 ml de agua destilada. Se agregó lentamente y agitando 50 ml de HCOOH (98%) hasta la formación del gel.

La reacción que tiene lugar es



Ligante solución de Fosfato de Monoaluminio. Para la preparación de la solución de fosfato de monoaluminio ($\text{Al}(\text{H}_2\text{PO}_4)_3$), se pesaron cantidades estequiométricas de gibbsita comercial ($\text{Al}(\text{OH})_3$) y ácido fosfórico (H_3PO_4 , 85% p/p). La reacción que ocurre es la siguiente:



Se mezclaron 80 g de gibbsita con 350 g de ácido fosfórico, lentamente se agregaron 230 g de agua destilada, con agitación y calentamiento hasta 353 K. Se dejó a esta temperatura durante 2 horas, obteniéndose una solución líquida transparente y viscosa, al 50% p/p en $\text{Al}(\text{H}_2\text{PO}_4)_3$.

III.2.2. Conformación de los soportes.

Soporte obtenido a partir del Gel de Alúmina. Se mezcló cada precursor de alúmina calcinada (A_2 y $\text{A}_{16\text{SG}}$) con el gel de alúmina en una cantidad de alrededor un 20 % de ligante.

Capítulo III. Preparación del soporte y del catalizador.

Soporte obtenido a partir de Bentonita. Se mezcló cada precursor de alúmina calcinada (A_2 y A_{16SG}) con la bentonita en una relación 95/5 (por cada 95 g de precursor, 5 g de bentonita). Se agregó alrededor de un 25 % de agua.

Soporte obtenido a partir de la solución de fosfato de monoaluminio. Se mezcló cada precursor de alúmina calcinada (A_2 y A_{16SG}) con la cantidad de la solución de fosfato calculada de modo de obtener un 3, 5, 7 % en P_2O_5 . Se agregó entre un 15-20 % de agua.

Soporte obtenido a partir de una combinación de la solución de fosfato de monoluminio y bentonita. Se mezcló cada precursor de alúmina calcinada (A_2 y A_{16SG}) con la bentonita en una relación 95/5 (por cada 95 g de precursor, 5 g de bentonita). Se agregó la cantidad de la solución de fosfato calculada de modo de obtener un 1, 3, 5, 7 y 10 % en P_2O_5 y alrededor de un 15-20 % de agua.

En todos los casos la masa obtenida, luego de la mezcla del precursor con cada uno de los ligantes, fue moldeada formando pastillas (pellets) cilíndricos de 0,5-0,7 cm de diámetro y 3 cm de largo. Las pastillas se secaron en estufa a 373 K durante 1 hora y luego se calcinaron en mufla en atmósfera de aire. El calentamiento de las muestras se realizó desde temperatura ambiente hasta 1273 K, con una velocidad de 10 $Kmin^{-1}$, permaneciendo 1 hora a esta temperatura, luego con la misma velocidad se llevó hasta 1573 K, asegurándose de este modo la estabilización térmica de las muestras.

Nomenclatura de los soportes. Los soportes fueron denominados en función del tipo de precursor de alúmina calcinada utilizado y del ligante utilizado. De acuerdo al precursor de alúmina utilizado los soportes son pertenecientes a la serie 2 (A_2) o pertenecientes a la serie 16 (A_{16SG}).

La serie de operaciones llevadas a cabo para la preparación de los soportes, sigue la secuencia que se presenta en forma esquemática en la figura III.1.

Capítulo III. Preparación del soporte y del catalizador.

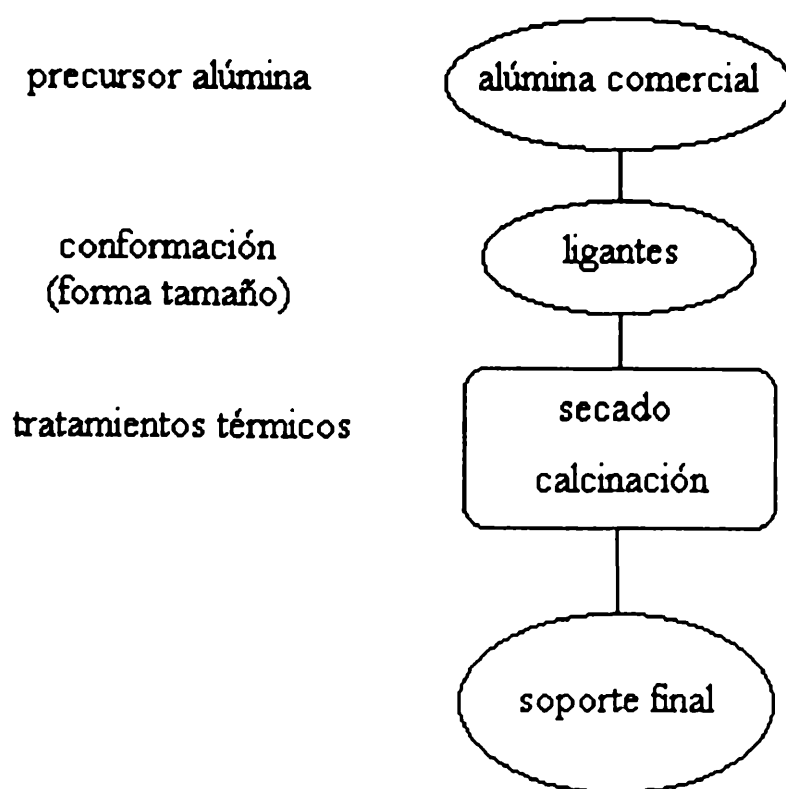


Figura III.1. Serie de operaciones para la preparación de los soportes.

III.3. Preparación del catalizador.

Tal como ha sido mencionado en el capítulo II el método base que se utilizará para la preparación de catalizadores es la impregnación del soporte preformado a partir de soluciones de los precursores conteniendo Ni.

Los soportes de $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ presentan volúmenes porales del orden o menores a $0,20\text{ cm}^3\text{g}^{-1}$, lo que significa que si se parte de una solución acuosa de nitrato de níquel comercial ($\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) de concentración 1M, haciendo un sencillo cálculo teórico, se puede estimar que la cantidad de Ni que se podría alcanzar es de alrededor de 0,8 % como máximo, valor que está muy por debajo de lo que en principio se requiere en este trabajo con el objeto de desarrollar catalizadores de tipo industrial.

Con el objeto de aumentar la concentración en Ni (el metal activo), el estudio se llevó a cabo fundiendo la sal del nitrato precursor en su propia agua de hidratación, utilizando esta fase líquida como solución de impregnación. Esta metodología, aunque simple, no ha

Capítulo III. Preparación del soporte y del catalizador.

sido abordada en la bibliografía disponible.

En la mayor parte de las preparaciones el método de incorporación del metal activo en los soportes, partiendo de la sal fundida, se basó en la impregnación de nitrato de níquel o por coimpregnación de nitratos de níquel y de aluminio, $(\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O})$ y $(\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O})$, esta última con el fin de promover la estabilidad de la fase de Ni.

Como estudio complementario, se realizaron algunas otras formas alternativas de incorporación del níquel, utilizándose la técnica de depósito-precipitación, donde a la sal de Ni se le incorpora urea, la que por hidrólisis a temperatura superior a 363 K, alcaliniza la solución y genera condiciones para el depósito de Ni, tal como fue previamente observado para $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ y SiO_2 [64-66].

Teniendo como objetivo obtener informaciones complementarias de la interacción Ni-Al, también fueron preparados catalizadores másicos por coprecipitación y evaporación-descomposición de las sales conteniendo los precursores metálicos.

III.3.1. Catalizadores soportados.

III.3.1.1. Método de Impregnación sobre soportes de $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$.

Se calentó en platina térmica el nitrato de níquel o la mezcla de nitratos de níquel y aluminio hasta el punto de fusión de las mismas ($T \sim 360$ K). Los soportes preparados en el laboratorio se sumergieron en esta solución y se retiraron después de 15 minutos de impregnación. El secado se realizó a 373 K durante 1 h. La calcinación se efectuó a 723 K durante 1 h. Se repitió este proceso de impregnación hasta obtener la concentración en Ni requerida. La calcinación final se realizó durante 1 h a 873 K.

Nomenclatura. Estos catalizadores son denominados Ni/S o NiAl/S. En todos los casos con /S se identifica al soporte utilizado. Por ejemplo un catalizador de Ni y Al sobre el soporte obtenido a partir de precursor de alúmina A_2 , conformado con el ligante gel de alúmina se denomina NiAl/G₂. Salvo cuando se especifique lo contrario, los

Capítulo III. Preparación del soporte y del catalizador.

sistemas NiAl preparados de esta manera tendrán una relación atómica $(Al/Ni)^{at} = 0,5$.

III.3.1.2. Método de Depósito-Precipitación sobre soportes de $\alpha-Al_2O_3$.

Se prepararon soluciones acuosas de Ni (1M) y urea (3M).

Se tomaron 20 ml de la solución de Ni y se agregaron 20 ml de la solución de urea. En todos los casos los soportes se sumergieron en la solución preparada durante 15 minutos. Se calentó esta solución en platina térmica hasta 363-373 K, condición que se mantuvo por una hora, produciéndose la descomposición e hidrólisis de la urea y la precipitación correspondiente del Ni. Luego se retiró el sólido, secándose superficialmente con papel de filtro. El secado se realizó durante 1 h en estufa a 373 K y la calcinación final fue a 923 K en atmósfera de aire durante 1 hora.

Nomenclatura. NiDP/S para los catalizadores soportados obtenidos por depósito-precipitación de Ni.

III.3.1.3. Método de Impregnación sobre soportes a base de $\alpha-Al_2O_3$ modificados.

Una variante estudiada fue la preparación de catalizadores sobre soportes a base de $\alpha-Al_2O_3$, modificados por el agregado de Al.

Se calentó en platina térmica el nitrato de aluminio hasta el punto de fusión de la misma ($T \sim 363$ K). Los soportes preparados en el laboratorio se sumergieron en esta solución y se retiraron después de 15 minutos de impregnación. El secado se realizó durante 1 h en estufa a 363 K y la calcinación en atmósfera de aire a 923 K durante 1 hora.

Sobre estos soportes modificados se depositó el Ni de la manera que se mencionó en III.3.1.1 y 2, según se trate de impregnación a llenado de poros o depósito-precipitación.

Capítulo III. Preparación del soporte y del catalizador.

Nomenclatura. Se sigue la denominación ya definida, salvo que al soporte se lo designa S+Al. Por ejemplo Ni/G₂+Al, significa catalizador obtenido por impregnación de nitrato de níquel, sobre α -Al₂O₃ preparada a partir de la alúmina calcinada A₂, conformada con gel de alúmina y modificada por una capa de aluminio.

III.3.2. Catalizadores máxicos.

III.3.2.1. Método de evaporación-descomposición.

Se prepararon mezclas de las respectivas sales de Ni y Al, pesando cantidades correspondientes de acuerdo a la relación $(Al/Ni)^{at} = 0,5$.

A partir de los nitratos fundidos de níquel y de aluminio, se prepararon los sólidos por evaporación de agua en estufa a 373 K, durante 1 h y descomposición de los nitratos a 873 K, durante 1 hora de calcinación en atmósfera de aire.

Nomenclatura. Estos sistemas se denominaron NiAlEV.

III.3.2.2. Método de coprecipitación con urea.

Se prepararon soluciones acuosas de Ni (1M), Al (2M) y urea (3M).

Se tomaron 20 ml de la solución de la sal de Ni y 0, 5 ó 20 ml de la solución de la sal de Al (según la relación $(Al/Ni)^{at} = 0; 0,5$ ó 2, respectivamente). Para el caso particular de las soluciones de Ni y Al, $(Al/Ni)^{at} = 0,5$ ó 2, dado la alta acidez de las mismas (pH~2), en ambos casos se realizó una alcalinización previa con solución amoniacal hasta pH~4, agregándose luego 20 ml de la solución de urea. El sistema obtenido se calentó en platina térmica y con agitación hasta 363-373 K, para producir la hidrólisis de la urea, generando el medio alcalino que permite la coprecipitación de hidróxidos de Ni y Al. Se mantuvo 1 h a esta temperatura, obteniéndose un precipitado

Capítulo III. Preparación del soporte y del catalizador.

neto, el que permaneció durante 12 h en las aguas madres.

En todos los casos el precipitado obtenido se filtró y se lavó con agua destilada. Las muestras se secaron durante 12 h a 373 K, luego se calcinaron en atmósfera de aire durante 2 h a 723 K, 2 h a 873 K y 2 h a 1173 K.

Nomenclatura. Los sistemas obtenidos se denominaron NiCOPU y NiAlCOPU.

III.3.2.3. Método de coprecipitación con amonio.

Se prepararon soluciones acuosas de Ni (1M) y Al (2M).

Se tomaron 20 ml de la solución de la sal de Ni y 0, 5 ó 20 ml de la solución de la sal de Al (según la relación $(Al/Ni)^{al} = 0; 0,5 \text{ ó } 2$, respectivamente). Para todos los casos se alcalinizó con solución amoniaca hasta la formación del precipitado a $pH \sim 7$. El precipitado obtenido se filtró y se lavó con agua destilada. Las muestras se secaron en estufa durante 12 h a 373 K y luego se calcinaron en atmósfera de aire durante 2 h a 723, 873 y 1173 K.

Nomenclatura. Los sistemas obtenidos se denominaron NiCOPN y NiAlCOPN.

Capítulo III. Preparación del soporte y del catalizador.

III.4. Nomenclatura general.

En las tablas III.4, III.5 y III.6 se presentan la nomenclatura de los soportes y catalizadores preparados.

Ligante	Serie 2	Serie 16
	A ₂	A _{16SG}
Gel de Alúmina	G ₂	G ₁₆
Bentonita	B ₂	B ₁₆
Solución de fosfato de monoaluminio	M _{2-x}	M _{16-x}
Bentonita y solución de fosfato de monoaluminio	BM _{2-x}	BM _{16-x}

*x se agrega cuando se considera necesario especificar la cantidad de fosfatos. Se refiere a la cantidad de solución de fosfato de monoaluminio utilizada. Ejemplo: soporte preparado a partir del precursor de alúmina A₂, utilizando una solución de fosfato de monoaluminio al 3 %, M₂₋₃

Tabla III 4. Nomenclatura de los soportes preparados.

soporte	impregnación		depósito-precipitación
	Ni	Ni-Al	Ni
G _z	Ni/G _z	NiAl/G _z	NiDP/G _z
BM _z	Ni/BM _z	NiAl/BM _z	NiDP/BM _z
B _z	Ni/B _z	NiAl/B _z	-
M _z	Ni/M _z	NiAl/M _z	-
soporte modificado	Ni/S+Al	-	NiDP/S+Al

*z: 2 o 16 según precursor de alúmina utilizado A₂ o A₁₆, respectivamente.

*S: se refiere al soporte utilizado de acuerdo a la nomenclatura ya determinada.

Tabla III.5. Nomenclatura de los catalizadores soportados preparados.

Capítulo III. Preparación del soporte y del catalizador.

técnica	Ni	Ni-Al
evaporación	NiEV	NiAlEV
coprecipitación urea	NiCOPU	NiAlCOPU
coprecipitación amoníaco	NiCOPN	NiAlCOPN

Tabla III.6. Nomenclatura de los catalizadores másicos preparados.

Capítulo IV

Capítulo IV. Caracterización del soporte.

IV.1. Introducción.

Este capítulo trata sobre los resultados de la caracterización de los precursores, de los sólidos obtenidos durante las etapas de conformación y de los soportes finales preparados según la metodología descrita en el capítulo anterior.

El objetivo que se persigue es el de conocer los mecanismos básicos que permiten controlar las propiedades finales del soporte obtenido, utilizando las herramientas experimentales que se disponen para este estudio. Es importante para ello repetir que el sólido requerido debe poseer propiedades compatibles con el uso comercial del mismo. Por tal razón, el conocimiento de las propiedades texturales, morfológicas y mecánicas, resulta tan importante como el de las propiedades estructurales del material obtenido.

En la primera parte del capítulo se presentan los resultados que permiten caracterizar estructuralmente al soporte: análisis térmico diferencial (ATD), termogravimetría (TG), difracción de rayos X (DRX), y espectroscopía infrarrojo (IR). Las propiedades morfológicas se evalúan por microscopía electrónica de barrido (SEM), mientras que la porosimetría por intrusión de Hg y la adsorción de N₂ (BET) se utilizan para estudiar las propiedades texturales. La resistencia mecánica es determinada a partir de la medición de los esfuerzos a la compresión.

El conjunto de resultados surgidos de la aplicación de las técnicas de caracterización mencionadas, es discutido al final del capítulo.

IV.2. Caracterización de los soportes.

IV.2.1. Propiedades estructurales.

Las propiedades estructurales son determinadas a partir de la aplicación de ATD-TG, DRX e IR.

Los cambios de estado del sólido, proveniente de las pastillas de moldeo durante

Capítulo IV. Caracterización del soporte.

las etapas unitarias que comprenden el secado y la calcinación, son seguidos por ATD-TG (atmósfera de aire en reposo) desde temperatura ambiente hasta 1573 K.

En la figura IV.1 se muestra el diagrama ATD-TG para los soportes preparados utilizando como ligante gel de alúmina (G_2).

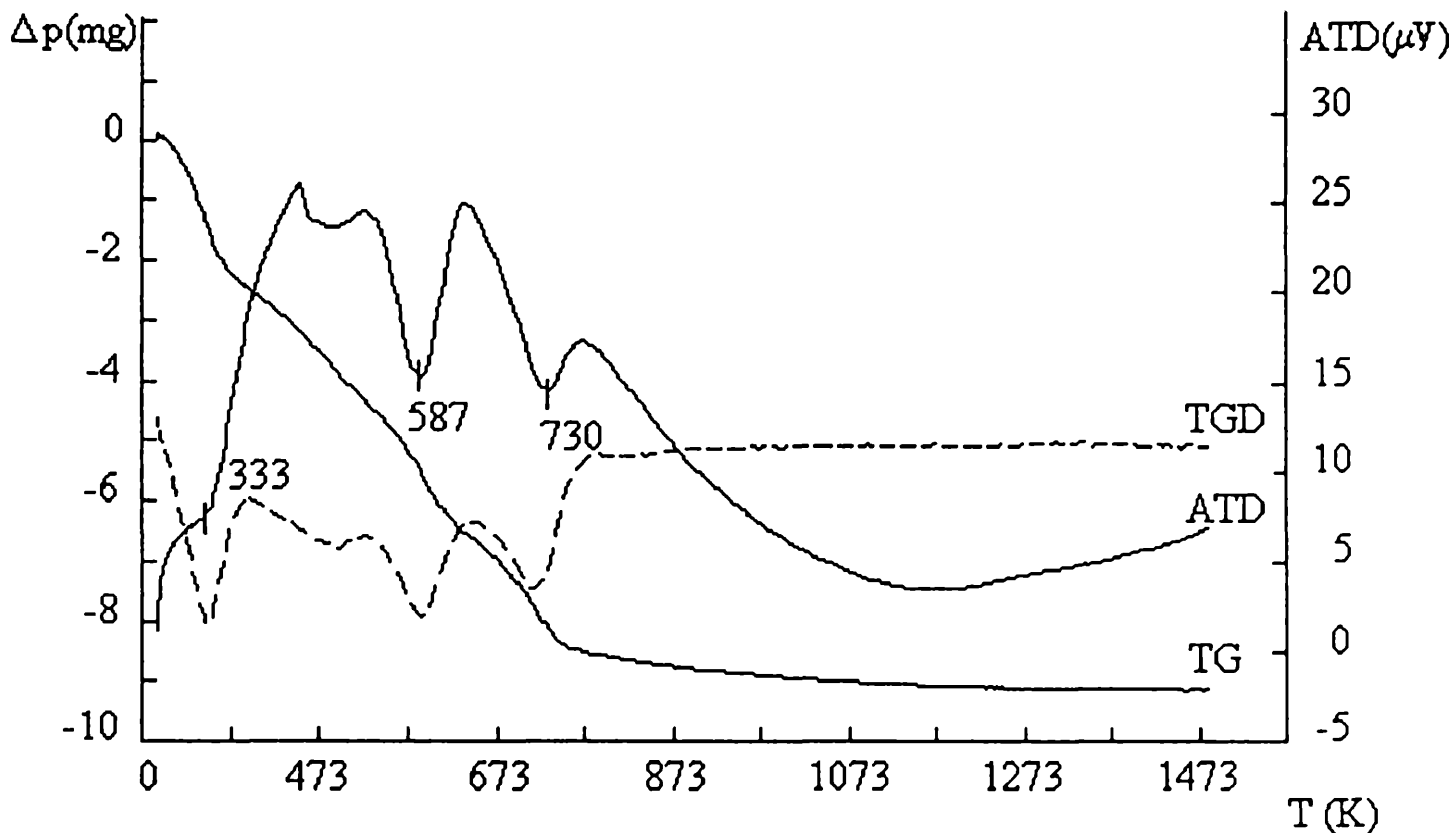


Figura IV.1. ATD-TG de la calcinación en aire del soporte conformado con ligante gel de alúmina (G_2). (masa soporte inicial= 200 mg)

El diagrama ATD presenta las importantes transformaciones entálpicas de los sólidos para temperaturas de 333 K, 587 K y 730 K, todas ellas de naturaleza endotérmica. El primer pico corresponde a la pérdida del agua de humedad de la muestra. Los otros dos picos pudieron ser determinados, luego de ensayos complementarios que se realizaron sobre el gel de alúmina utilizado como ligante y la pseudoboehmita de partida. El pico a 587 K aparece como consecuencia de la descomposición del ácido fórmico, mientras que el a 730 K corresponde a la deshidroxilación de la pseudoboehmita.

Las curvas TG permiten determinar la pérdida de peso en función de la temperatura (Δp). El valor de Δp resultante al final de la calcinación del soporte es de alrededor un 4,5%. Las transformaciones correspondientes a la pérdida de agua de

Capítulo IV. Caracterización del soporte.

humedad, descomposición del HCOOH y la deshidroxilación, son las que producen esta variación de peso. Los porcentajes mostrados para cada una de las transformaciones del soporte son : 1%; 2% y 1,5%, respectivamente.

En los soportes preparados utilizando como ligante bentonita (B_2), se desarrollan cuatro picos correspondientes a transformaciones entálpicas de naturaleza endotérmica a 375 K, 545 K, 930 K y 1113 K. Estos cambios así como las variaciones de peso (ATD-TG) son presentados en la figura IV.2.

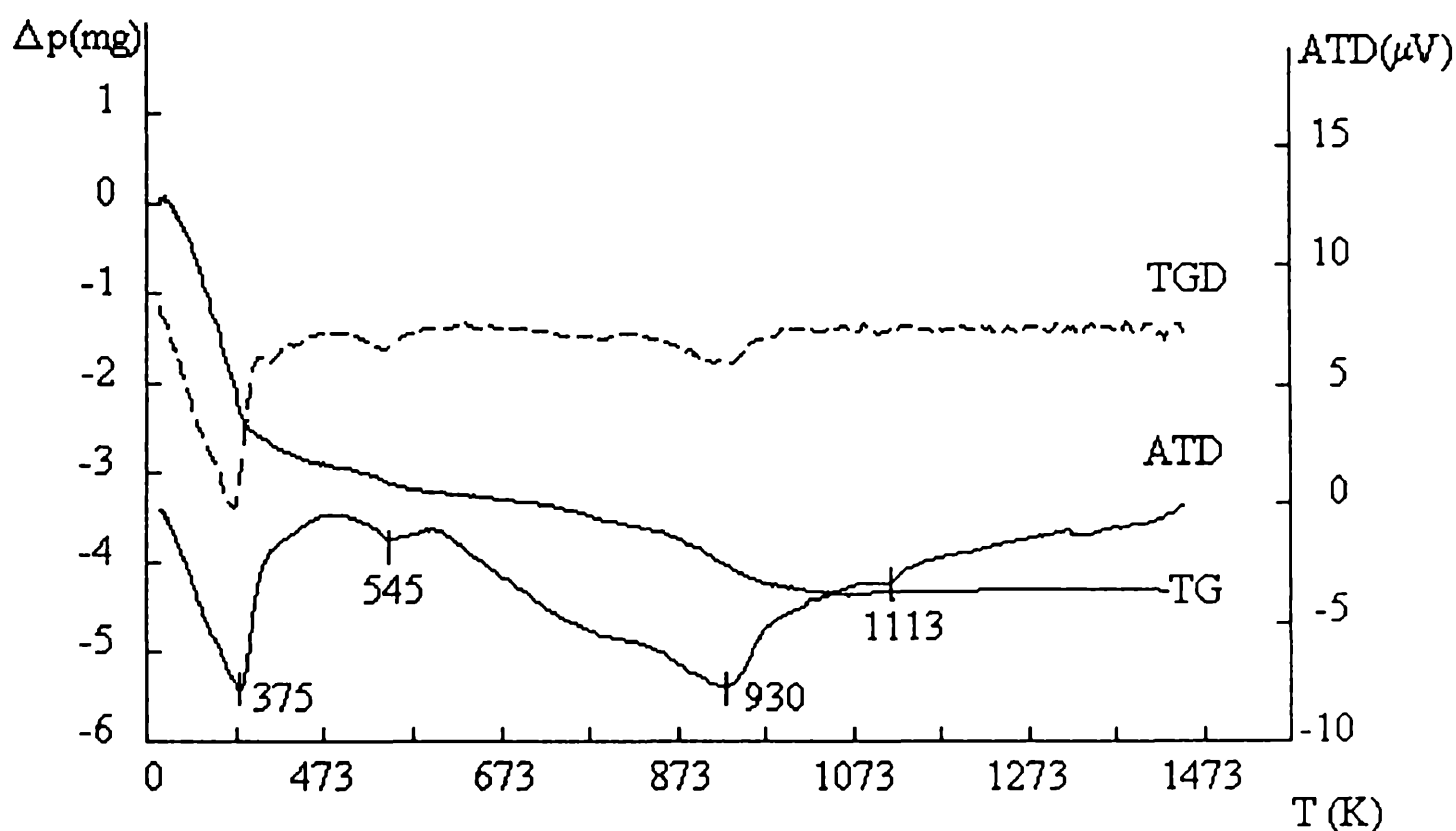


Figura IV.2. ATD-TG de la calcinación en aire del soporte conformado con ligante bentonita (B_2). (masa soporte inicial= 200 mg)

Los mismos picos son observados sobre la bentonita original que sirve de base a la preparación del ligante. Los dos primeros son atribuidos a la pérdida de agua débilmente adsorbida (humedad) y fuertemente adsorbida (quimisorbida), mientras que el tercero es asignado a la deshidroxilación de la bentonita [104]. Este mineral presenta una estructura en capas o láminas con grupos OH^- en la red, los que por tratamiento térmico se eliminan como agua a temperaturas entre 720 a 980 K, dependiendo de la composición y estructura

Capítulo IV. Caracterización del soporte.

de la bentonita. Finalmente, las fases mulita ($3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$) y cristobalita (C-SiO_2) de la estructura cristalina de la bentonita, son responsables de la transformación registrada por el pico a 1113 K, debido a que la sílice presente puede reaccionar con óxidos alcalinos generando fases vítreas a estas temperaturas.

Los diagramas de TG presentan una pérdida de peso de alrededor un 2%. Las tres primeras transformaciones nombradas, pérdida de agua de humedad y quimisorbida y la deshidroxilación, son las que contribuyen a esta pérdida de peso, según la relación 1,2%; 0,2% y 0,6%, respectivamente. La última transformación a 1113 K se debe a un cambio de estructura, por lo que no se registran variaciones en el peso en este caso.

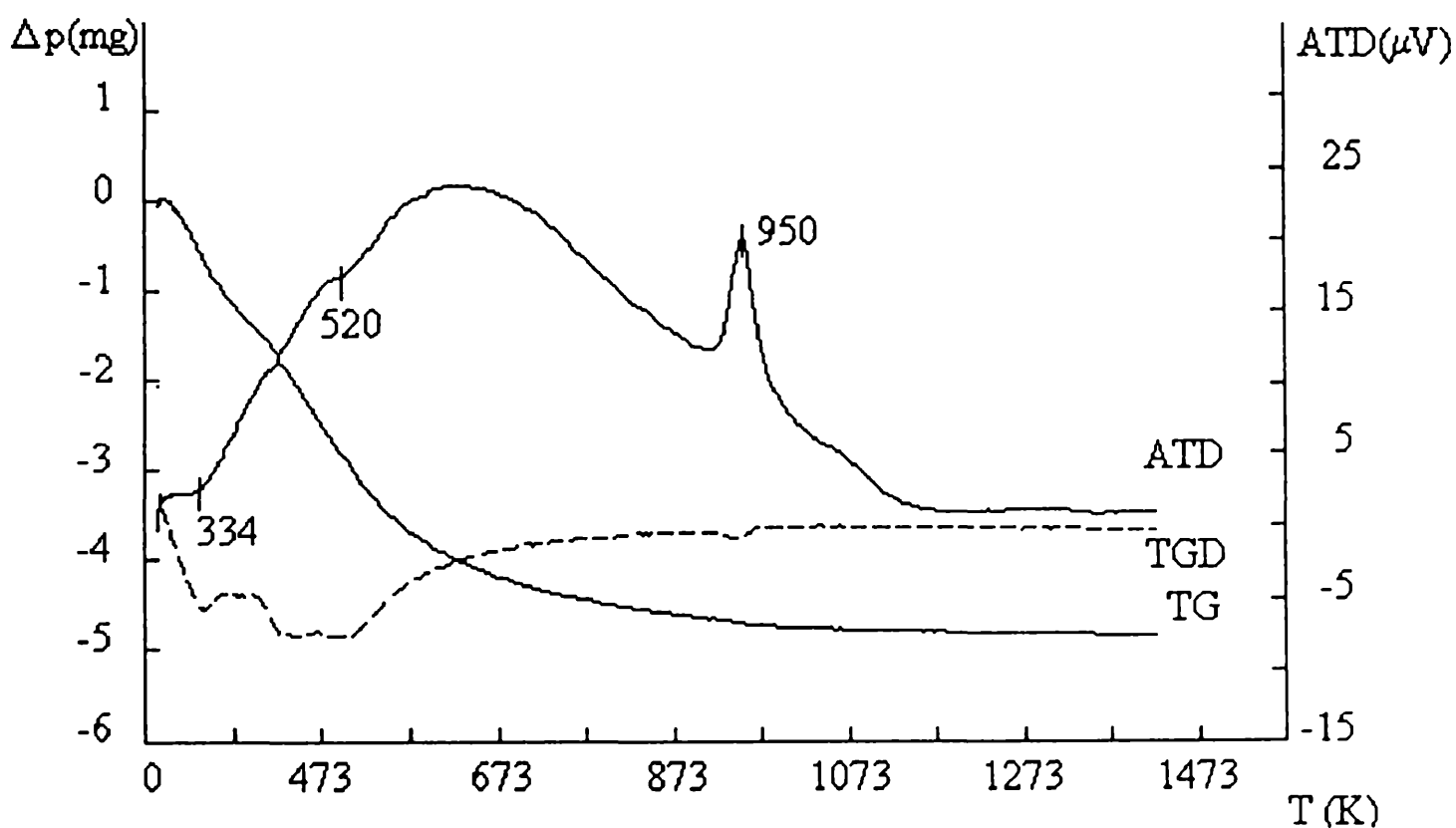


Figura IV.3. ATD-TG de la calcinación en aire del soporte conformado con ligante sol. de fosfato de monoaluminio (M_2). (masa soporte inicial= 200 mg)

Los cambios entálpicos, así como las variaciones de peso (ATD-TG) de los soportes preparados utilizando como ligante la solución de fosfato de monoaluminio (M_2), son presentados en la figura IV.3.

En estos diagramas se observan transformaciones endotérmicas a 334 y 520 K, siendo esta última un pico no bien resuelto. A partir de resultados publicados en

Capítulo IV. Caracterización del soporte.

bibliografía, en el rango de temperaturas de 373-773 K el $\text{Al}(\text{H}_2\text{PO}_4)_3$ pierde el agua combinada de hidratación, originando un material amorfo que cristaliza parcialmente formando el metafosfato de aluminio a 773 K. [105]. A 950 K se completa la cristalización, desarrollando un pico exotérmico y dando origen al ortofosfato de aluminio (AlPO_4) [106].

Las termogravimetrías muestran un cambio de peso de aproximadamente un 2,5%, el que es ocasionado principalmente por la pérdida del agua de humedad (0,7%) y del agua combinada 1,8% del $\text{Al}(\text{H}_2\text{PO}_4)_3$. Las transformaciones cristalinas observadas a mayores temperaturas, corresponden a cambios de fases sin variaciones de peso.

En los soportes preparados utilizando como ligante bentonita y solución de fosfato de monoaluminio (BM_2), se producen simultáneamente las transformaciones de la bentonita y del $\text{Al}(\text{H}_2\text{PO}_4)_3$, tal como se muestra en la figura IV.4.

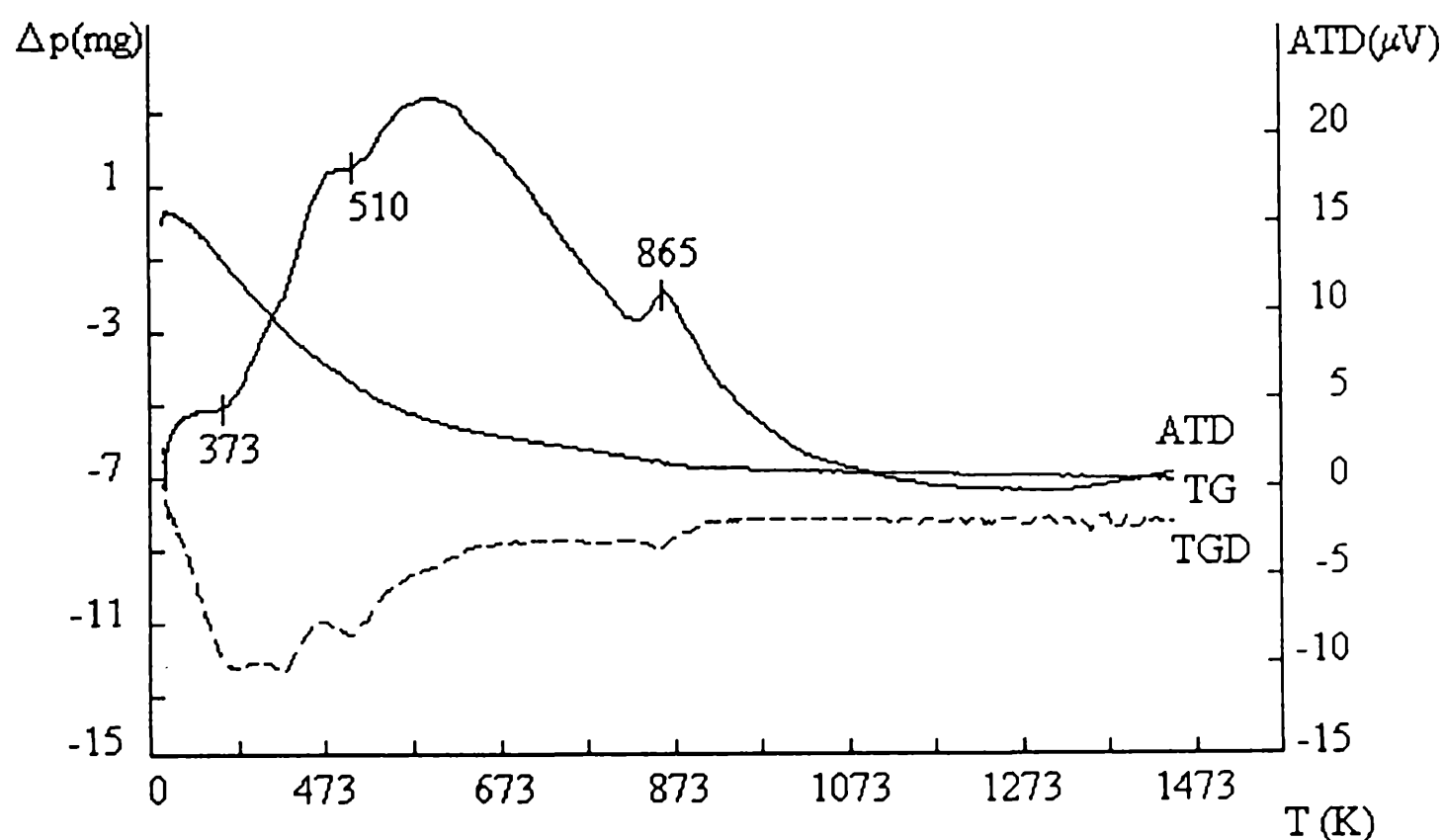


Figura IV.4. ATD-TG de la calcinación en aire del soporte conformado con ligante bentonita y sol. fosfato de monoaluminio(BM_2). (masa soporte inicial= 200 mg)

Capítulo IV. Caracterización del soporte.

A 373 K se manifiesta la pérdida del agua de humedad retenida por la muestra, mientras que a 510 K aparece el pico que corresponde a la deshidroxilación de la bentonita y la pérdida del agua combinada del fosfato de monoaluminio. A mayores temperaturas se producirían simultáneamente la transformación exotérmica, asignada previamente a la cristalización del AlPO_4 y la transformación endotérmica, correspondiente al cambio de estructura de la bentonita por formación de fases vítreas. Estos efectos se manifiestan como una transformación global de naturaleza exotérmica ($T = 865 \text{ K}$), a través de un pico más ancho y de menor magnitud.

Los diagramas de termogravimetría muestran un cambio de peso de aproximadamente un 3%, el que es ocasionado principalmente por la pérdida del agua de humedad (0,6%), la deshidroxilación de la bentonita y pérdida del agua combinada del $\text{Al}(\text{H}_2\text{PO}_4)_3$ (2,4%). La transformación observada a 865 K, corresponde posiblemente a la cristalinización completa del fosfato de aluminio y al cambio de estructura de la bentonita, por lo que no se registran variaciones de peso.

Las diferentes muestras también fueron analizadas estructuralmente por DRX, luego de la etapa de calcinación en aire a 1573 K.

En los diagramas DRX mostrados en la figura IV.5, para los precursores A_2 y A_{16SG} , se observan los picos característicos de la $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ ($2\theta = 25,7^\circ; 35,4^\circ; 37,9^\circ; 43,5^\circ; 52,7^\circ; 57,7^\circ$); la esbeltez de los mismos es característica de una estructura cristalina bien definida.

En los precursores A_2 , para $2\theta = 7,9^\circ$ y $15,8^\circ$ se ven pequeños picos asignados a estructuras cristalinas correspondientes a la presencia de $\beta\text{-NaAl}_{11}\text{O}_{17}$. El contenido de Na como impureza en el precursor A_2 ($\text{Na}_2\text{O} \sim 0,5\%$) conduce a la formación de esta fase. El precursor A_{16SG} es de elevada pureza, por lo que no presenta la fase cristalina $\beta\text{-NaAl}_{11}\text{O}_{17}$.

Los diagramas DRX de los soportes preparados en este estudio muestran como estructura cristalina principal, los picos de difracción correspondientes a la $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, y como estructuras secundarias, los que corresponden a las fases formadas por transformaciones de los ligantes utilizados en la preparación. En las figuras IV.6 y IV.7 se presentan los diagramas de todos los soportes pertenecientes a la serie 2 y serie 16, respectivamente.

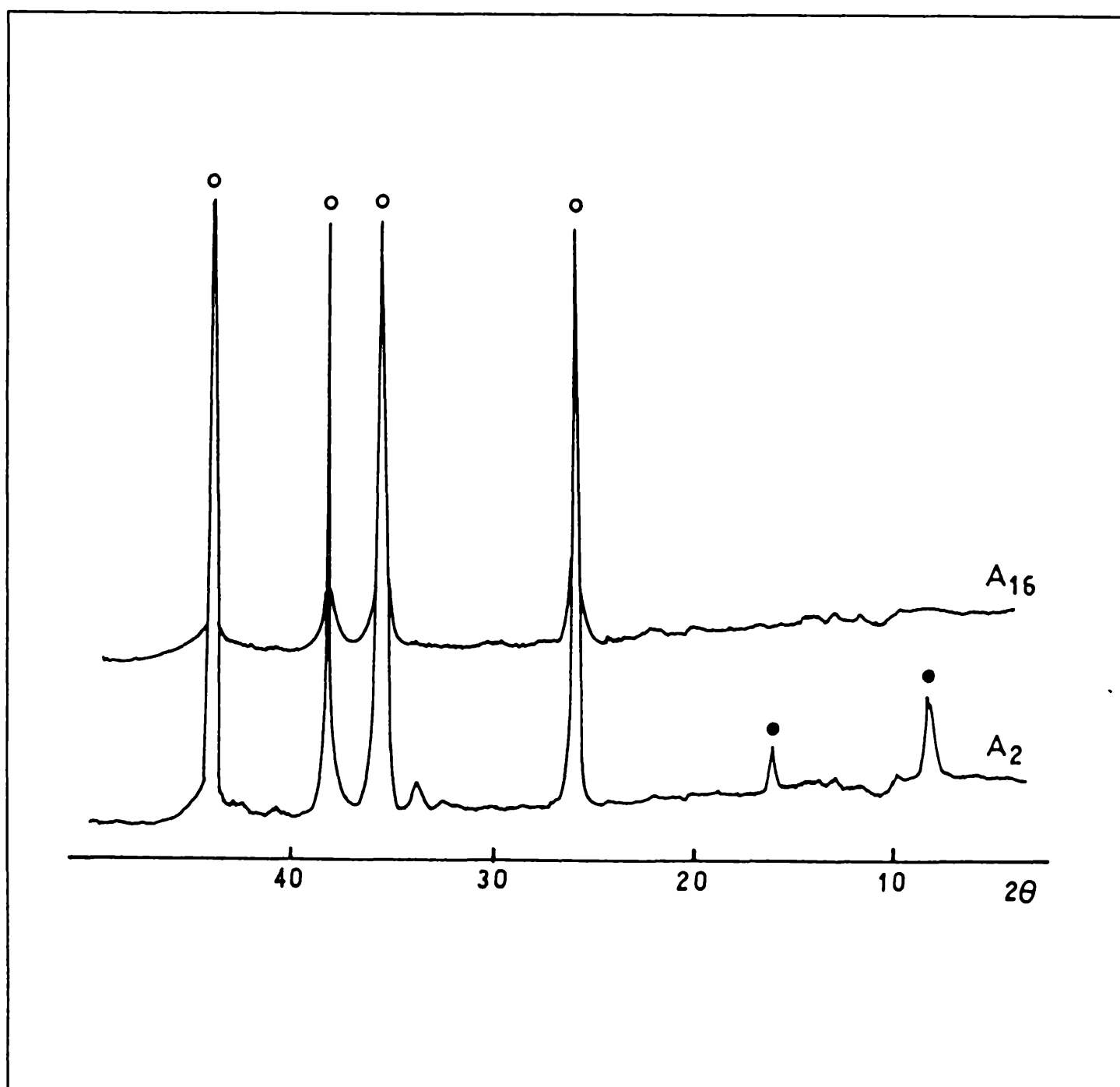


Figura IV.5. DRX de los precursores de alúmina A₂ y A_{216SG}. (•) β -NaAl₁₁O₁₇, (o) α -Al₂O₃.

En los soportes preparados utilizando como ligante gel de alúmina, los picos de difracción son similares a los de los precursores originales. Los soportes pertenecientes a la serie 2 (G₂) muestran los de la β -NaAl₁₁O₁₇ inalterables con respecto a los del precursor A₂ (figura IV.6). Para ambos soportes la fase ligante (gel de alúmina) seguramente se ha

Capítulo IV. Caracterización del soporte.

transformado en $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, dado que la calcinación fue realizada a 1573 K, no apareciendo ninguna nueva fase como consecuencia de la presencia del ligante gel de alúmina.

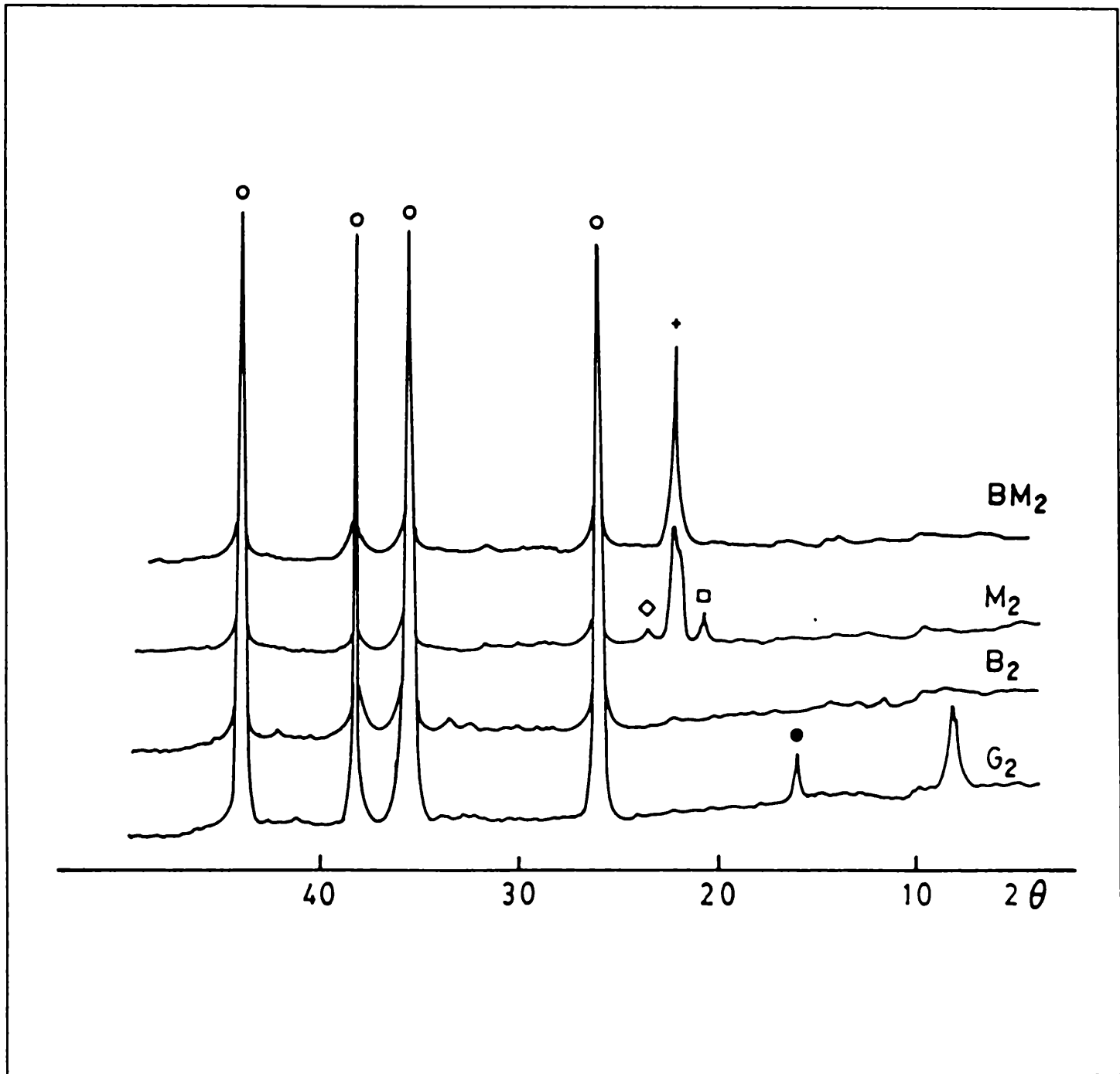


Figura IV.6. DRX de los soportes pertenecientes a la serie 2. (●) $\beta\text{-NaAl}_{11}\text{O}_{17}$, (○) $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, (◊) T- AlPO_4 , (◻) B- AlPO_4 , (+) C- AlPO_4 .

En los materiales preparados utilizando como ligante bentonita, tampoco se ha observado la aparición de nuevas estructuras cristalinas; sin embargo en este caso merece remarcarse que en los soportes de la serie 2 (B₂), los picos pertenecientes a la

Capítulo IV. Caracterización del soporte.

fase $\beta\text{-NaAl}_{11}\text{O}_{17}$ han desaparecido (figura IV.6). La bentonita contiene iones alcalinos y sílice, los que constituyen un sistema $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-Na}_2\text{O}$ que generan compuestos amorfos de bajo punto de fusión, en forma de fases vítreas ubicadas seguramente entre los granos de la alúmina. En los sistemas pertenecientes a la serie 16 (B_{16}) los diagramas de difracción no presentan ninguna diferencia con los del precursor $\text{A}_{16\text{SG}}$, observándose solo los picos correspondientes a la fase $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ (figura IV.7).

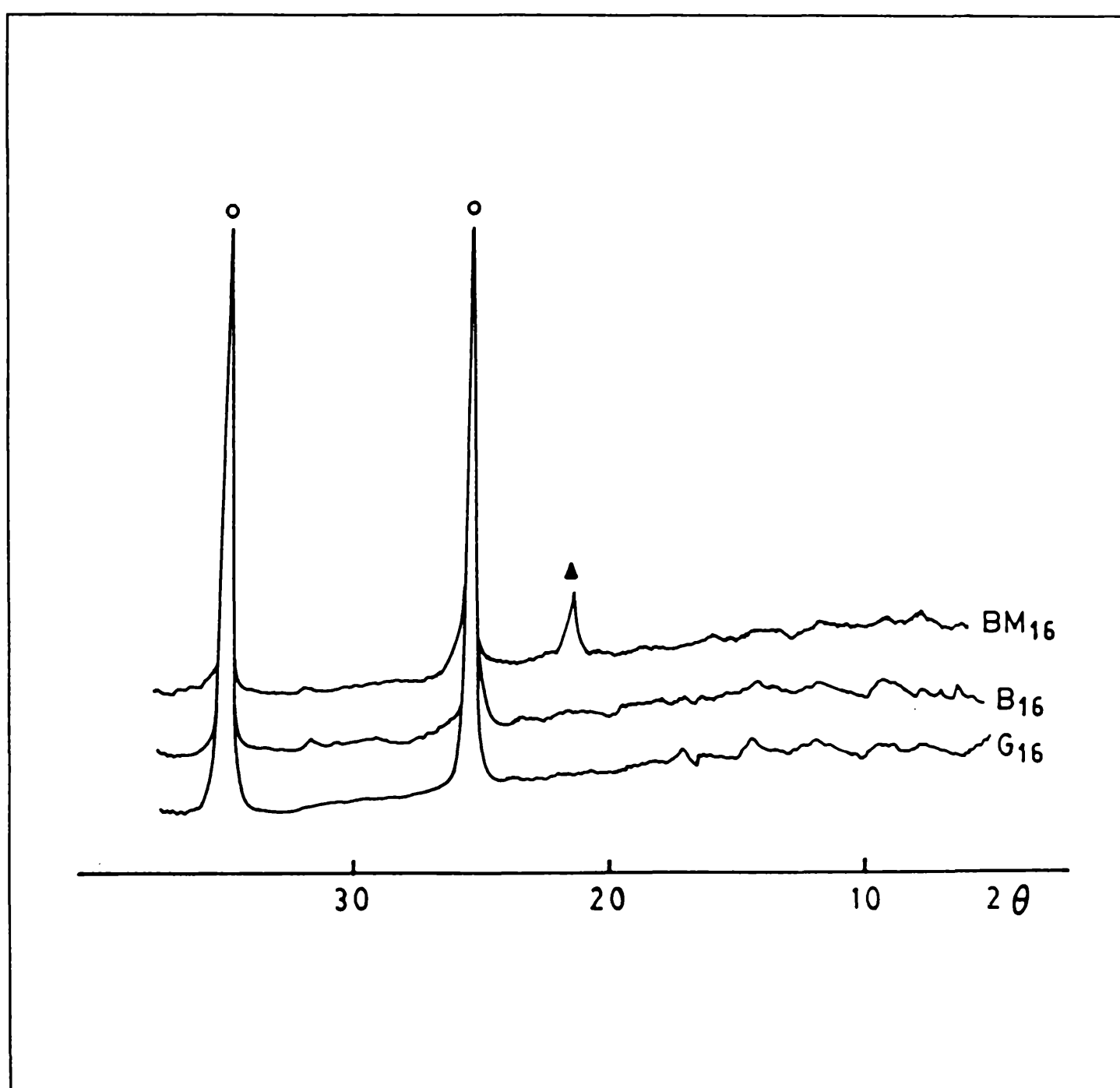


Figura IV.7. DRX de los soportes pertenecientes a la serie 16. (o) $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, (♦) C-AlPO_4 .

Capítulo IV. Caracterización del soporte.

En los materiales preparados utilizando como ligante solución de fosfato de monoaluminio (M_2), los DRX fueron similares para todas las composiciones de fosfatos estudiadas. En todos los casos aparecen fases cristalinas de las tres formas polimórficas del ortofosfato de aluminio, tal como se muestra en la figura IV.6. Estas fases son isomorfas con la sílice y por tal razón se denominan berlinita: (B- $AlPO_4$), $2\theta = 20,7^\circ$; tridimita (T- $AlPO_4$), $2\theta = 21,5$ y 23° y cristobalita (C- $AlPO_4$), $2\theta = 21,9^\circ$ [107, 108]. En los soportes pertenecientes a la serie 2 la fase β - $NaAl_{11}O_{17}$ ha desaparecido, indicando que probablemente se haya originado durante la calcinación, un fosfato de sodio no cristalino entre el $AlPO_4$ y el Na^+ de la β - $NaAl_{11}O_{17}$. A diferencia de los casos anteriores, aparecen estructuras cristalinas que están directamente relacionadas con la presencia del ligante. Esto sugiere que, además de la liga cerámica promovida naturalmente por los compuestos agregados aparece, una liga de tipo química relacionada con la presencia de fases por reacción entre el ligante y el precursor de alúmina, lo que es compatible con las hipótesis señaladas cuando se analizaron los diagramas de ATD-TG. A partir de estos resultados, resulta interesante observar qué es lo que ocurre cuando se mezclan la solución de fosfato de monoaluminio con una liga de naturaleza estrictamente cerámica, tal como es la bentonita.

En los soportes preparados utilizando como ligante bentonita-fosfato de monoaluminio, pertenecientes a la serie 2 y la serie 16 (BM_2 y BM_{16}), los resultados fueron similares independientemente de la composición de fosfato utilizada (figuras IV.6 y IV.7). Se detecta sólo la fase C- $AlPO_4$, $2\theta = 21,9^\circ$, por lo que la presencia de la bentonita parece estabilizar únicamente esta forma polimórfica del fosfato de aluminio. En los soportes BM_2 nuevamente ha desaparecido la fase β - $NaAl_{11}O_{17}$, estimándose que esto se debe a la formación de una fase vítrea, tal como se discutió previamente.

Los análisis estructurales realizados por ATD-TG y DRX fueron complementados por los de espectroscopía IR, los que si bien, en principio no debieran aportar mayor información que la ya presentada, sirven para corroborar las interpretaciones previas. En las figuras IV.8 y IV.9 se presentan diagramas IR de los soportes preparados en el laboratorio pertenecientes a ambas series.

Capítulo IV. Caracterización del soporte.

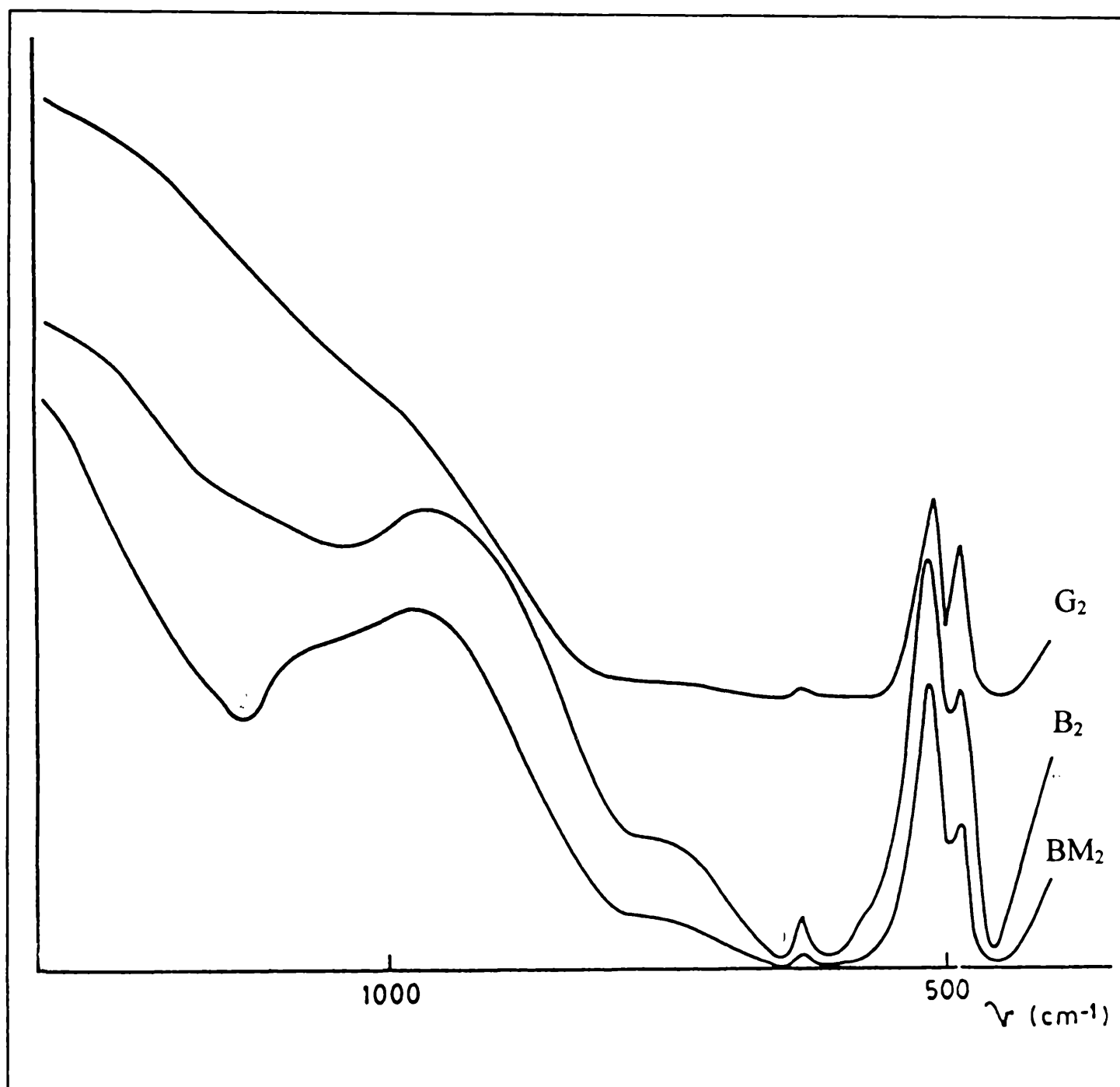


Figura IV.8. IR de los soportes pertenecientes a la serie 2.

Tanto en los precursores de alúmina como en los soportes, aparecen claramente las bandas de de transmisión correspondientes a las vibraciones de las uniones Al-O de la α -Al₂O₃ (445-777 cm⁻¹) [109]. Los soportes G₂ y G₁₆ presentan las mismas bandas que las de la alúmina precursor, lo que está de acuerdo con los resultados surgidos de las técnicas anteriormente discutidas

En los soportes B₂ además de las bandas propias de la alúmina, se observa una

Capítulo IV. Caracterización del soporte.

banda atribuida al grupo Si-O (1023 cm^{-1}), lo que se explica por la presencia de la bentonita [110-111].

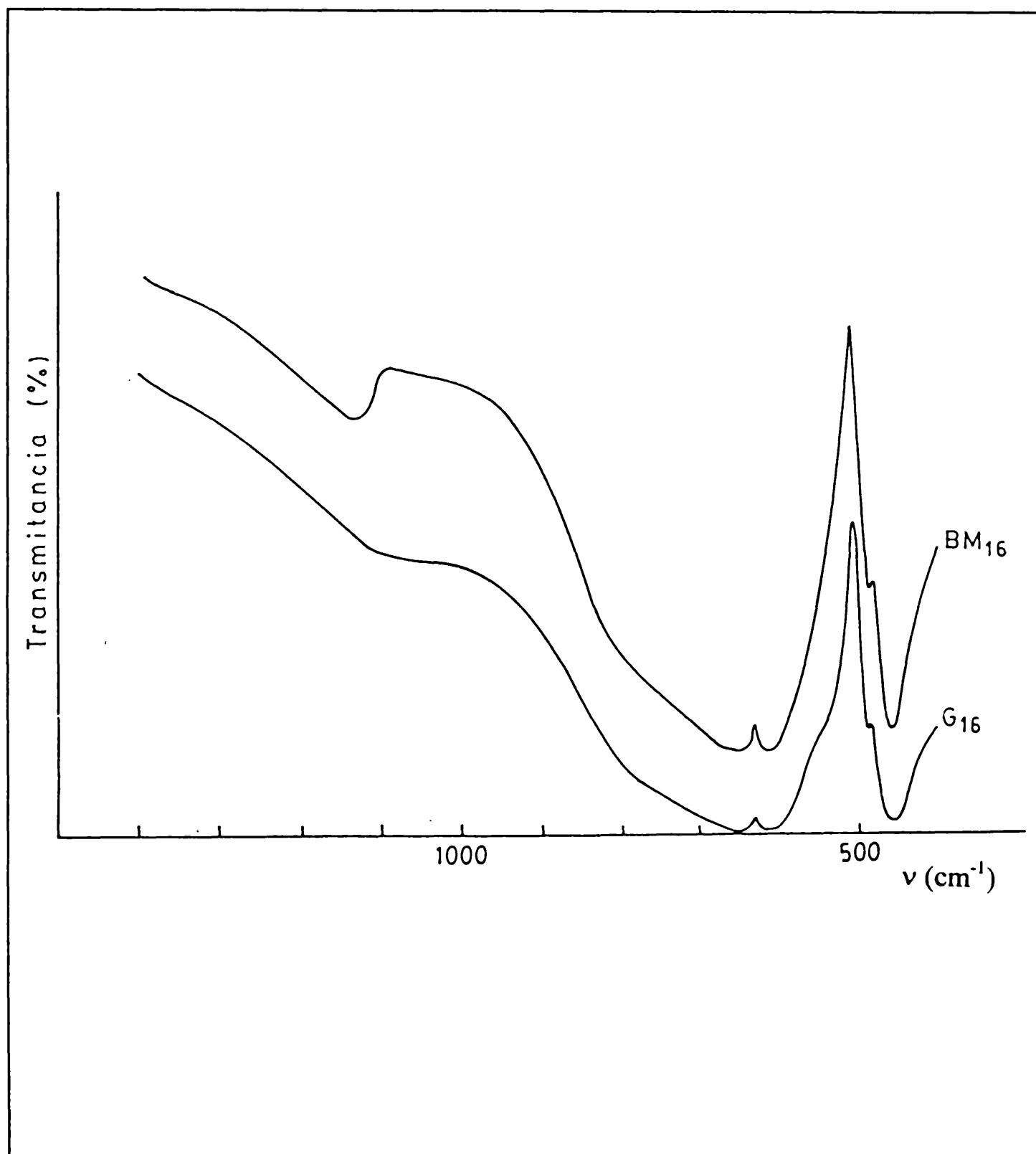


Figura IV.9. IR de los soportes pertenecientes a la serie 16.

Capítulo IV. Caracterización del soporte.

En los sistemas BM₂ y BM₁₆ se detectan las vibraciones en las bandas correspondientes a la presencia de los grupos P-O de los fosfatos, los que estarían de acuerdo con la formación de especies polimórficas del AlPO₄ (1022 y 1127 cm⁻¹) [104]; también se detectan los grupos Si-O (1025 cm⁻¹, de la bentonita).

IV.2.2. Propiedades morfológicas.

Las propiedades morfológicas de los diferentes materiales obtenidos en el laboratorio fueron observadas por microscopía electrónica SEM.

En las figura IV.10 y IV.11 se presentan las microfotografías tomadas a los precursores de alúmina calcinada.

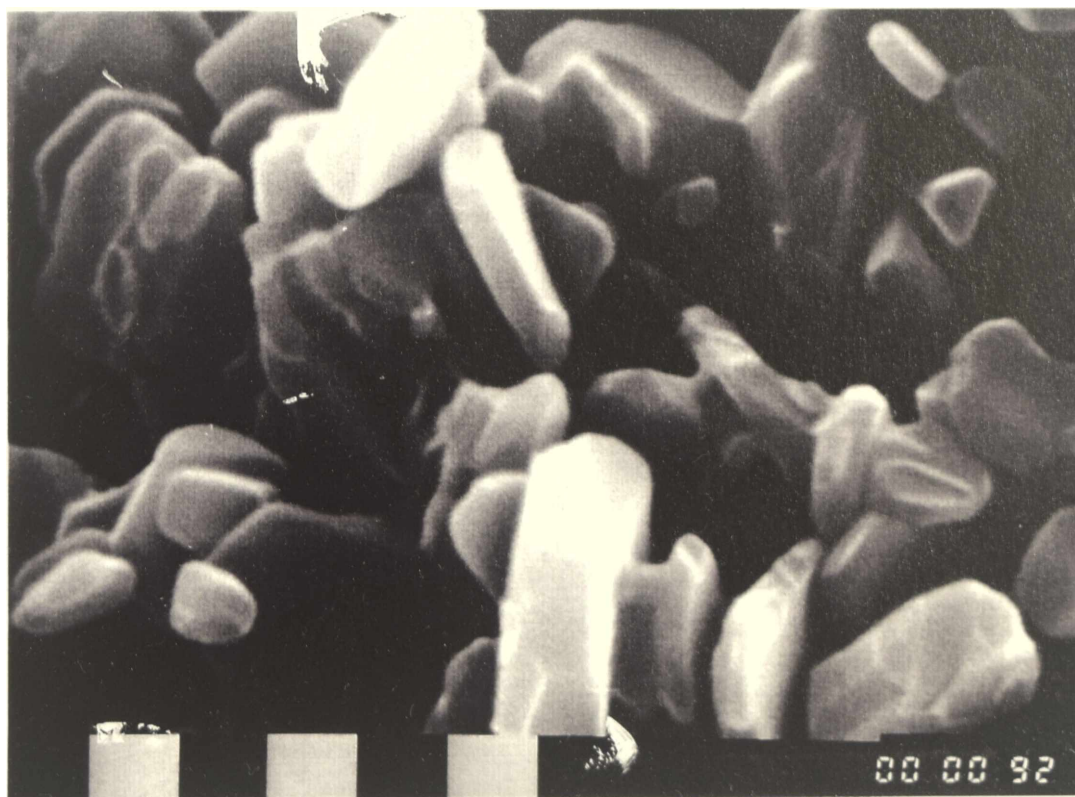


Figura IV.10. Microfotografía del precursor de alúmina A₂. (barra= 1μ)

Capítulo IV. Caracterización del soporte.

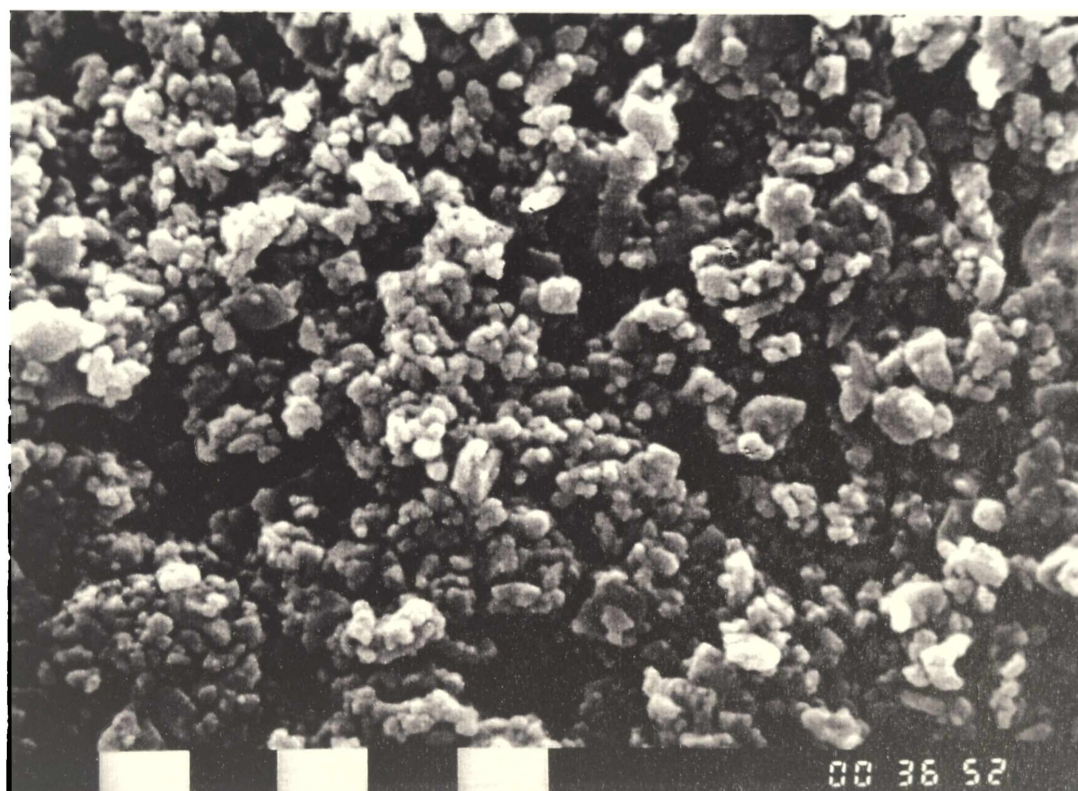


Figura IV.11. Microfotografía del precursor de alúmina A_{16} . (barra= 1μ)

Se puede ver que la alúmina A_2 está compuesta por partículas de forma tabloide, de alrededor 5μ de longitud característica. En el caso de la alúmina A_{16SG} , las partículas son regulares, de forma más bien esféricas de $0,5\mu$ de diámetro.

Las microfotografías obtenidas de los soportes preparados en el laboratorio se presentan en las figuras IV.12 a IV.18.

Capítulo IV. Caracterización del soporte.



Figura IV.12. Microfotografía del soporte G₂. (barra= 1 μ)

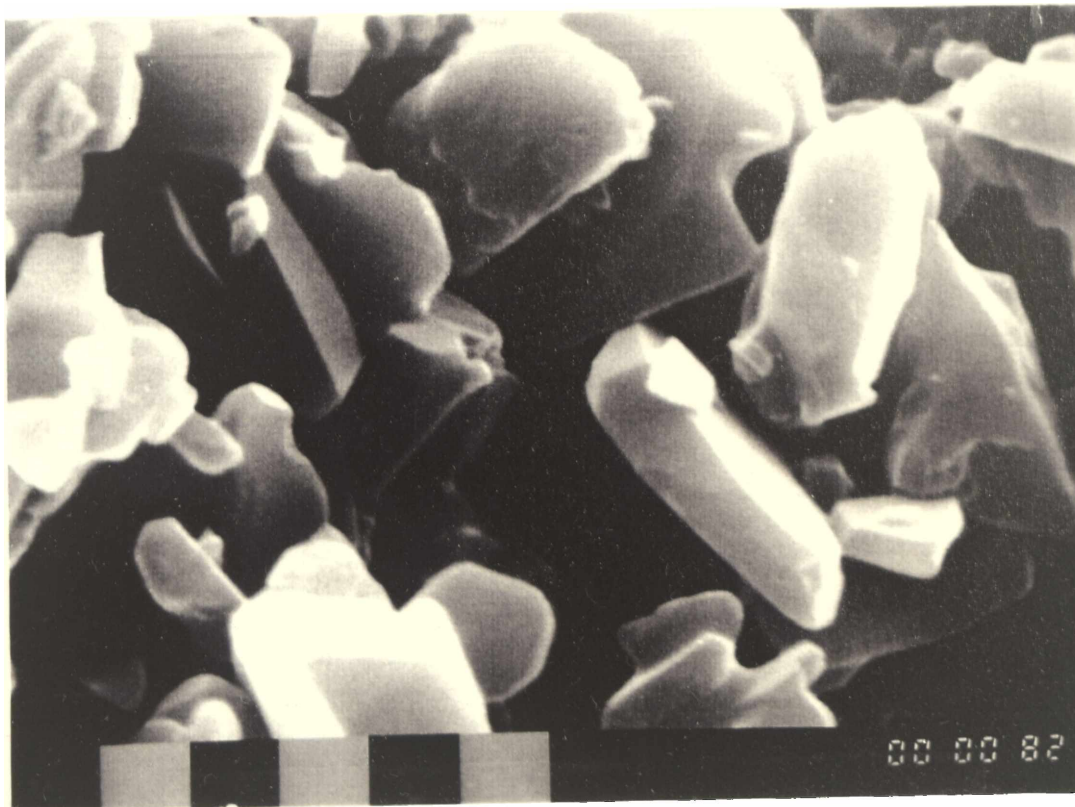


Figura IV.13. Microfotografía del soporte B₂. (barra= 1 μ)

Capítulo IV. Caracterización del soporte.

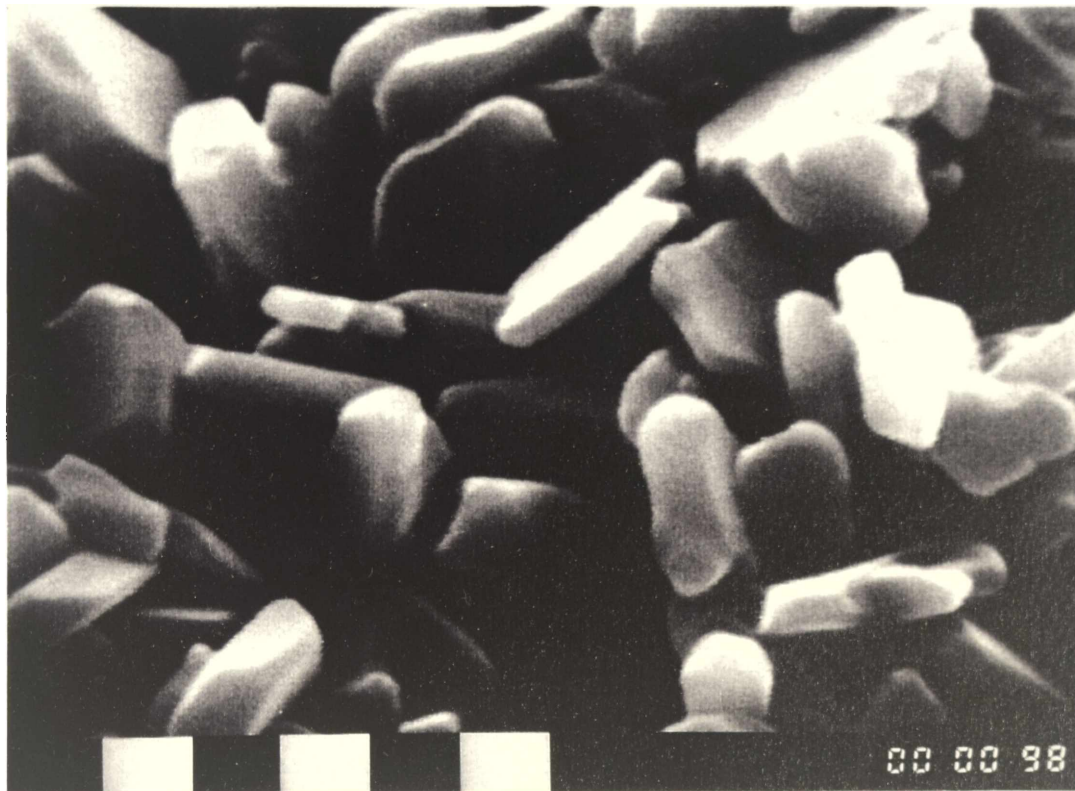


Figura IV.14. Microfotografía del soporte M₂. (barra= 1 μ)

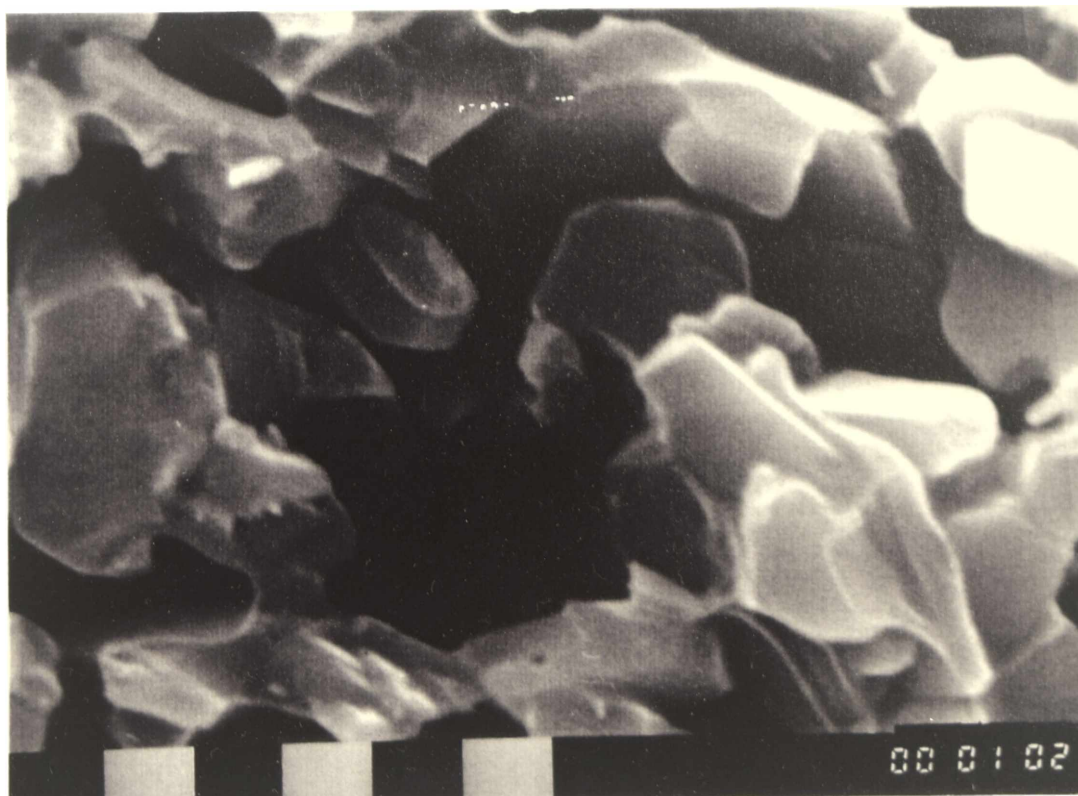


Figura IV.15. Microfotografía del soporte BM₂. (barra= 1 μ)

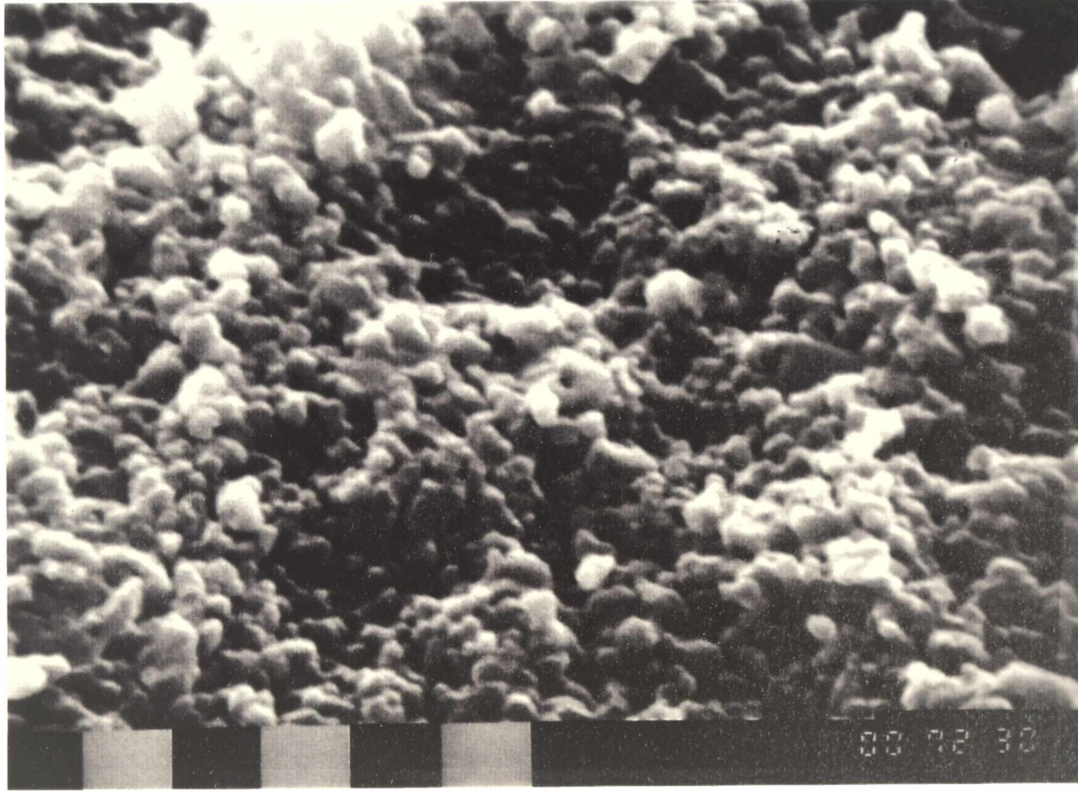


Figura IV.16. Microfotografía del soporte G₁₆. (barra= 1 μ)



Figura IV.17. Microfotografía del soporte B₁₆. (barra= 1 μ)

Capítulo IV. Caracterización del soporte.

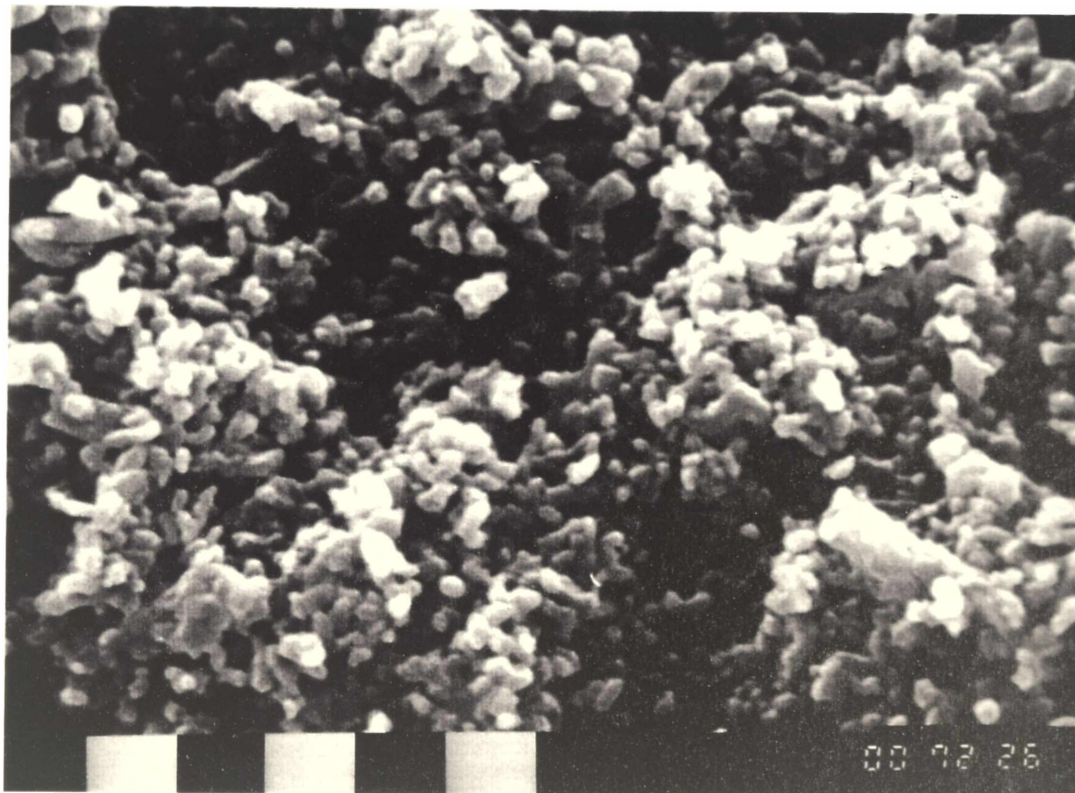


Figura IV.18. Microfotografía del soporte BM₁₆. (barra= 1 μ)

En el caso de los sistemas provenientes del precursor A₂ (figuras IV.12-IV.15) no se observan visibles diferencias con la morfología del precursor propiamente dicho. A pesar de la muy alta temperatura a la que son tratados estos materiales durante la calcinación, la morfología global del soporte resulta similar para todos ellos, independientemente del tipo de ligante utilizado para su conformación.

Para los materiales provenientes de la alúmina A_{16SG} (figuras IV.16-IV.18), la situación es bastante diferente que para los de la serie 2, resultando las partículas elementales del soporte mayores en su longitud característica que las del precursor. Este crecimiento debe atribuirse sin dudas al fenómeno de sinterizado puesto de manifiesto durante el proceso de calcinación a 1573 K, el que se evidencia a través de la formación de cuellos entre las partículas. Tal como fue presentado y descrito en el capítulo II (figura II.4), este crecimiento de partículas sigue un complejo mecanismo acoplado, dado por la acción conjunta de diferentes procesos. Con respecto a la influencia del tipo de ligante, las

Capítulo IV. Caracterización del soporte.

observaciones son coincidentes con las del otro precursor; el ligante no influye sobre la morfología de los soportes preparados.

IV.2.3. Propiedades texturales.

Las propiedades texturales de los soportes, superficie específica (S_g), distribución de tamaño de poros y volumen poral (V_p), tienen influencia determinante sobre la performance final del catalizador, dado que afectan directamente la cantidad total de fase activa que se deposita y sobre la actividad global del catalizador al modificar el factor de efectividad. Estas propiedades son determinadas a partir de la porosimetría de Hg y la adsorción de nitrógeno (BET).

A través de los ensayos de porosimetría por intrusión de Hg se determinó V_p , distribución y radio medio de poros. En la figura IV.19 se presentan las curvas acumulativas de volumen para los soportes preparados a partir del precursor A_2 .

Se puede observar que, aunque los materiales preparados con gel de alúmina presentan un V_p algo mayor, en general puede decirse que las propiedades texturales son similares, independientemente del ligante utilizado. Los valores de V_p son del orden de $0,15-0,20 \text{ cm}^3\text{g}^{-1}$, tal como se puede esperar para este tipo de materiales (tabla IV.1).

La derivada del volumen acumulativo respecto del radio de poro (r_p) permite conocer la naturaleza monomodal o multimodal de la distribución de tamaños de poros y estimar el valor medio del radio de poros (r_p^M). En la figura IV.20 se muestra esta forma de representación en escala logarítmica para la serie 2 de soportes, observándose que la distribución es unimodal en todos los casos, con radios de poros entre 100 y 1000 nm, con un valor de r_p^M entre 400 y 700 nm.

Por medio del método BET se determinaron los valores de superficie específica, los que para superficies del orden de $1 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ están sujetos a desviaciones importantes, razón por la que deben considerarse como semicuantitativos. Para los sistemas de la serie 2, estos valores se presentan en la tabla IV.1, observándose que son del mismo orden al obtenido para el precursor A_2 ($1,3 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$), lo que está de acuerdo con las microfotografías SEM, donde los soportes y el precursor muestran morfología similar. A partir de los

Capítulo IV. Caracterización del soporte.

valores de V_p y S_g es posible estimar un valor de r_p^M teórico sobre la base de poros cilíndricos y uniformes ($r_p^M = 2 V_p/S_g$); en la misma tabla IV.1 se constata que estos valores son coherentes con los que surgen de la figura IV.14 ($r_p^M_{exp}$).

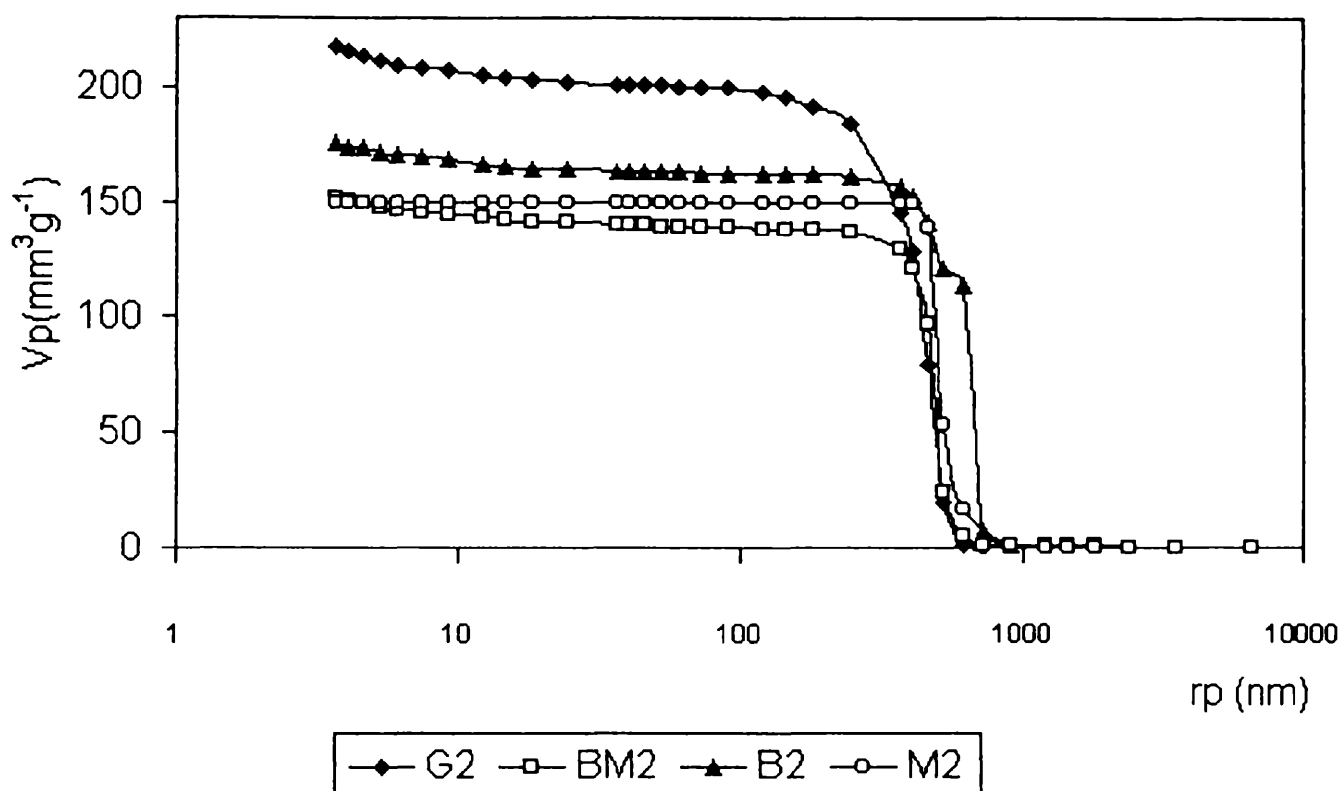


Figura IV.19. Curvas acumulativas de volumen poral de los soportes pertenecientes a la serie 2.

soporte	S_g ($m^2 g^{-1}$)	V_p ($cm^3 g^{-1}$)	$r_p^M_{exp}$ (nm)	$r_p^M_t$ (nm)
G ₂	1	0,21	450	440
B ₂	0,8	0,21	700	550
M ₂ -3	0,8	0,15	450	380
M ₂ -5	0,5	0,18	450	700
M ₂ -7	0,7	0,18	600	500
BM ₂ -3	0,5	0,15	450	610
BM ₂ -7	0,5	0,15	450	600

Tabla IV.1. Propiedades texturales de los soportes pertenecientes a la serie 2.

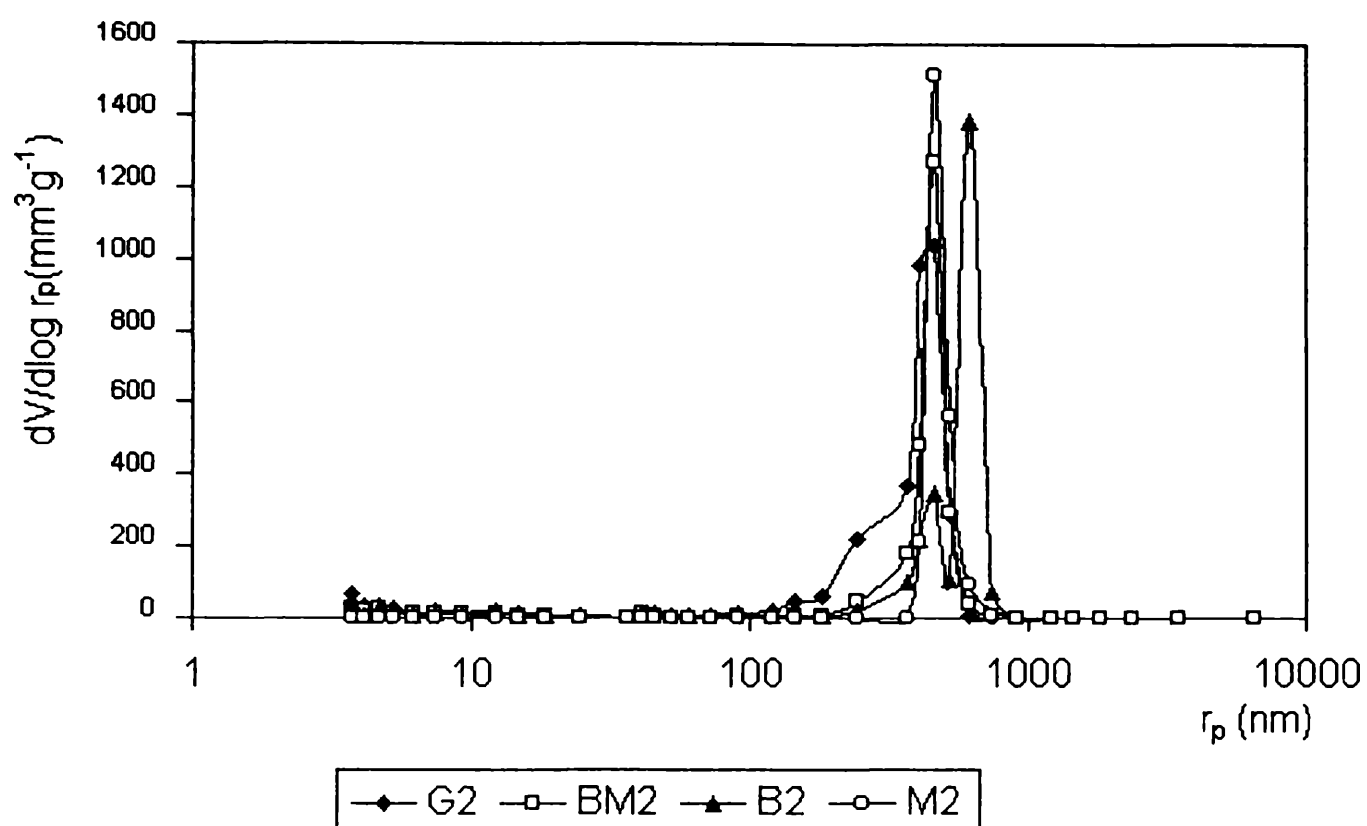


Figura IV.20. Curvas de distribución de tamaño de poros de los soportes pertenecientes a la serie 2.

Para los soportes preparados utilizando el precursor A_{16SG} las curvas acumulativas de volumen de poros y de distribución de tamaño de poros se presentan en las figuras IV.21 y IV.22.

Los valores de V_p se encuentran alrededor de $0,12-0,2 \text{ cm}^3\text{g}^{-1}$ (tabla IV.2), los que no difieren a los obtenidos para los soportes preparados con el precursor A_2 . De las gráficas logarítmicas de volumen en función del radio de poros, se puede ver que todos los soportes presentan distribuciones unimodales similares, independientemente del ligante utilizado, siendo el radio promedio de aproximadamente 50 nm.

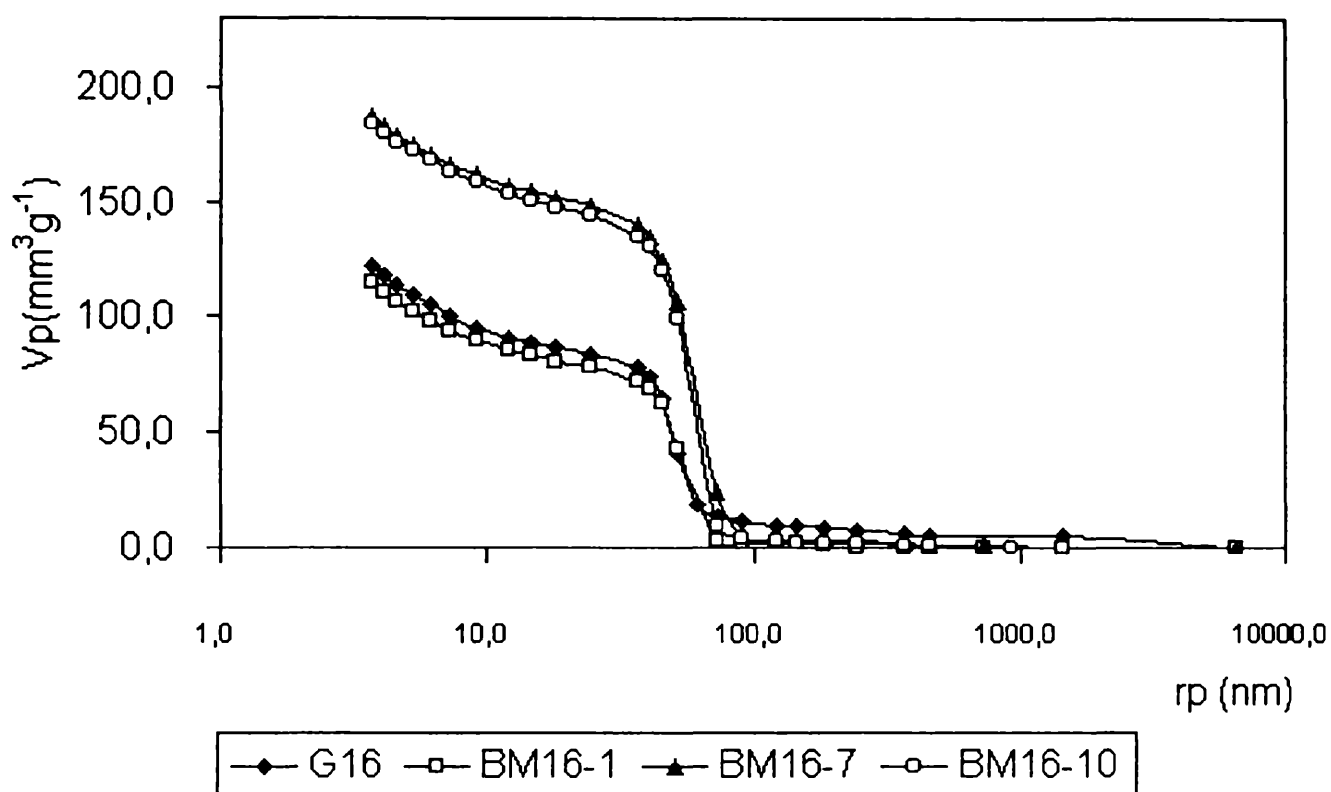


Figura IV.21. Curvas acumulativas de volumen poral de los soportes pertenecientes a la serie 16.

En la tabla IV.2 se muestran los valores de superficie específica obtenidos por BET para los soportes pertenecientes a la serie 16. Estos resultados muestran que los valores de S_g para todos los soportes se encuentran alrededor de $3,5 \text{ m}^2 \text{g}^{-1}$. Comparándolos con el dado para el precursor A_{16SG} ($S_g \sim 9 \text{ m}^2 \text{g}^{-1}$), se verifica un descenso en la superficie específica alcanzada en estos soportes, lo que confirma las observaciones hechas por SEM, sobre la existencia de un proceso de sinterizado entre las partículas de alúmina.

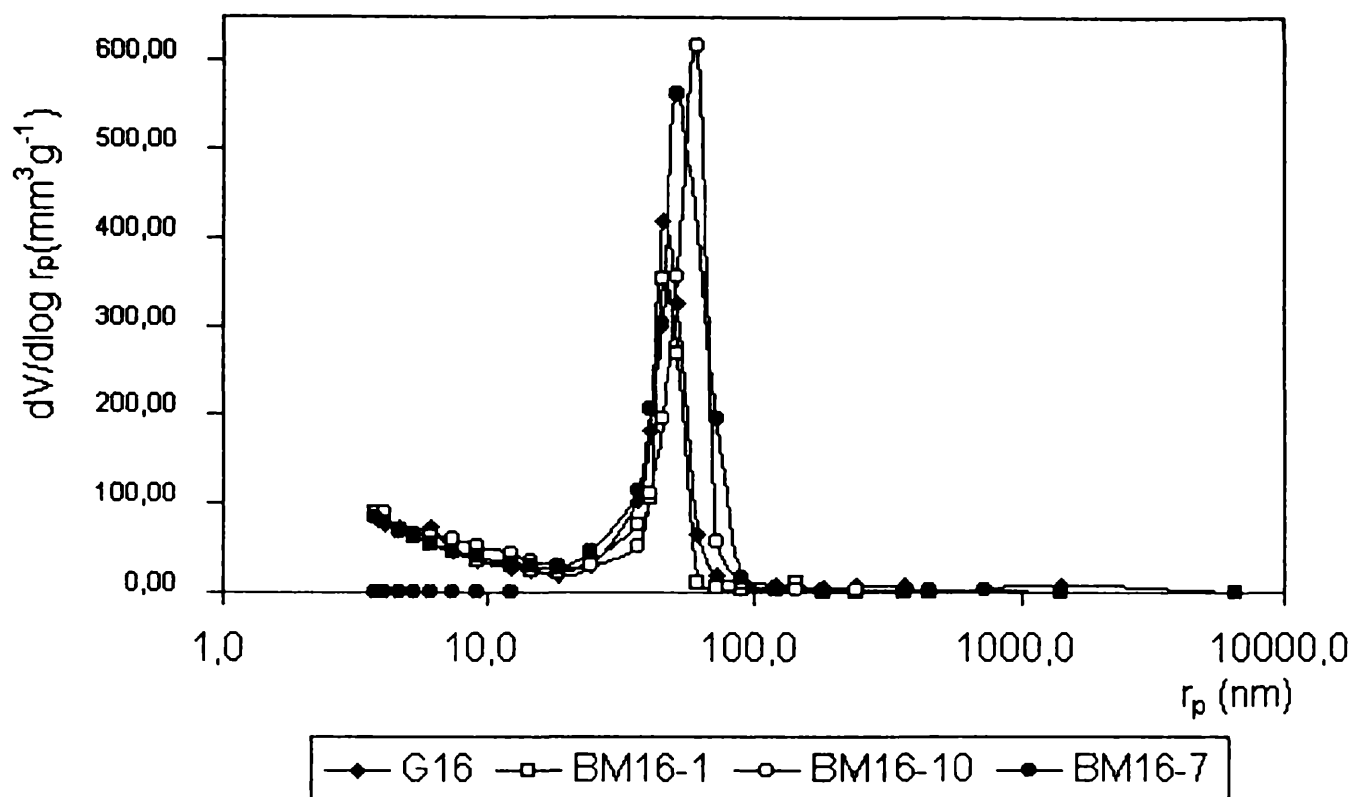


Figura IV.22. Curvas de distribución de tamaño de poros de los soportes pertenecientes a la serie 16.

muestra	Sg (m ² g ⁻¹)	Vp (cm ³ g ⁻¹)	r _p ^M _{exp} (nm)	r _p ^M _t (nm)
G ₁₆	3,3	0,12	46	73
BM ₁₆ -1	3,6	0,12	46	67
BM ₁₆ -2	3,6	0,18	60	90
BM ₁₆ -3	3,6	0,20	70	110
BM ₁₆ -7	3,3	0,19	50	110
BM ₁₆ -10	3,5	0,18	50	100

Tabla IV.2. Propiedades texturales de los soportes pertenecientes a la serie 16.

Capítulo IV. Caracterización del soporte.

IV.2.4. Propiedades mecánicas.

Las propiedades mecánicas de los soportes de las series 2 y 16 fueron evaluadas tomando como base ensayos de resistencia a la compresión realizados con un tensiómetro T-22. Los resultados que surgen de dichos ensayos aparecen en las tablas IV.3 y IV.4.

resistencia	soportes serie 2						
mecánica	G ₂	B ₂	M ₂₋₃	M ₂₋₅	M ₂₋₇	BM ₂₋₃	BM ₂₋₇
R (kgcm ⁻²)	48	70	70	84	140	514	537

Tabla IV.3. Resistencia mecánica de los soportes pertenecientes a la serie 2.

resistencia	soportes serie 16						
mecánica	G ₁₆	BM ₁₆₋₁	BM ₁₆₋₂	BM ₁₆₋₃	BM ₁₆₋₇	BM ₁₆₋₁₀	H ₁₆
R (kgcm ⁻²)	490	434	450	430	412	480	406

Tabla IV.4. Resistencia mecánica de los soportes pertenecientes a la serie 16.

De este conjunto de resultados se observa una importante influencia del tipo de ligante utilizado en la preparación sobre las propiedades mecánicas, para los soportes pertenecientes a la serie 2. Cuando se utiliza como base conformante solución de fosfato de monoaluminio (M₂), la resistencia mecánica es más elevada que para el caso del gel de alúmina o bentonita (G₂ y B₂), valores que son crecientes con el incremento del contenido

Capítulo IV. Caracterización del soporte.

en fósforo. Los soportes G₂ y B₂ presentan valores de resistencia mecánica a la compresión menores a 100 kgcm⁻². En base a trabajos y cálculos previos realizados sobre soportes comerciales, valores de alrededor de 400-500 kgcm⁻² estarían dentro de lo aceptable. Los soportes obtenidos utilizando como ligantes mezcla de bentonita y solución de fosfato de monoaluminio (BM₂), manifiestan una resistencia mecánica marcadamente superior, superando el valor de 500 kgcm⁻².

Para los soportes pertenecientes a la serie 16 los valores de resistencia a la compresión se encuentran todos dentro del mismo orden (400-500 kgcm⁻²). En estas muestras, el tipo de ligante utilizado no produce modificaciones apreciables en las propiedades mecánicas del soporte, siendo aceptables los valores alcanzados. En este caso particular, los soportes se han preparado a partir de un precursor de alúmina de partículas más pequeñas y probablemente menos estabilizadas que las del A₂, por lo que en las condiciones de calcinación realizadas, el mecanismo de sinterizado puesto en evidencia previamente por BET y SEM, juega seguramente un papel fundamental. Se hizo un ensayo final, preparando un soporte donde el precursor A_{16SG} es conformado solamente con agua para el moldeo de la pasta y luego calcinado (soporte denominado H₁₆). Este sistema (H₁₆) presentó valores de resistencia mecánica sólo algo inferior a los otros soportes (406 kgcm⁻²).

IV.3. Discusión de los resultados.

De los resultados anteriormente presentados, se puede decir que cada soporte preparado mantiene estructuralmente como base la fase α -Al₂O₃ del precursor, a la que se le pueden agregar fases aportadas por cada ligante. Esto lleva a la formación de un determinado tipo de liga, entre los granos de los precursores de la alúmina, al final de los tratamientos térmicos efectuados.

En los soportes preparados utilizando como ligante gel de alúmina y bentonita (G₂ y B₂), aparecen las transformaciones propias de cada ligante durante la etapa de calcinación del soporte en aire a 1573 K. Sin embargo, los diagramas DRX no muestran la aparición de nuevas fases cristalinas en el sistema final. En el caso de los soportes

Capítulo IV. Caracterización del soporte.

preparados usando bentonita como ligante (B_2), se observa la desaparición de la fase β - $NaAl_{11}O_{17}$, lo que se explica por la formación de fases vítreas entre los iones alcalinos, la alúmina y la sílice. Estos ligantes desarrollan ligas de naturaleza exclusivamente cerámica que, para los de la serie 2, conducen a materiales con propiedades mecánicas que están por debajo de los requerimientos planteados en este trabajo.

Los sistemas M_2 y BM_2 , muestran diagramas ATD-TG directamente vinculados a la presencia de estos ligantes, a lo que deben agregarse transformaciones exotérmicas en las zonas de temperaturas próximas a 1000 K, las que se asignan al desarrollo de fosfatos de aluminio. Estas fases harían de puente de unión para los granos del precursor de alúmina (liga química), lo que explicaría la mayor resistencia mecánica determinada en los sistemas M_2 con respecto a G_2 y B_2 . Para el caso particular en que el ligante es preparado mezclando bentonita con solución de fosfato de monoaluminio (BM_2), se pone en evidencia una complementación entre liga cerámica y química, que conduce a valores excepcionales de resistencia mecánica para estos materiales, al contar con la presencia del fosfato (liga del tipo química, detectada a través alguna de las formas polimórficas del $AlPO_4$) y de la bentonita (liga cerámica).

Cuando los soportes son preparados utilizando el precursor A_{16SG} , las diferentes estructuras observadas por DRX, ATD-TG e IR son las mismas que para la serie 2; sin embargo, las propiedades morfológicas y texturales (Sg) sufren alteraciones por la calcinación. Esto puede ser interpretado a la luz de un proceso de sinterizado en los soportes de la serie 16, que se pone claramente de manifiesto por SEM y por la disminución de Sg.

El fenómeno de sinterizado desarrollado al usar el precursor de tamaño más pequeño ($0,5 \mu$ contra 5μ , para la serie 16 y 2, respectivamente) controlaría el proceso de unión entre los granos de la alúmina que conduce a la pastilla de soporte final. Las partículas de alúmina para la serie 16 no se encuentran completamente estabilizadas, por lo tanto al sinterizar generan mayores puntos de unión. Esto explica la muy elevada resistencia mecánica que presentan estos sistemas, independientemente del tipo de ligante que se utilice.

Estas hipótesis fueron confirmadas por el estudio realizado sobre la serie 16, donde el sistema moldeado a partir de la calcinación de A_{16SG} mezclada con agua, alcanza

Capítulo IV. Caracterización del soporte.

valores de resistencia mecánica cercanos al 80% del valor obtenido con los diferentes ligantes (406 kgcm^{-2}). En alúminas de tamaño de partícula pequeño (en este caso específico $0,5 \mu$), la conformación del soporte no necesita de ligantes especiales, aunque resulta obvio que se pierde un importante porcentaje de Sg.

Concerniente a las propiedades texturales, para ambos casos se observó que no varían con el ligante utilizado, pero sí con respecto al precursor. Los materiales de la serie 2 no presentan cambios en el tamaño de las partículas (SEM), lo que se verifica por una relativa constancia en los valores de Sg (alrededor de $1 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$). Aunque debe recordarse que éstas son determinaciones sujetas a importantes desviaciones; puede decirse que este tipo de alúmina calcinada está térmicamente estabilizada para estas exigencias. La distribución de tamaños de poros es unimodal e independiente del ligante, estando en este caso centrada entre 400 y 700 nm.

Los materiales de la serie 16 muestran un incremento en el tamaño de las partículas con respecto al precursor original (SEM), junto a una disminución apreciable de la Sg (relación en el orden de 10 a 3), compatible con el proceso de sinterizado mencionado. La distribución de tamaños de poros es también unimodal e independiente del ligante, estando centrada alrededor de 40-70 nm, bastante menor que para la serie 2, lo que significa que, como era esperable, el tamaño de partículas del precursor controla el diámetro de poros.

En base a estos resultados las conclusiones más importantes que surgen, se resumen a continuación:

-Es posible obtener soportes a base de $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, a partir de precursores disponibles comercialmente a bajo costo (del tipo A₂), por medio de procesos simples que pueden analizarse y comprenderse con técnicas disponibles en laboratorios de catálisis y cerámica.

-Cuando se parte de precursores de alúmina de tamaño de partículas pequeños (A_{16SG}), la conformación es controlada por el sinterizado, lo que permite alcanzar valores aceptables de resistencia mecánica. Si en cambio, se parte de precursores de mayor tamaño es necesario agregar un ligante específico. En este estudio se encontró que la utilización conjunta de ligantes conducentes a ligas química y cerámica presentan

Capítulo IV. Caracterización del soporte.

excelentes resultados sobre las propiedades mecánicas. Ligantes del tipo fosfato, si bien son de uso conocido en materiales cerámicos, representan una novedad en catálisis.

-La utilización de precursores del tipo A_2 para soportes de las características de los aquí estudiados, presenta ventajas de estabilidad sobre los del tipo A_{16SG} . Además, si bien es necesario agregar un ligante, el costo de este tipo de alúminas es sustancialmente menor.

-A la luz de estos resultados una línea de investigación sobre soportes preparados mayoritariamente con precursores A_2 , mezclados con un cierto porcentaje de A_{16SG} , aparece como muy interesante.

-La distribución de tamaño de poros está controlada por el tamaño de partículas originales.

Capítulo V

Capítulo V. Caracterización del catalizador.

V.1. Introducción.

Este capítulo está dedicado a la discusión de los resultados concernientes a la preparación y caracterización de los catalizadores soportados sobre los materiales, cuyo estudio fue presentado en el Capítulo IV. Con respecto a los soportes preparados, el énfasis se puso sobre los sistemas obtenidos a partir del precursor de alúmina calcinada A_2 . Con referencia al tipo de ligantes, los estudios catalíticos realizados estuvieron direccionados a los sólidos que usan gel de alúmina (G) y bentonita-solución de fosfato de monoaluminio (BM).

Si bien los soportes del tipo G no presentan niveles aceptables de resistencia mecánica para el precursor A_2 , estos sistemas se eligieron porque no introducen elementos extraños. Esta propiedad podría ser mejorada modificando la temperatura de calcinación y contenido de material ligante. Por otra parte, en el caso de los preparados con el precursor A_{16SG} , las propiedades mecánicas resultaron ser muy buenas. El interés en el estudio de sistemas catalíticos sobre soportes BM, está basado en las excelentes propiedades mecánicas alcanzadas y en la novedad de la presencia de este tipo de liga en catalizadores metálicos soportados.

En la etapa final de este trabajo se realizó una serie de estudios, explorando una nueva línea de trabajo, consistente en modificar el soporte por agregado de una capa de óxido de aluminio. Es pertinente señalar que la caracterización realizada, sobre catalizadores que utilizan soportes modificados, es de menor profundidad que la llevada a cabo para los otros sistemas.

Tal como se mencionó en capítulos previos, el objetivo de este trabajo es el estudio de catalizadores metálicos soportados posibles de ser aplicados industrialmente. Sin embargo, resulta de interés el estudio básico de los mecanismos ligados a la formación de las fases sólidas conteniendo Ni y Al, las que están involucradas en los procesos de impregnación utilizados. Por ello, una parte de este capítulo está dedicada a la formación de fases sólidas (catalizadores másicos) por evaporación y coprecipitación a partir de soluciones de los precursores de níquel y aluminio. Cabe mencionar que estos sistemas másicos son aún utilizados en algunos procesos industriales, dado que fueron

Capítulo V. Caracterización del catalizador.

los catalizadores comerciales más difundidos hasta hace una década.

V.2. Caracterización de los catalizadores másicos.

El estudio de sistemas catalíticos másicos se realizó con el fin de obtener información básica, sobre las fases que surgen durante la impregnación y posterior activación de los precursores metálicos, de manera que apoyen el desarrollo de los sistemas soportados.

Siguiendo la descripción hecha en el capítulo III, referida a las técnicas de preparación y nomenclatura, los sistemas másicos se denominan NiEV y NiAlEV, para los materiales preparados por evaporación y descomposición del nitrato de níquel y nitratos de níquel y aluminio, respectivamente; NiCOPU y NiAlCOPU, para los obtenidos por precipitación y precipitación simultánea (coprecipitación) vía alcalinización con urea de los nitratos de níquel y níquel más aluminio, respectivamente; NiCOPN y NiAlCOPN, para los sistemas obtenidos por alcalinización con solución amoniacal en lugar de urea.

La técnica de DRX se utilizó para determinar las fases precursoras metálicas desarrolladas en los catalizadores frescos y calcinados a 723 K, 873 K y 1173 K. La evolución de los sistemas másicos durante la calcinación en atmósfera de aire, desde temperatura ambiente hasta 1173 K, así como su posterior activación en atmósfera de hidrógeno, fueron seguidas por ATD y TG.

En la tabla V.1 se presentan las composiciones en Ni de los catalizadores másicos, determinadas por absorción atómica.

Sistema	NiAlEV	NiAlCOPU	NiAlCOPU*	NiAlCOPN	NiAlCOPN*
%Ni	58,6	50,1	28,4	51,4	29,1

Tabla V.1. Composición en Ni de los catalizadores másicos, relación (Al/Ni)^{at}= 0,5; salvo *= 2.

Capítulo V. Caracterización del catalizador.

V.2.1. Sólidos de Ni, Al y Ni-Al obtenidos por la técnica de evaporación-descomposición de nitratos.

En la figura V.1 se presentan los diagramas DRX de los sistemas preparados por evaporación-descomposición a partir de los nitratos de Ni y Al con una relación $(Al/Ni)^{at}=0,5$.

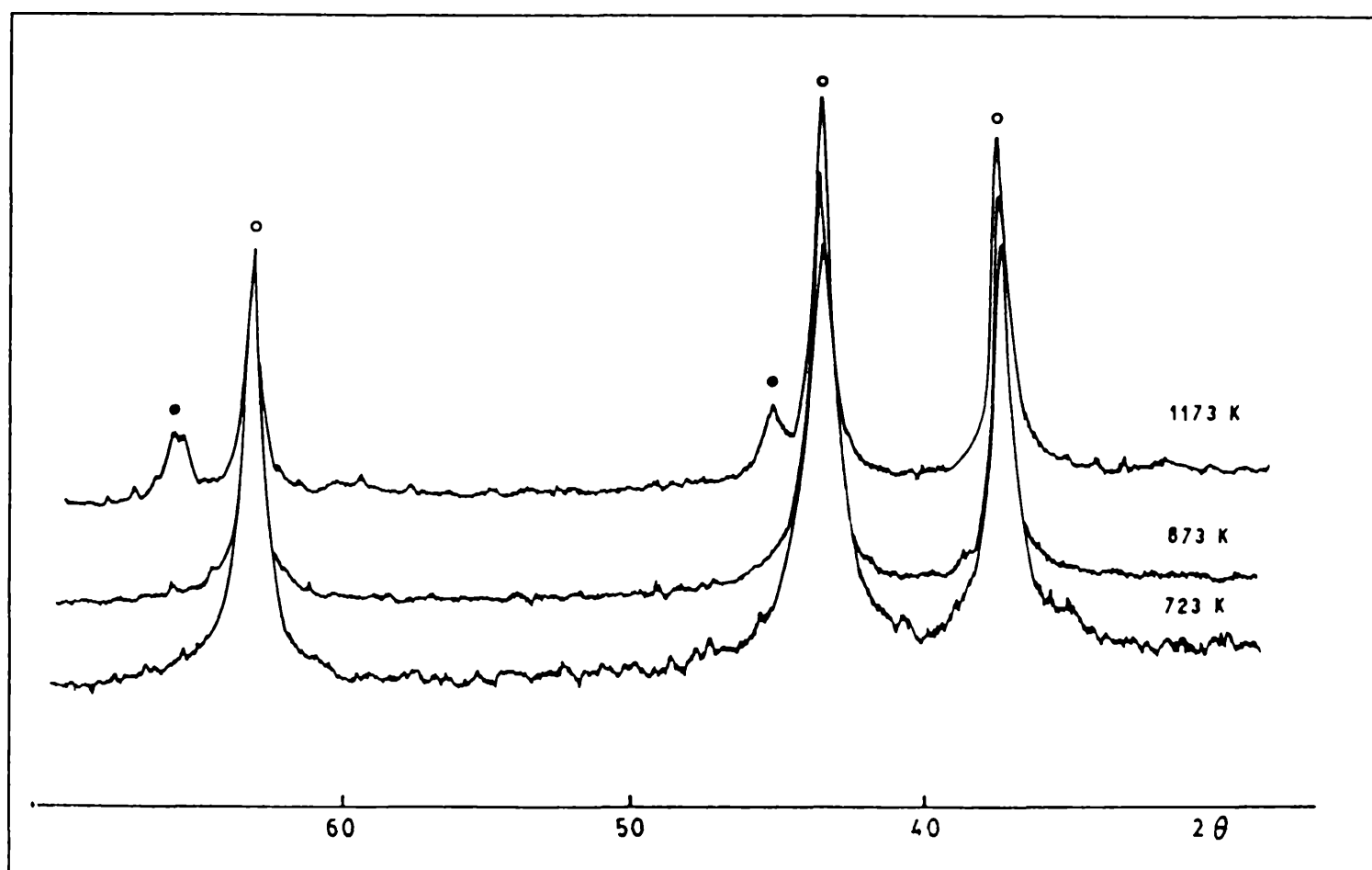


Figura V.1. Diagramas DRX de los sólidos a base de Ni y Al vía evaporación y descomposición (NiAlEV), para las diferentes temperaturas de calcinación. (\circ) NiO, (\bullet) NiAl₂O₄.

Luego de la calcinación a 723 K se forma NiO (picos bien definidos a $2\theta=37,4^\circ; 43,4^\circ; 62,9^\circ$). Con el aumento de la temperatura de calcinación a 873 K, los picos correspondientes al NiO se encuentran levemente desplazados a mayores espaciados, los que corresponde a la formación de óxidos del tipo mixtos, precursores de la espinela aluminato de níquel (NiAl₂O₄). A 1173 K la fase NiAl₂O₄ aparece claramente en los

Capítulo V. Caracterización del catalizador.

difractogramas ($2\theta = 45^\circ; 65,4^\circ$) junto al NiO. Es importante notar que para la relación $(Al/Ni)^{at} = 0,5$; el Al está en defecto con respecto a la cantidad estequiométrica necesaria para desarrollar completamente la fase espinela, por lo que estos resultados indicarían que la mayor parte del Al se encuentra ligado al Ni formando la espinela, mientras que el exceso de Ni permanece como óxido.

El análisis por ATD de la calcinación en aire de la sal de Ni se muestra en la figura V.2.

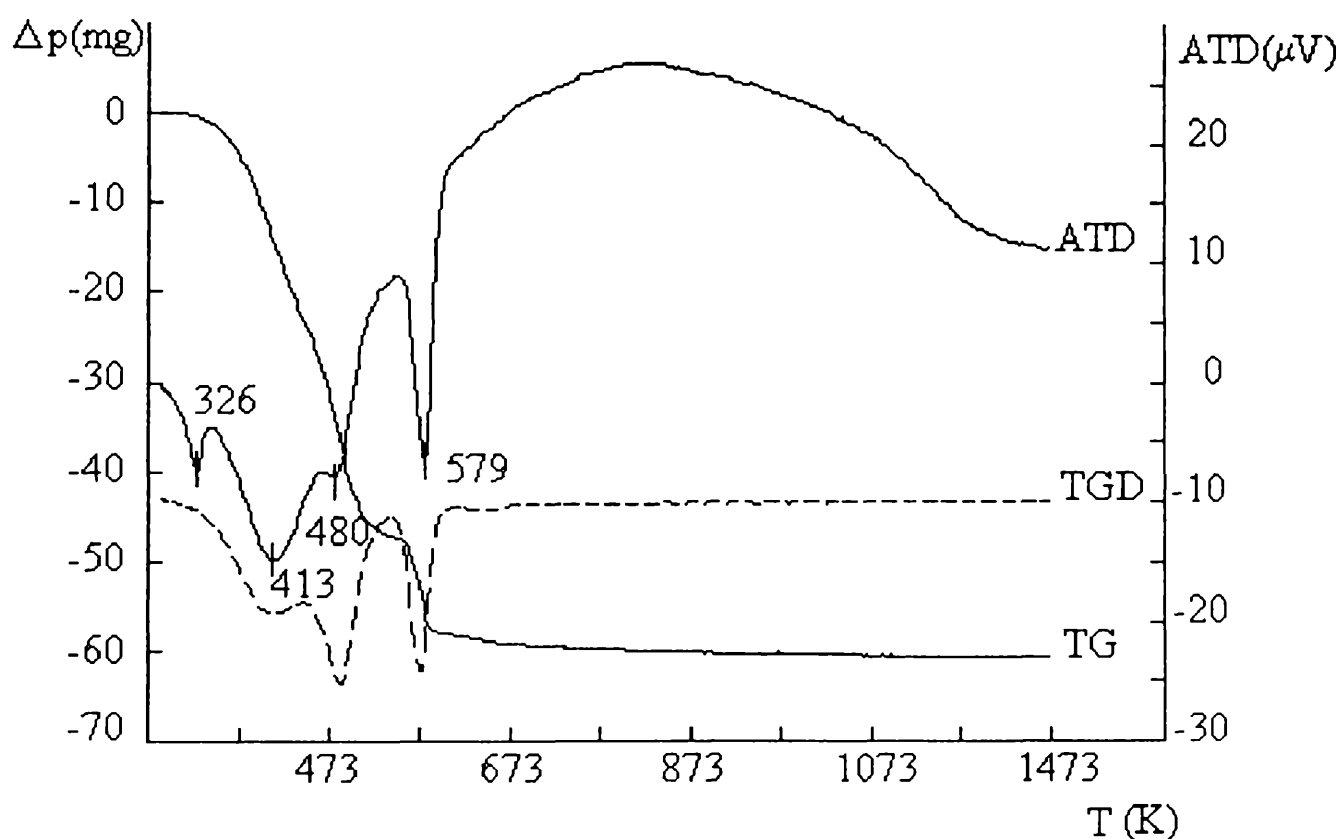


Figura V.2. ATD-TG de la etapa de calcinación en aire de la sal de Ni (NiEV). (masa sal= 75 mg)

Estos diagramas muestran la existencia de una serie de transformaciones entálpicas endotérmicas. La pérdida de agua de humedad se registra a 326 K, la eliminación del agua de hidratación y la primera etapa de descomposición de los nitratos a 413 K y 480 K. A 579 K se completa la descomposición de nitratos, junto a la formación del óxido de níquel. Los cambios de peso determinados por TG, son del orden

Capítulo V. Caracterización del catalizador.

de un 62% para las tres primeras transformaciones y de un 16% para la descomposición completa del nitrato y formación del NiO. Estos valores son coherentes con la transformación completa de $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ en NiO (78% frente 74% teórico); el 16% de la última transformación indica que el último de los grupos nitratos es eliminado a 579 K (20% teórico), mientras que el otro grupo se desprende a menores temperaturas.

Los diagramas ATD-TG para la sal de aluminio se presentan en la figura V.3.

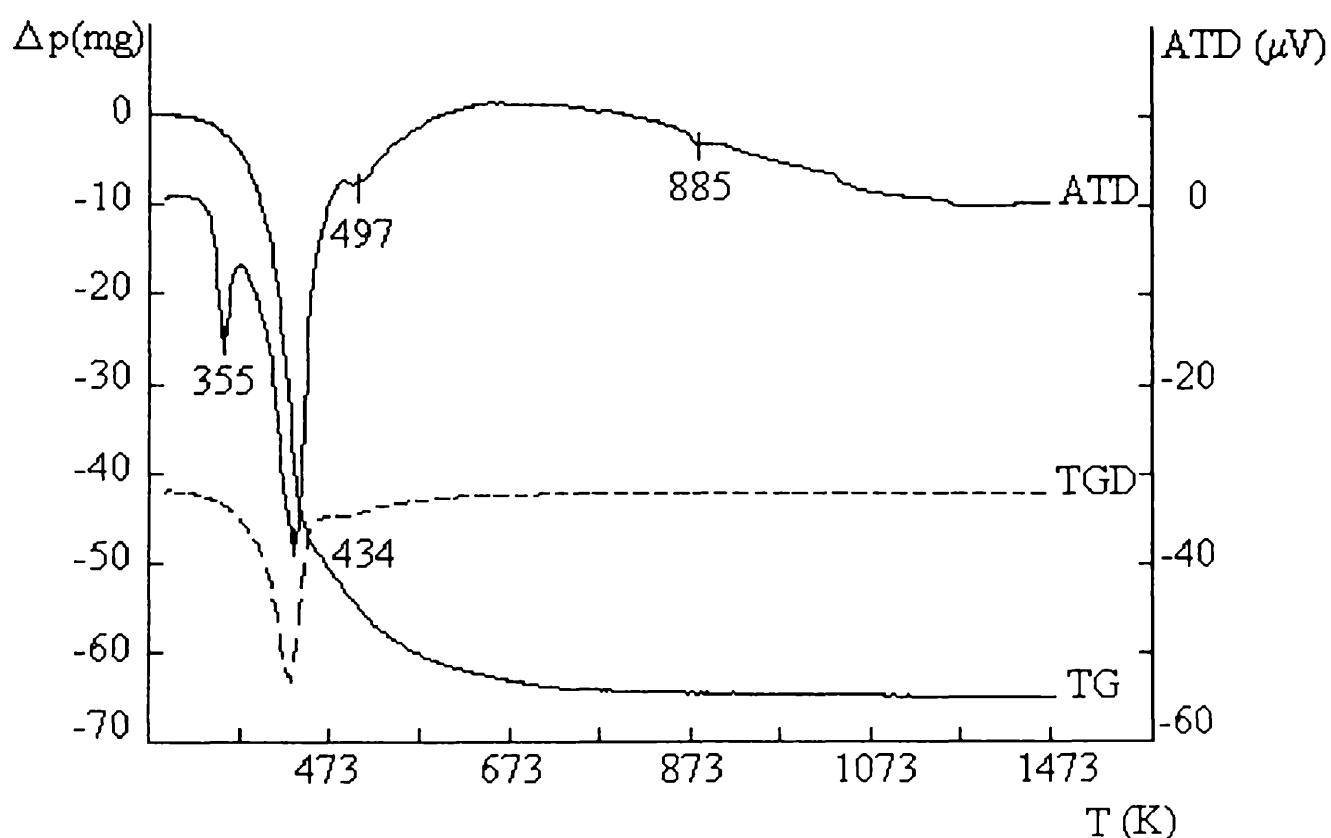


Figura V.3. ATD-TG de la etapa de calcinación en aire de la sal de Al (AlEV). (masa sal= 75 mg).

En los mismos se observan dos picos endotérmicos a 355 K, correspondiente al agua de humedad y a 434 K, atribuido a los procesos simultáneos de deshidratación y descomposición de los nitratos. Los cambios de peso asociados a estas transformaciones son cuantificados en un 70% de la descomposición total teórica, lo que es compatible con la transformación del $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ en una alúmina hidratada de composición $\text{AlO}_{1.5} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$. A 497 K y 885 K aparecen dos evoluciones endotérmicas muy suaves, las

Capítulo V. Caracterización del catalizador.

que probablemente correspondan a algunas de las transiciones de la alúmina (capítulo II, figura II.2). El cambio de peso detectado en esta etapa es de un 18%, lo que significa que al final de la etapa de calcinación, todo el $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ pasa a Al_2O_3 (88% frente a 86 % teórico).

Para la mezcla de nitratos de níquel y aluminio, $(\text{Al}/\text{Ni})^{\text{at}} = 0,5$; las curvas ATD-TG se presentan en la figura V.4.

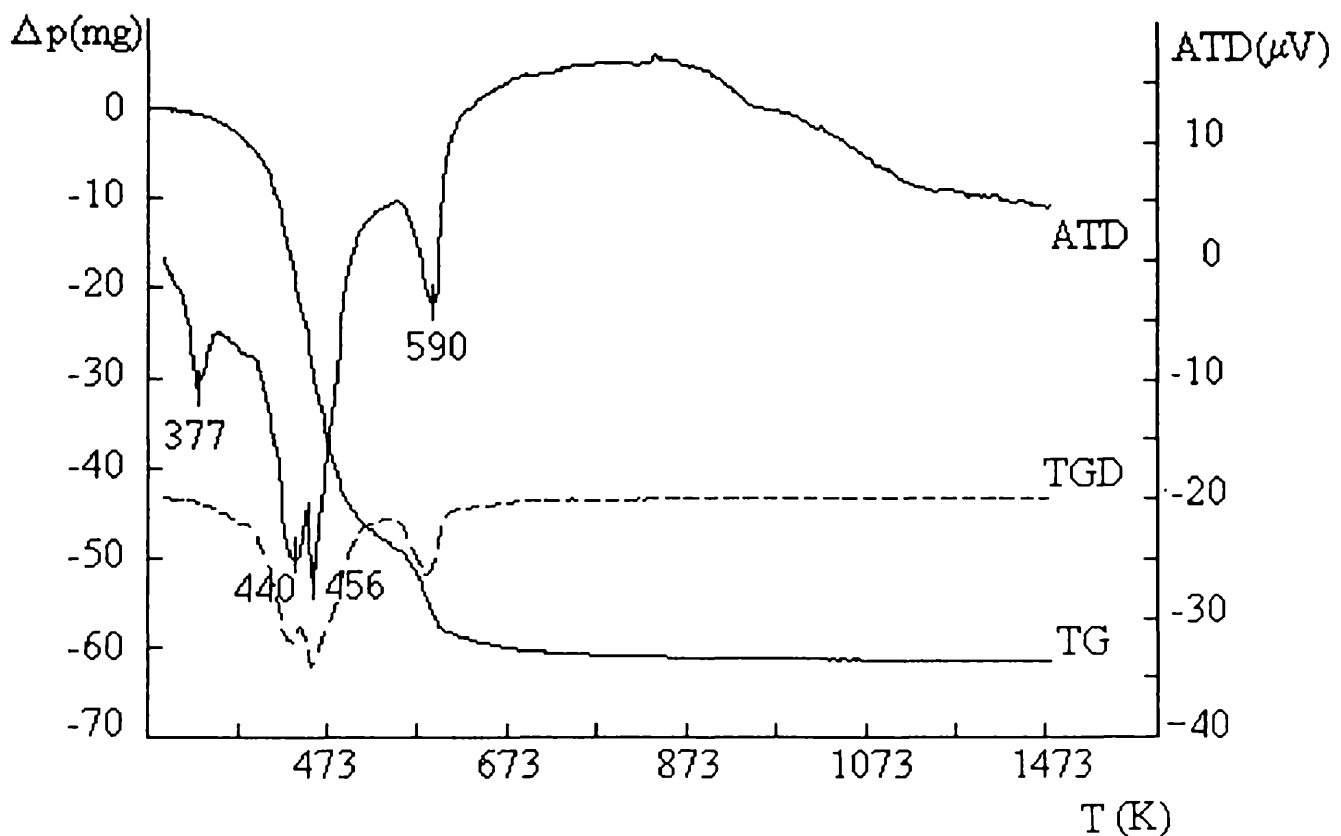


Figura V.4. ATD-TG de la etapa de calcinación en aire de las sales de Ni y Al (NiAlEV). (masa sal= 75 mg).

En estos diagramas aparecen los picos correspondientes a la pérdida del agua de humedad, agua de deshidratación y descomposición de los nitratos a los 377 K, 440 K y 456 K, de acuerdo con las transformaciones descritas para el aluminio y el níquel individualmente en las figuras V.2 y V.3. A 590 K se completa la descomposición con el último grupo nitrato del $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. El cambio total de peso (80%) está de acuerdo con el estimado para el pasaje de $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ más $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ en NiO más Al_2O_3 , con $(\text{Al}/\text{Ni})^{\text{at}} = 0,5$ (79% teórico).

Capítulo V. Caracterización del catalizador.

En base a estos resultados puede concluirse que la completa descomposición de las sales y la formación de los óxidos de aluminio y níquel, se produce a temperaturas del orden de 670 K.

V.2.2. Sólidos de Ni, Al y Ni-Al obtenidos por alcalinización de los nitratos.

A partir de la revisión bibliográfica llevada a cabo en el capítulo II, surge que uno de los desafíos más importantes que se plantea para estos catalizadores, es el de retardar la velocidad de sinterizado de los sólidos involucrados, especialmente la fase activa de Ni. En catalizadores metálicos soportados es convencional mejorar la estabilidad de la fase activa, por el agregado de promotores (muchas veces otro metal), los que de alguna manera bloquean los complejos mecanismos que controlan el proceso de sinterización.

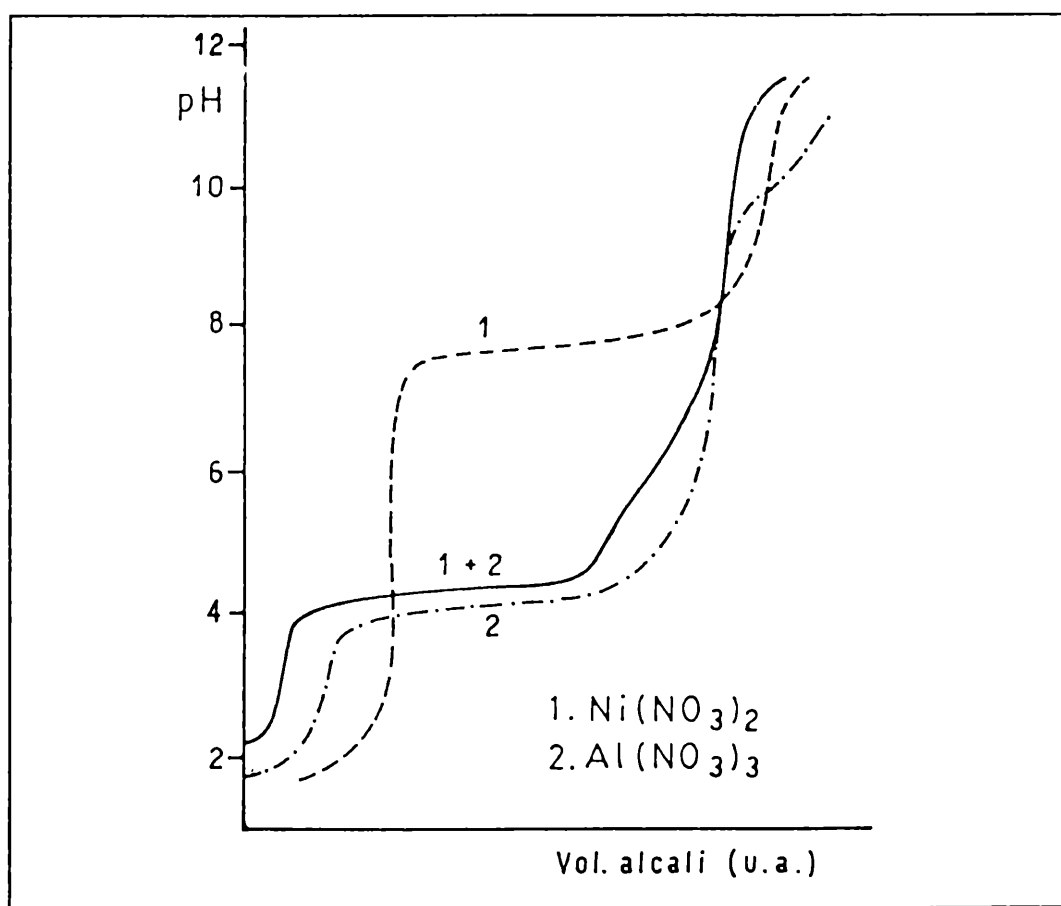


Figura V.5. Curvas portenciométricas para la precipitación de $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ y $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$.

Capítulo V. Caracterización del catalizador.

La coprecipitación de Al y Ni por alcalinización de los nitratos conduce, a priori, a precursores de la fase activa con una fuerte interacción entre ambos metales [112]. Las curvas potenciométricas típicas 1 y 2 de la figura V.5 [113], muestran que el Al y el Ni precipitan, por alcalinización de sus nitratos, a valores de pH aproximados a 4 y 7, respectivamente.

En la figura V.6 se presentan los diagramas de difracción para los sólidos a base de níquel, preparados por precipitación vía solución de amonio (los diagramas para la precipitación vía urea son similares).

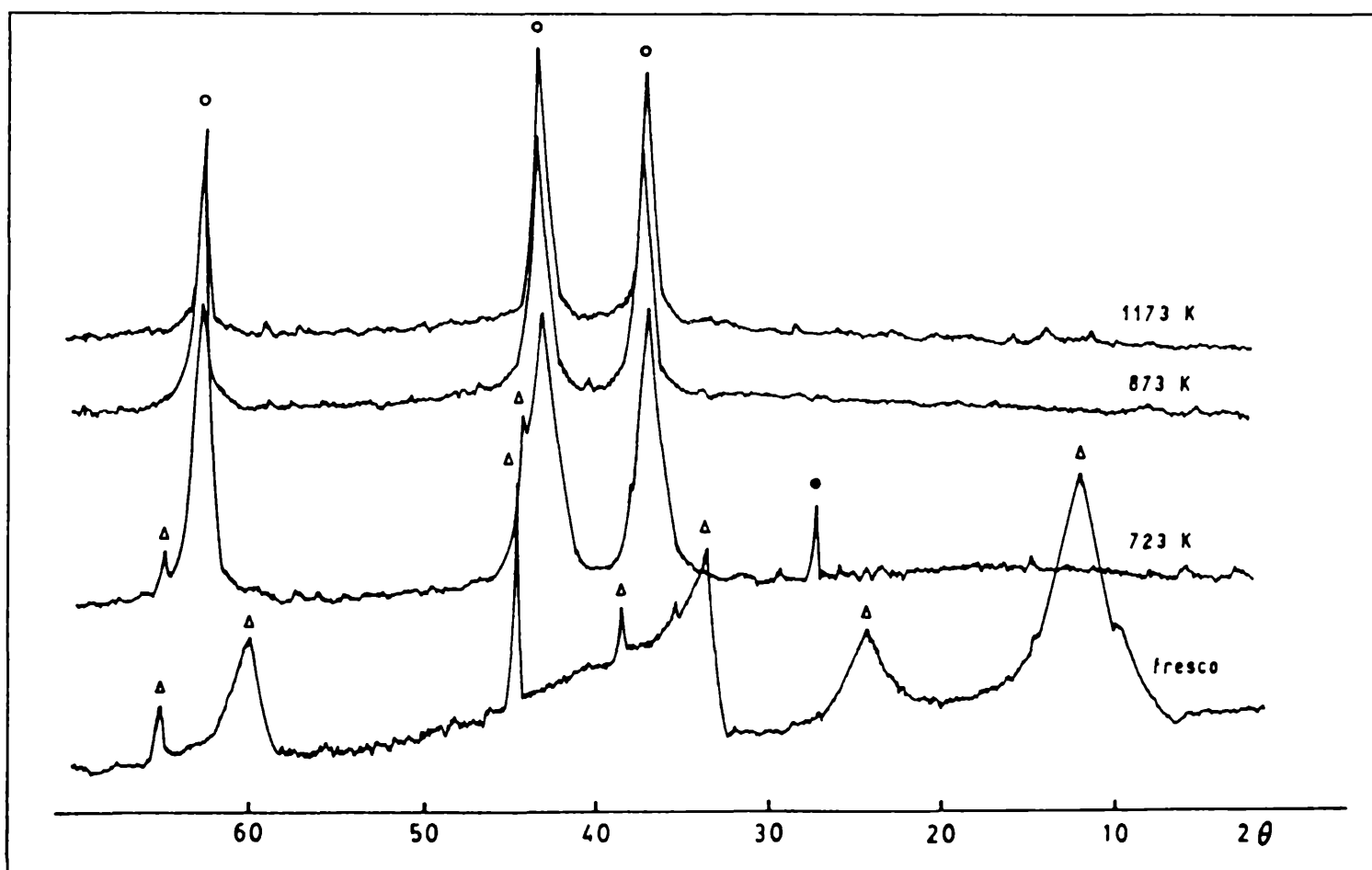


Figura V.6. Diagramas DRX de los sólidos a base de Ni vía precipitación con amonio (NICOPN) para diferentes temperaturas de calcinación. (Δ) Ni(OH)_2 , (\circ) NiO , (\bullet) Ni_2O_3 .

En las muestras frescas se puede ver que se forman hidróxidos cristalinos de Ni, donde los picos que se observan ($2\theta = 12,2^\circ; 24,7^\circ; 33,4^\circ; 38,4^\circ; 44,6^\circ; 59,5^\circ$ y 65°) corresponden a diferentes hidróxidos de Ni (γ - NiOOH , α - $\text{Ni(OH)}_2 \cdot 0,75\text{H}_2\text{O}$ y $\text{Ni}_2\text{O}_3\text{H}$).

Capítulo V. Caracterización del catalizador.

En las muestras calcinadas a 723 K aparecen los picos asignables a la formación del NiO ($2\theta = 37,2^\circ; 43,3^\circ; 62,9^\circ$). También se observan dos pequeños picos que corresponden a una fase Ni_2O_3 ($2\theta = 27,6^\circ$ y $44,4^\circ$), quedando aún sin descomponer trazas de los hidróxidos vistos en la muestra fresca ($2\theta = 65^\circ$). Con el aumento de la temperatura de calcinación, a partir de 873 K desaparece todo vestigio de los hidróxidos, quedando sólo el NiO estequiométrico.

En la figura V.7 se presentan los diagramas DRX pertenecientes a los sólidos precipitados a partir de la sal de Al, vía alcalinización con amonio.

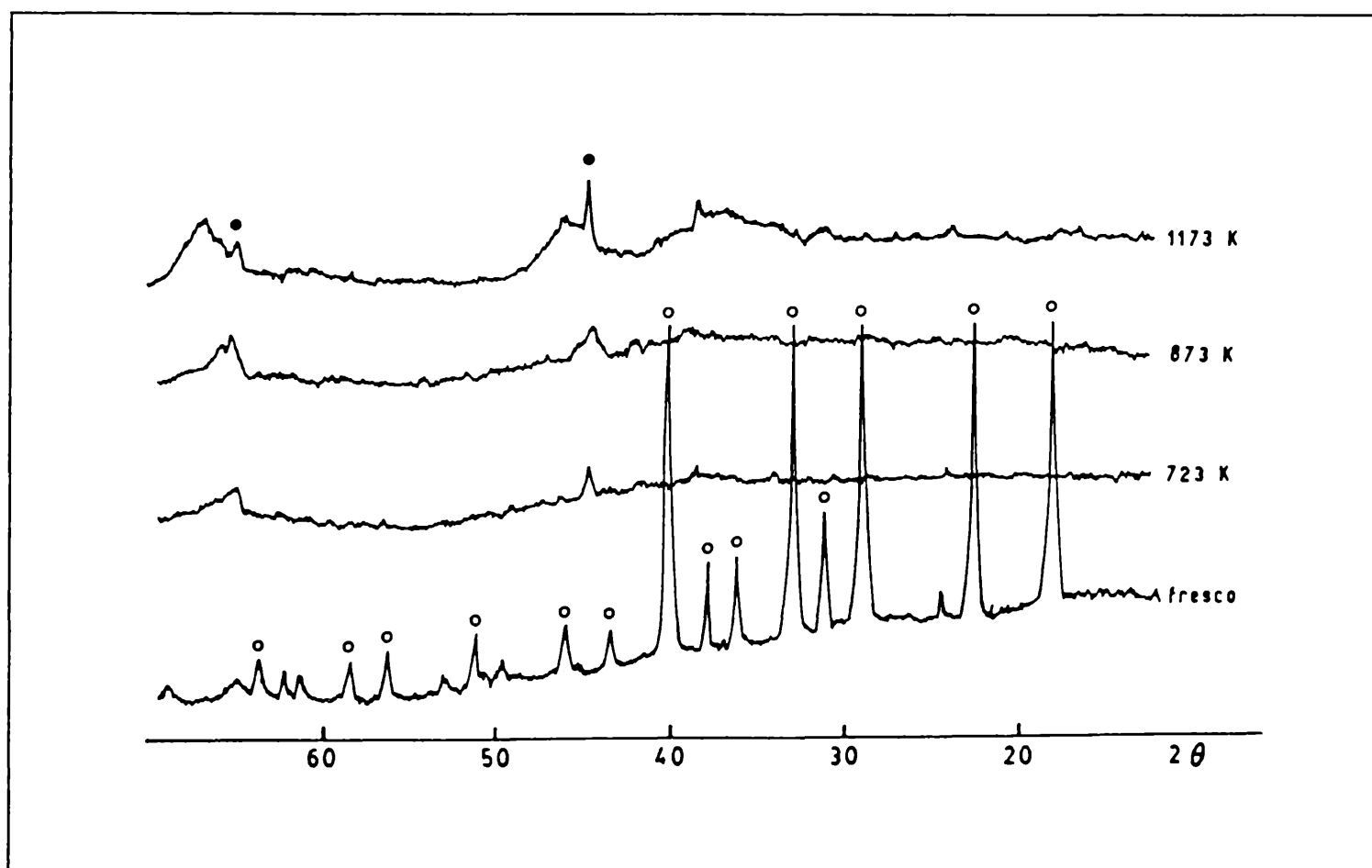


Figura V.7. Diagramas DRX de los sólidos a base de Al vía precipitación con amonio (AlCOPN) para diferentes temperaturas de calcinación. (\circ) $Al(OH)_3$, (\bullet) $\alpha-Al_2O_3$

En este caso la precipitación vía urea no ha sido realizada debido a que su descomposición e hidrólisis no permite la precipitación dada la alta acidez de la sal de Al. Para los sistemas frescos se pueden observar estructuras, correspondientes a distintas

Capítulo V. Caracterización del catalizador.

variedades de hidróxidos de aluminio (Al(OH)_3 , $\delta\text{-Al(OH)}_3$, AlO(OH) ; $2\theta = 18,2^\circ$; $22,8^\circ$; $29,1^\circ$; 33° y $40,2^\circ$). En las muestras calcinadas estas estructuras desaparecen quedando un material que cristaliza parcialmente a 1173 K, apareciendo algunos indicios de los picos principales correspondientes a la $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$.

Cuando se hace la coprecipitación, los sistemas obtenidos pueden ser dependientes de la metodología empleada. En el caso de la coprecipitación de níquel y aluminio (vía nitratos) por incremento lento del pH (agregando álcali gota a gota) [113], la curva potenciométrica observada es la indicada como (1+2) en la figura V.5, la que según los autores se explica por la formación rápida de un hidróxido de aluminio, seguida por la del hidróxido de níquel conjuntamente al hidróxido de aluminio redissuelto. Esto lleva a la precipitación de hidróxidos mixtos pertenecientes a la familia de las hidrotalcitas [114]. Cuando el incremento del pH es rápido, por agregado de un volumen de solución alcalina suficientemente importante a la solución de sales de aluminio y níquel (puede considerarse a pH constante y mayor que 7), la coprecipitación de estos hidróxidos mixtos (familia de las hidrotalcitas) resulta posible en un solo paso [115,116]. De acuerdo a la metodología experimental utilizada, la coprecipitación con urea parece más cercana a la noción de incremento controlado del pH, mientras que la coprecipitación vía amonio sería próxima a la de aumento instantáneo del pH.

Las hidrotalcitas son hidróxidos mixtos consistentes en capas de composición $[\text{Ni}_x\text{Al}_{1-x}(\text{OH})_2]^{(1-x)+}$, separadas por distancias intercapas donde se alojan aniones provenientes de la solución (CO_3^{2-} , NO_3^- , OH^- , según los precursores y alcalinizante usado), que tienen el objeto de neutralizar la carga global. La relación $(\text{Al/Ni})^{\text{at}}$ es fundamental en estos casos, valores fuera del rango $0,33 < \text{Al/Ni} < 1$ originan la formación de fases separadas correspondientes al hidróxido de Ni o de Al, dependiendo de cual de ellos se encuentre en exceso. [117]. Es legítimo suponer que precursores de sólidos de esta naturaleza (tipo hidrotalcitas) favorecen una fuerte interacción entre Ni y Al, al menos en las primeras etapas de la preparación.

Para los sistemas coprecipitados con relaciones $(\text{Al/Ni})^{\text{at}} = 0,5$ (Figuras V.8 y V.9), las muestras frescas presentan picos correspondientes a estructuras con un cierto grado de cristalinidad, características de las hidrotalcitas ($2\theta = 11^\circ$, 24° , 35° , 44°). Para

Capítulo V. Caracterización del catalizador.

ambas metodologías (amonio y urea), las estructuras obtenidas resultan similares, aunque la vía urea (levemente más amorfas) presentaría una dispersión aparentemente mayor con respecto a la vía amonio, probablemente debido a una coprecipitación más controlada.

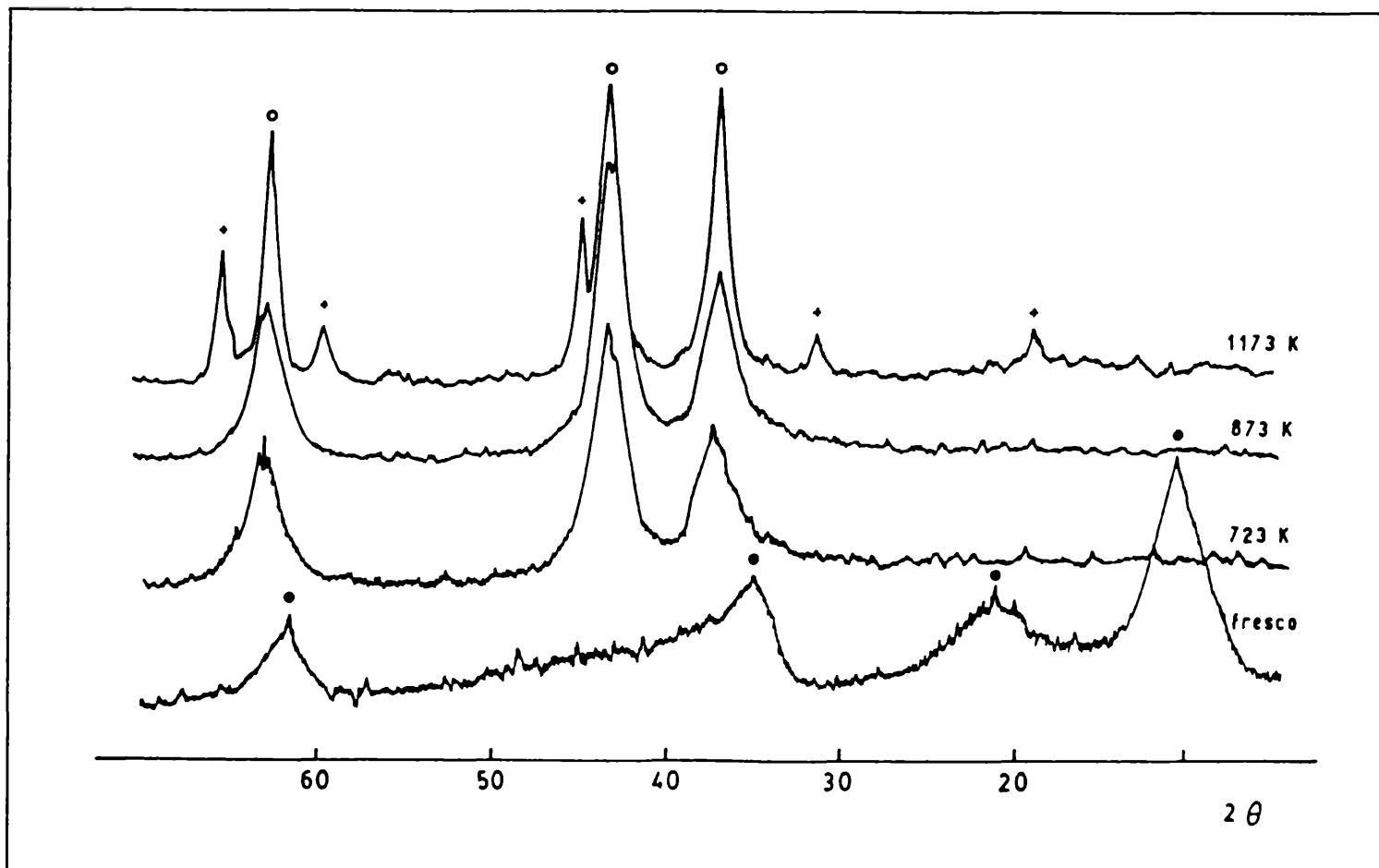


Figura V.8. Diagramas DRX de los sólidos a base de Ni y Al vía precipitación con amonio (NiAlCOPN) para diferentes temperaturas de calcinación. (●) hidrotalcita, (○) NiO, (+) NiAl₂O₄.

Cuando las muestras son calcinadas a 723 K y 873 K, las estructuras del tipo hidrotalcitas desaparecen, dando lugar a la formación de óxidos de níquel ($20\sim 37,4^\circ$; $43,4^\circ$; $63,2^\circ$), algo desplazados con respecto al NiO másico (figura V.6), probablemente por formación de óxidos mixtos de níquel y aluminio. Para una temperatura de calcinación de 1173 K, la fase aluminato aparece ya bien desarrollada, lo que indica que a esa temperatura la interacción entre estos metales perdura, juntamente con la fase NiO. La naturaleza de estos sistemas, puede comprenderse si se piensa en un modelo que describe la formación de dos fases separadas, una rica en NiO conteniendo iones Al^{3+} y

Capítulo V. Caracterización del catalizador.

otra rica en Al_2O_3 conteniendo iones Ni^{2+} . El aumento de la temperatura de calcinación causa el reordenamiento gradual de la estructura hacia la formación de una fase compuesta principalmente por NiAl_2O_4 y otra por NiO , lo que está de acuerdo con las investigaciones realizadas por otros autores [59].

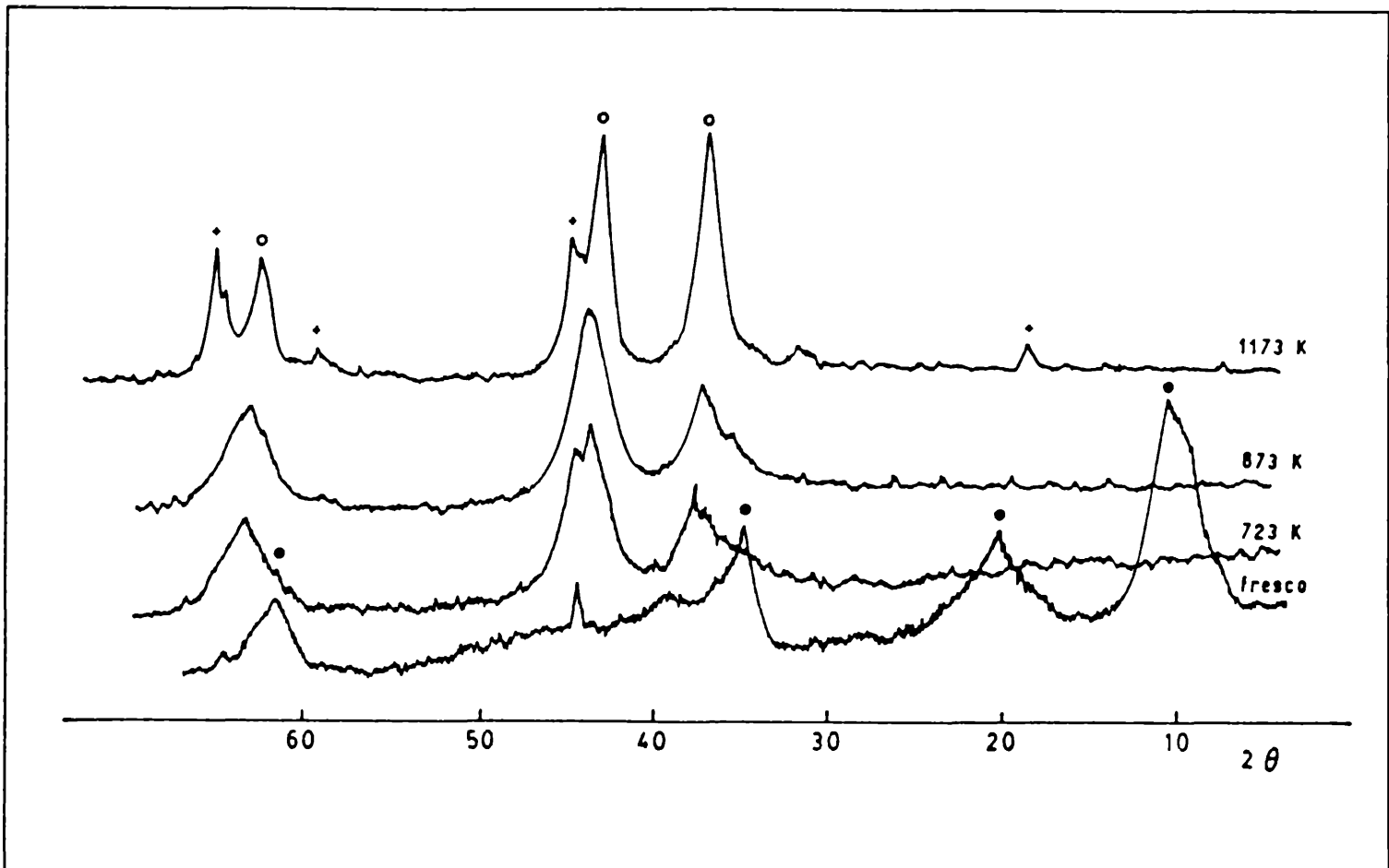


Figura V.9. Diagramas DRX de los sólidos a base de Ni y Al vía precipitación con urea (NiAlCOPU) para diferentes temperaturas de calcinación. (●) hidrotalcita, (○) NiO, (+) NiAl_2O_4 .

Para los mismos sistemas coprecipitados con amonio, donde se parte con una relación $(\text{Al}/\text{Ni})^{\text{at}} = 2$, el diagrama DRX (figura V.10) permite observar de manera simultánea, para la muestra fresca, los picos característicos de las hidrotalcitas (con un menor grado de cristalinidad) y los asignables a hidróxidos de Al, siendo éste el componente que se encuentra en exceso (fuera del rango $0,33 < \text{Al}/\text{Ni} < 1$). En el caso de la vía urea, se observan también los picos correspondientes a las hidrotalcitas, no así los del hidróxido de Al, posiblemente por encontrarse en un estado más amorfo (figura V.11).

Capítulo V. Caracterización del catalizador.

En los sólidos calcinados a 873 K aparecen los picos correspondientes a la presencia de óxidos mixtos y, finalmente a 1173 K, la espinela del aluminato de Ni (NiAl_2O_4) es la única estructura observada. Se debe remarcar que la relación $(\text{Al}/\text{Ni})^{\text{at}}$ utilizada en este caso es precisamente la estequiométrica para la formación del aluminato.

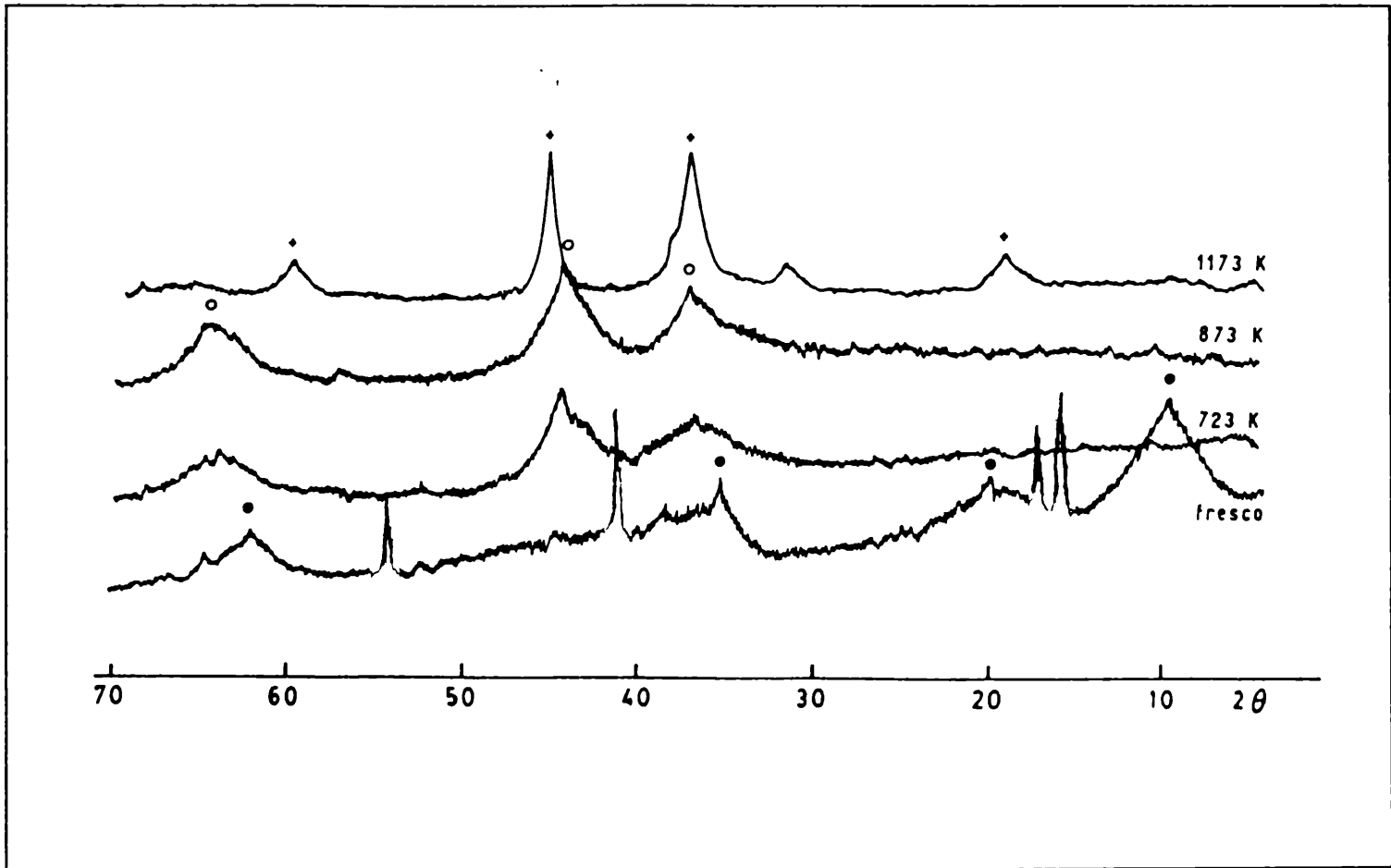


Figura V.10. Diagramas DRX de los sólidos a base de Ni y Al, $(\text{Al}/\text{Ni})^{\text{at}} = 2$, vía precipitación con amonio (NiAl_2COPN) para diferentes temperaturas de calcinación. (●) hidrotalcita, (○) NiO, (+) NiAl_2O_4 .

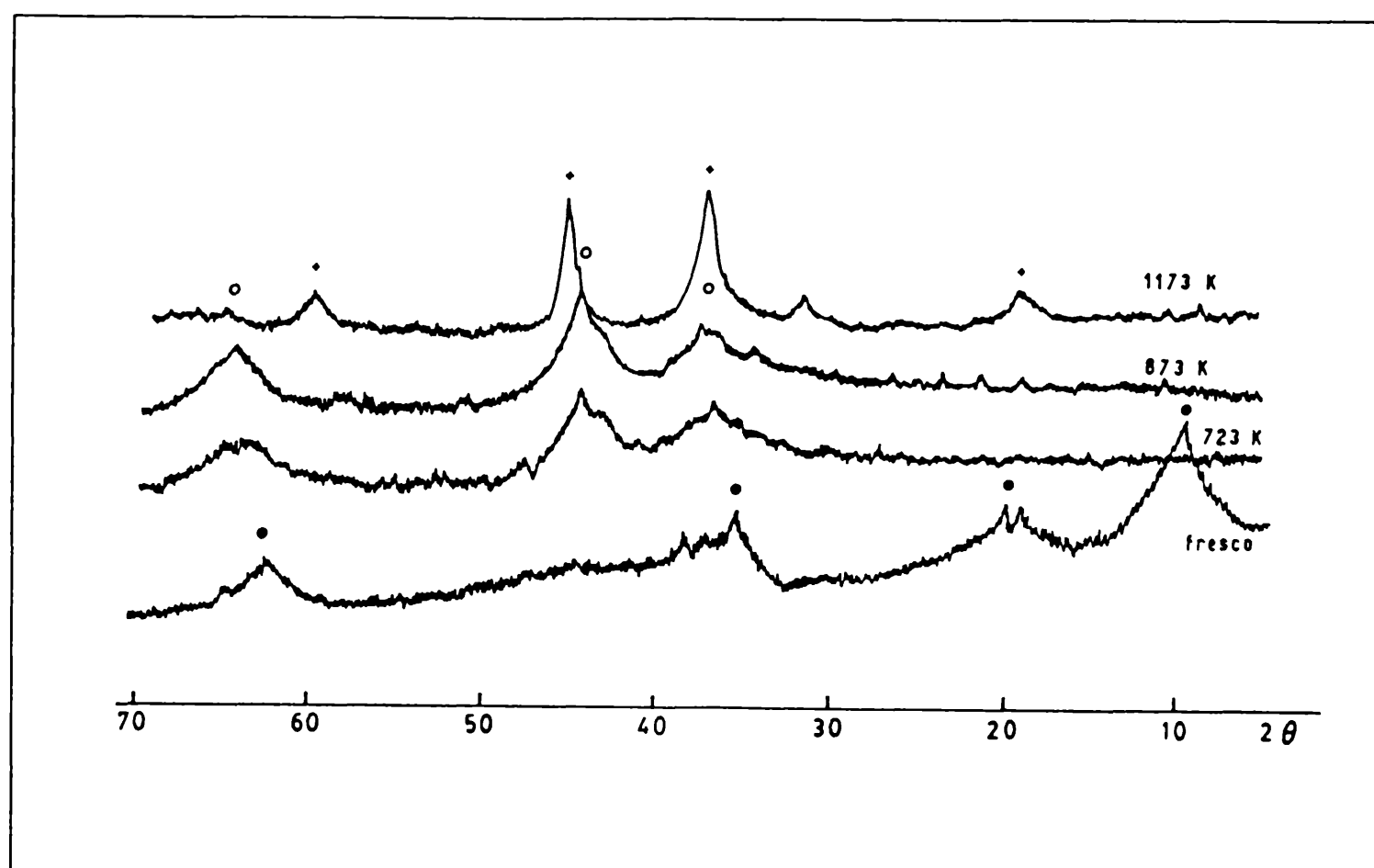


Figura V.11. Diagramas DRX de los sólidos a base de Ni y Al, $(Al/Ni)^{at} = 2$, vía precipitación con urea (NiAlCOPU) para diferentes temperaturas de calcinación. (●) hidrotalcita, (○) NiO, (+) NiAl₂O₄.

La formación y evolución de las fases desarrolladas en función de la temperatura, a partir de los sólidos frescos, fue seguida por ATD-TG entre la temperatura ambiente y 1173 K.

En los sistemas partiendo de la sal de Ni, precipitados vía amonio (figura V.12), se forma la fase NiO responsable de la transformación endotérmica a alrededor de 560 K, con una pérdida de peso de alrededor un 33% ($Ni(OH)_2 \rightarrow NiO + H_2O$).

Las muestras vía urea (figura V.13) presentan un pico a 605 K, correspondiente a una transformación global exotérmica, posiblemente por el mecanismo conjunto de la

Capítulo V. Caracterización del catalizador.

formación del NiO y alguna reacción de combustión de compuestos conteniendo carbono, proveniente de la urea (pérdida de peso alrededor del 37%).

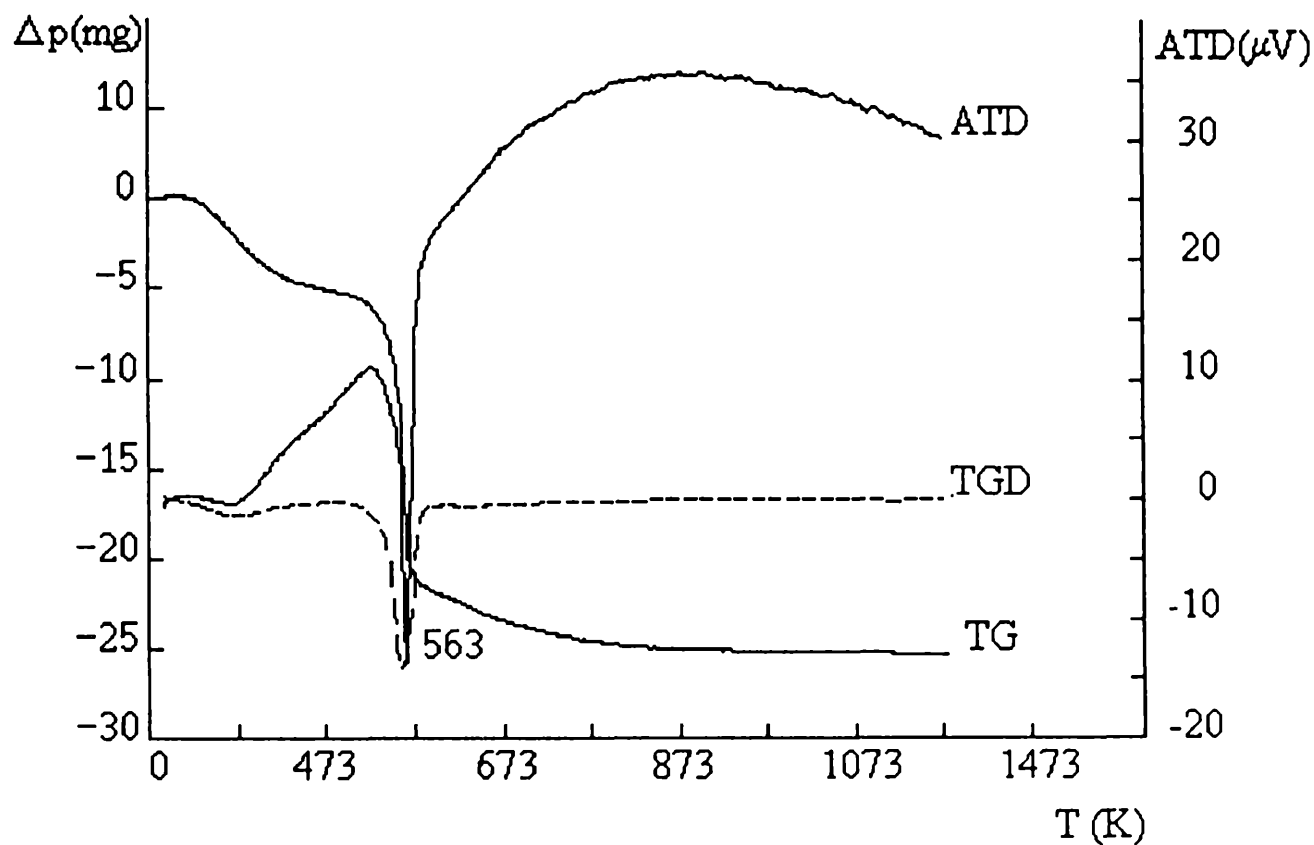


Figura V.12. ATD-TG de la etapa de calcinación en aire de los sólidos de Ni obtenidos por precipitación vía amonio (NiCOPN). (masa de sólido= 75 mg)

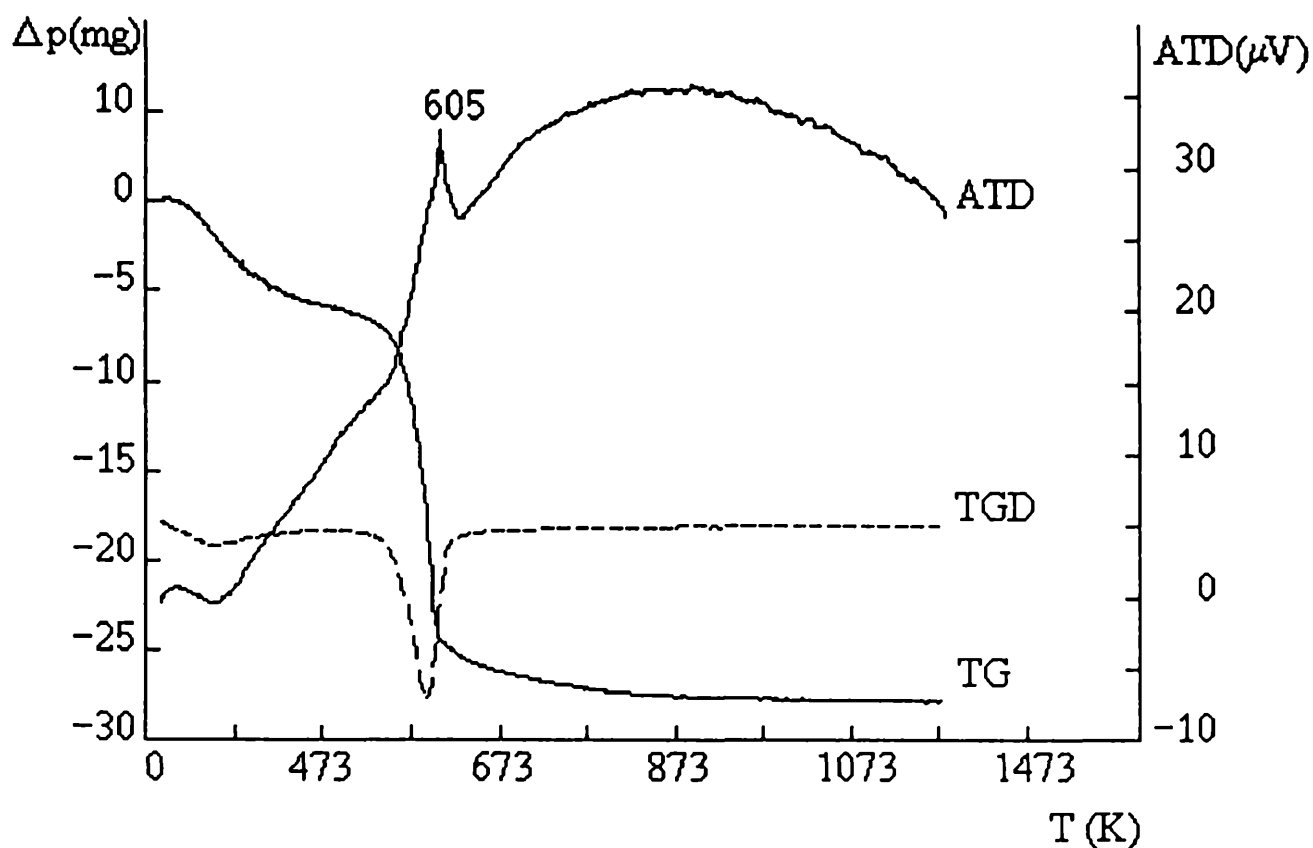


Figura V.13. ATD-TG de la etapa de calcinación en aire de los sólidos de Ni obtenidos por precipitación vía urea (NiCOPU). (masa de sólido= 75 mg)

En la calcinación de las muestras de Ni y Al (figura V.14) coprecipitadas vía amonio, se desarrollan dos picos endotérmicos a 373 K y 633 K. El primero debido al agua de humedad y el segundo atribuible a la formación de algún óxido mixto precursor de aluminato de Ni, algo desplazado con respecto al NiO formado a partir del Ni(OH)₂. Para los sólidos coprecipitados vía urea (figura V.15) se observa la pérdida de humedad a 373 K, la transformación exotérmica a 558 K y un pico endotérmico a 618 K que, al igual que para las muestras vía amonio, se debería a la formación de óxidos mixtos. Al final de la etapa de calcinación, los cambios de peso observados son compatibles con la transformación completa de los nitratos de partida en óxidos de Ni y Al.

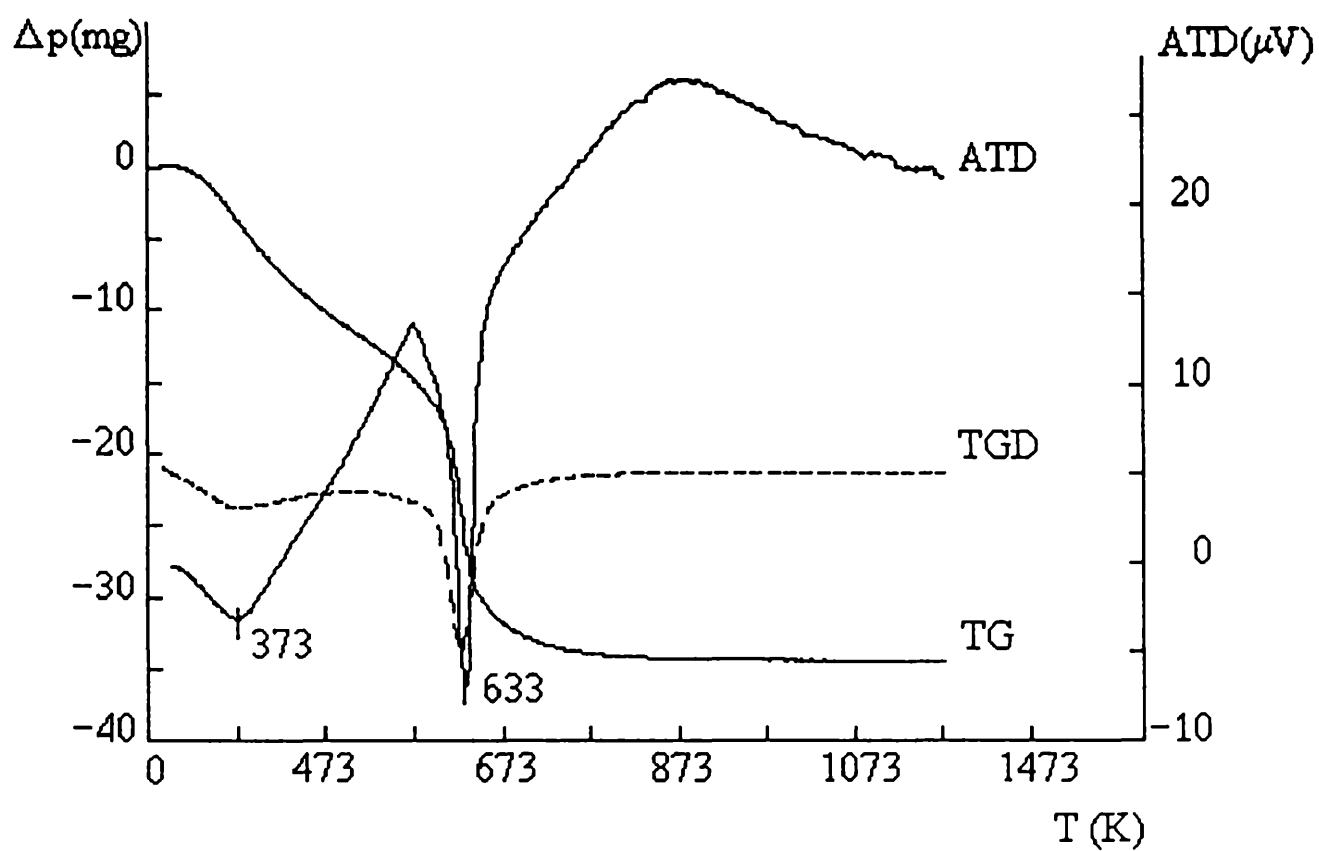


Figura V.14. ATD-TG de la etapa de calcinación en aire de los sólidos de Ni y Al obtenidos por precipitación vía amonio (NiAlCOPN). (masa de sólido= 75 mg)

Para los sistemas coprecipitados con una relación $(Al/Ni)^{at} = 2$, si bien cambian las magnitudes puestas en juego, los fenómenos observados por ATD-TG son similares que para $(Al/Ni)^{at} = 0,5$.

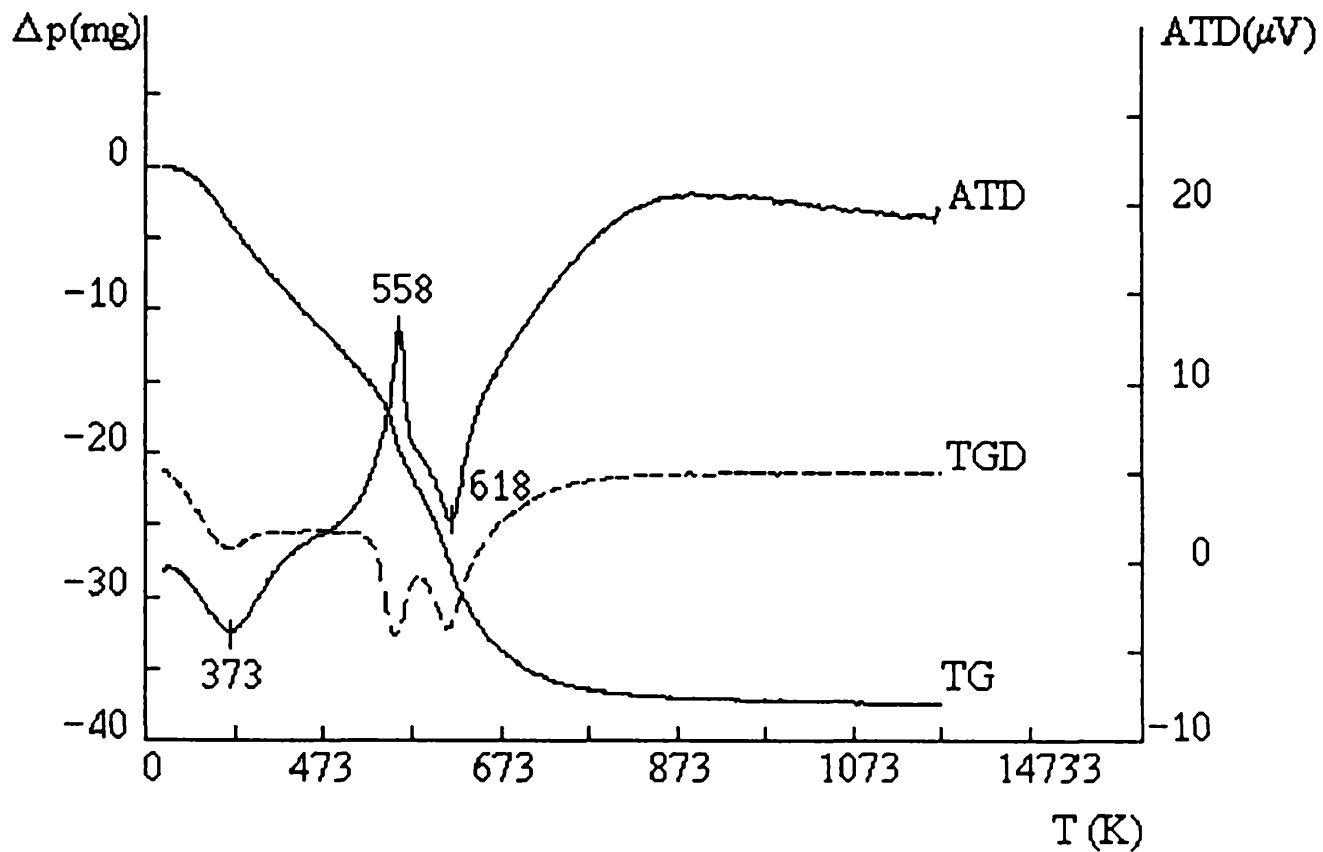


Figura V.15. ATD-TG de la etapa de calcinación en aire de los sólidos de Ni y Al obtenidos por precipitación vía urea (NiAlCOPU). (masa de sólido= 75 mg)

V.2.3. Reducibilidad de los catalizadores másicos.

Por medio de los ensayos de TG en atmósfera de H_2 , se siguió la evolución de la reducción de la fase níquel determinando los cambios de peso producidos durante el proceso y la velocidad de estos cambios con la temperatura. A partir de estas gráficas puede estimarse la temperatura donde se produce la máxima velocidad de pérdida de peso (temperatura del pico de reducción, T_m) y el rango de temperaturas de reducción (ΔT), lo que da una doble información: a) sobre el grado de reducibilidad de la fase de óxido de níquel y b) sobre la naturaleza y homogeneidad de la estructura. La reacción de reducción es:



Capítulo V. Caracterización del catalizador.

Considerando el sólido NiO másico, el valor porcentual de pérdida de peso es $\Delta p \sim 21\%$. En la figura V.16 se grafican las derivadas de los diagramas termogravimétricos para los catalizadores másicos estudiados.

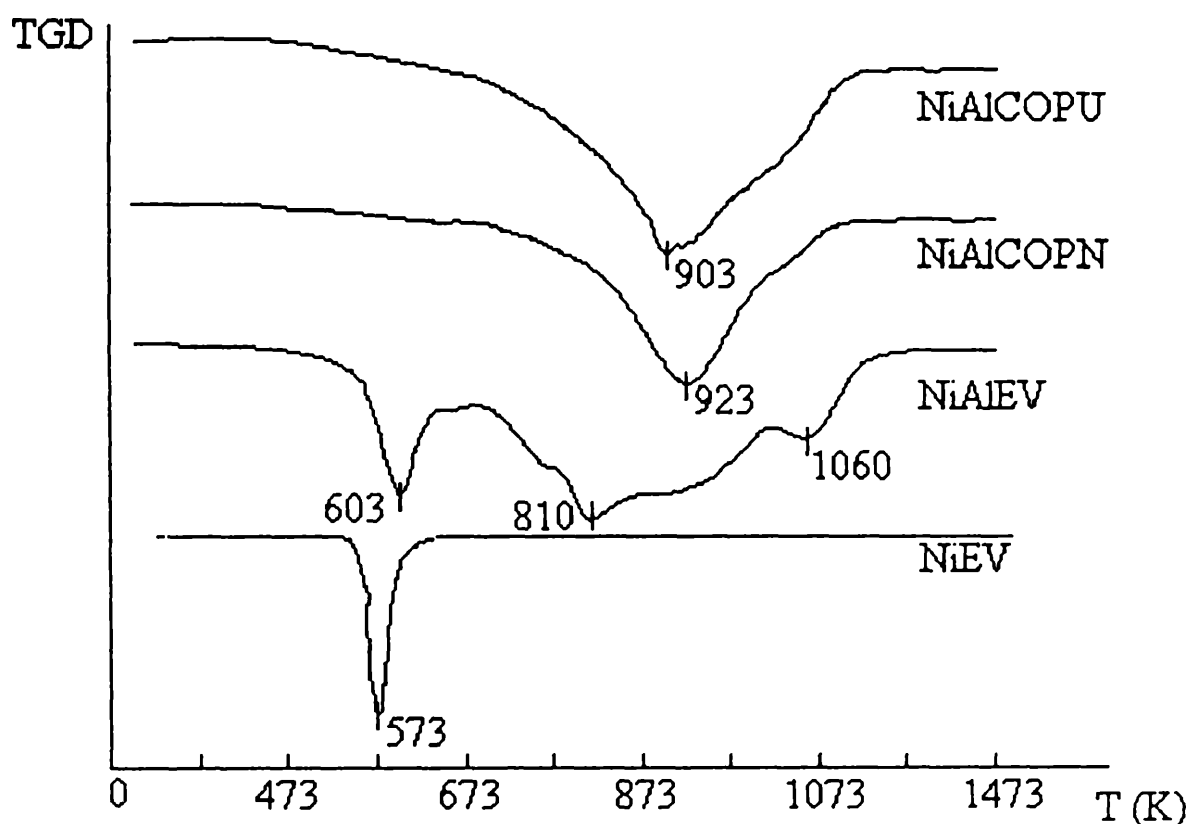


Figura V.16. TG de la etapa de reducción de los sistemas másicos preparados.

Para el NiEV (obtenido por evaporación del nitrato de níquel y posterior calcinación a 1173 K), la temperatura pico (T_m) se encuentra alrededor de 573 K, valor que concuerda con lo conocido en la bibliografía para el NiO másico [118], mientras que la pérdida de peso es cercana al 25%, valor que está de acuerdo con el estimado teóricamente. El rango de temperaturas se encuentra acotado en $\Delta T = 473-673$ K.

Para los sistemas de Ni y Al evaporados (NiAlEV), la reducción de los materiales calcinados a 1173 K muestra dos picos; uno pequeño a 603 K (compatible con la muestra NiEV) y otro más importante, que se extiende hasta 1173 K. Estos resultados son indicativos de la existencia de fases de NiO interactuando con iones Al^{+3} (tipo óxidos mixtos) y la fase espinela.

Capítulo V. Caracterización del catalizador.

En los sistemas coprecipitados con una relación $(Al/Ni)^{at} = 0,5$; la reducción se produce en un rango de temperaturas que se encuentra entre 673 K y 1173 K, con una T_m entre 900-1000 K. Estos resultados son también asignables a la existencia de óxidos mixtos de Ni y Al y $NiAl_2O_4$, con valores de T_m muy por encima de los del NiEV, indicativo de una marcada interacción entre el Ni y el Al.

Para las muestras coprecipitadas con una relación $(Al/Ni)^{at} = 2$, el valor de T_m es de 1050 K y el intervalo $\Delta T = 673-1273$ K. Estos valores corresponden claramente a la reducción del aluminato [118], confirmando las conclusiones que se extrajeron de la caracterización por DRX.

En todos los casos, el cambio de peso determinado en el proceso de reducción es coincidente con la completa reducción del Ni, de un estado Ni^{2+} a Ni^0 .

Estos resultados indican, además, un fuerte grado de interacción que se obtiene por la precipitación conjunta de precursores de Al y Ni. Aún en el caso en que dicha precipitación siga métodos físicos (simple evaporación), se alcanza una importante interacción. Como resulta previsible, cuando el sólido formado se genera por aplicación de métodos químicos (alcalinización), la asociación entre estos elementos es más fuerte, tal como surge del corrimiento creciente que presenta la temperatura de reducción. La temperatura de calcinación determina, en cierta medida, la naturaleza de estos precursores. Una temperatura de aproximadamente 700 K es suficiente para descomponer los nitratos de níquel y aluminio, permitiendo obtener óxidos mixtos precursores de la espinela de aluminato de níquel, lo que se manifiesta claramente cuando la calcinación se lleva a cabo a 1173 K.

V.3. Caracterización de los catalizadores soportados.

Uno de los objetivos de este trabajo es lograr catalizadores soportados, donde el contenido de Ni aceptable para la utilización comercial de estos sólidos, se establece en un mínimo de aproximadamente el 4%. La impregnación con sales fundidas es la metodología base elegida para la preparación de los catalizadores. Esta técnica, que

Capítulo V. Caracterización del catalizador.

proporciona una vía para lograr contenidos metálicos superiores, significa una novedad, al menos desde el punto de vista académico, frente a la convencional a partir de soluciones acuosas

Esta elección lleva a la necesidad de efectuar ensayos preliminares, para determinar el contenido de Ni obtenido después de sucesivos pasos de impregnación-calcinación, pudiendo así establecer el número de impregnaciones necesarias para el fin buscado.

V.3.1. Ensayos preliminares.

En la tabla V.2 se presentan los resultados obtenidos, expresados en % de Ni y los cambios de peso (Δp), medidos después de cada etapa de impregnación y calcinación a 673 K (para un número total de cuatro etapas). Del análisis de estos datos se observa que cada paso conduce a un incremento cercano al 70 % en la concentración de la fase metálica.

número de impregnaciones	% Ni	$(\Delta p)^{exp}$	$(\Delta p)^{teórico}$
1	2,9	4,7	5,0
2	4,8	7,4	8,2
3	6,9	12,2	11,7
4	8	13,6	13,6

Tabla V.2. Cambios de peso originados en cada impregnación y contenido en Ni en función del número de impregnaciones (soporte del tipo BM₂).

En base a estos resultados se eligió un número de dos impregnaciones sucesivas para la preparación de los catalizadores, lo que permite alcanzar concentraciones en Ni

Capítulo V. Caracterización del catalizador.

de alrededor un 5%. Los cambios de peso determinados experimentalmente comparados con los teóricamente predichos, confirman los resultados obtenidos previamente para los sistemas másicos preparados por evaporación-descomposición, mostrando la transformación completa de los nitratos en los óxidos correspondientes para temperaturas del orden de 670 K.

Con el objeto de vincular la influencia de la relación $(Al/Ni)^{at}$ con las propiedades catalíticas, se prepararon una serie de sistemas con diferentes relaciones (tabla V.3).

Relación $(Al/Ni)^{at}$	% Ni
0	7,5
0,2	5,3
0,3	4,9
0,5	4,8
1	4,0

Tabla V.3. Contenido en Ni de los catalizadores preparados, para diferentes relaciones $(Al/Ni)^{at}$.

La distribución de la fase metálica en función del diámetro de la pastilla es de gran importancia en la preparación de sistemas metálicos soportados. La homogeneidad de esta distribución depende de la técnica de impregnación utilizada y de las etapas de secado y calcinación. A través de la técnica SEM-EDAX, se determinó una distribución homogénea del Ni (figura V.17) luego de dos etapas de impregnación, secado y calcinación. Este tipo de perfiles se observaron para los diferentes catalizadores soportados estudiados.

Para reacciones del tipo a las de obtención de gas de síntesis, donde la velocidad es muy elevada, es esperable operar con factores de efectividad menores a 1, lo que en teoría significa que sería favorable una distribución heterogénea, con mayor concentración en Ni en la zona periférica. La metodología de preparación usada sugiere

Capítulo V. Caracterización del catalizador.

que, sin embargo, si las variables están bien controladas, la distribución homogénea es la más probable y deseable. Dado que el Ni no es un metal muy costoso, el efecto negativo de una baja eficiencia se diluye. El logro de un perfil de Ni aproximadamente constante, en función del diámetro de la pastilla, significa que las variables de impregnación, secado y calcinación están bajo control. Este hecho permite la reproducibilidad de las etapas de preparación. Merece señalarse que la obtención de estos sistemas, con propiedades similares, pudo ser reproducida sin inconvenientes a lo largo de este trabajo.

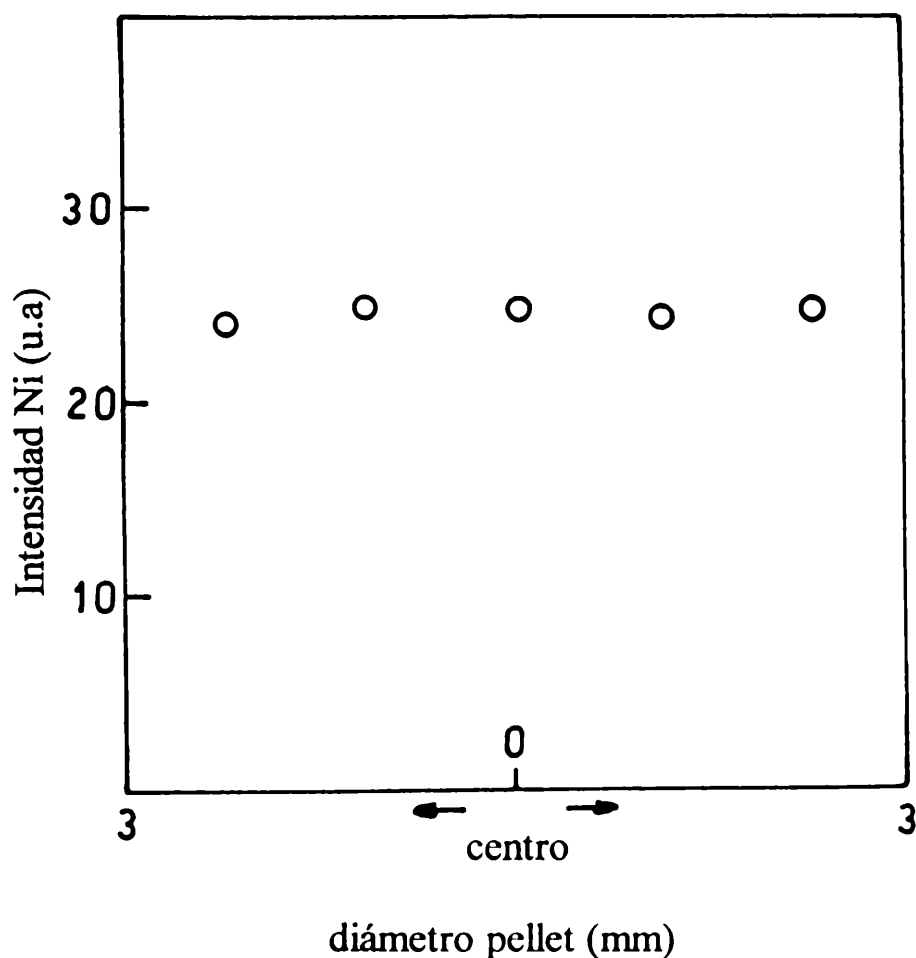


Figura V.17. Distribución del Ni (EDAX) a lo largo del diámetro del pellet.

V.3.2. Evolución de los sólidos en función de la temperatura.

Adoptada la metodología de doble impregnación con sales fundidas para la obtención de catalizadores metálicos sobre los soportes G_2 y BM_2 , la etapa de calcinación en aire fue seguida por ATD. Estos resultados no difieren en gran medida de los obtenidos para la calcinación de las sistemas másicos evaporados (NiEV y AlEV), presentando las transformaciones correspondientes a la pérdida del agua de humedad, agua de hidratación de las sales y descomposición de los nitratos (eliminación de grupos NO_3^-).

Los sistemas impregnados con la sal de Al presentan la descomposición completa de la sal a 500 K, generando sobre el soporte una capa de alúmina u óxido de aluminio. La figura V.18 muestra la evolución de las experiencias ATD, para la sal de Al sobre los soportes G_2 y BM_2 .

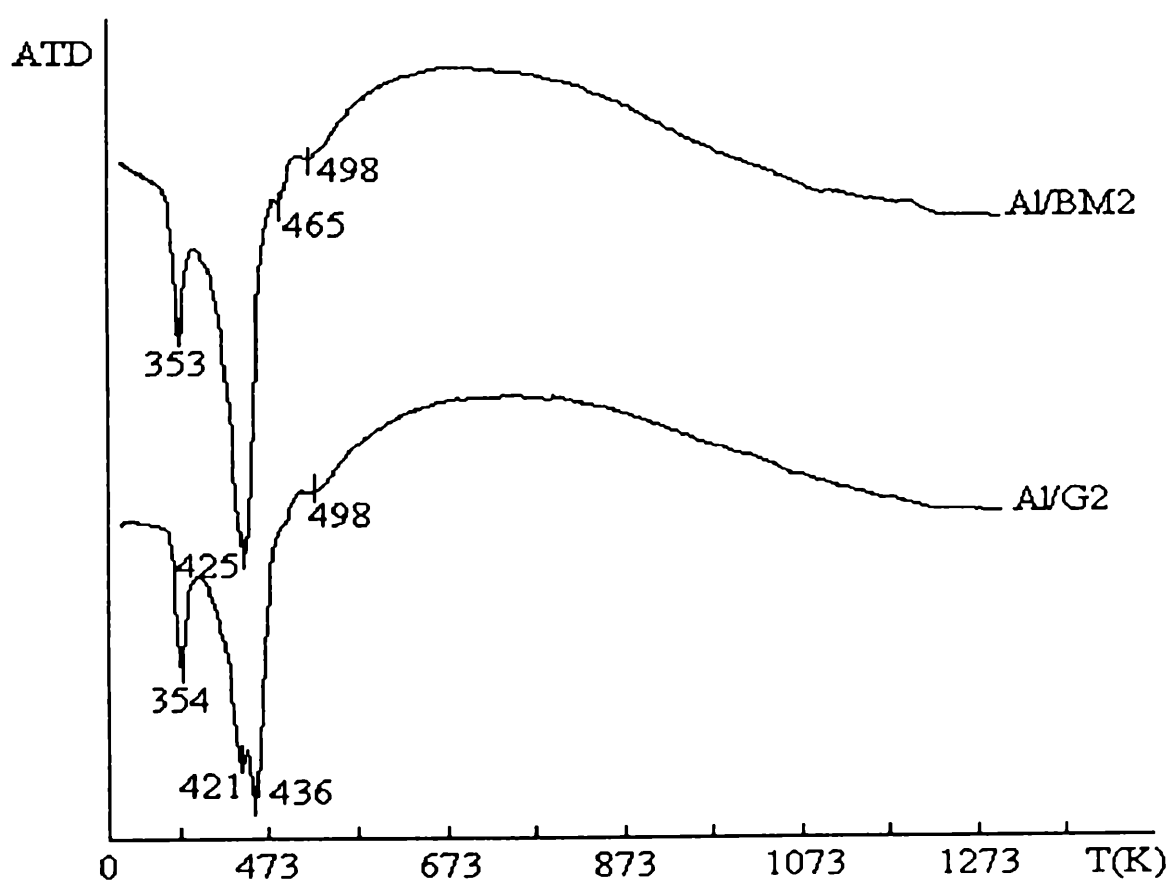


Figura V.18. ATD-TG de la etapa de calcinación de la sal de Al sobre los soportes G_2 y BM_2 .

Capítulo V. Caracterización del catalizador.

Los ATD de los sistemas impregnados con la sal de Ni se presentan en la figura V.19.

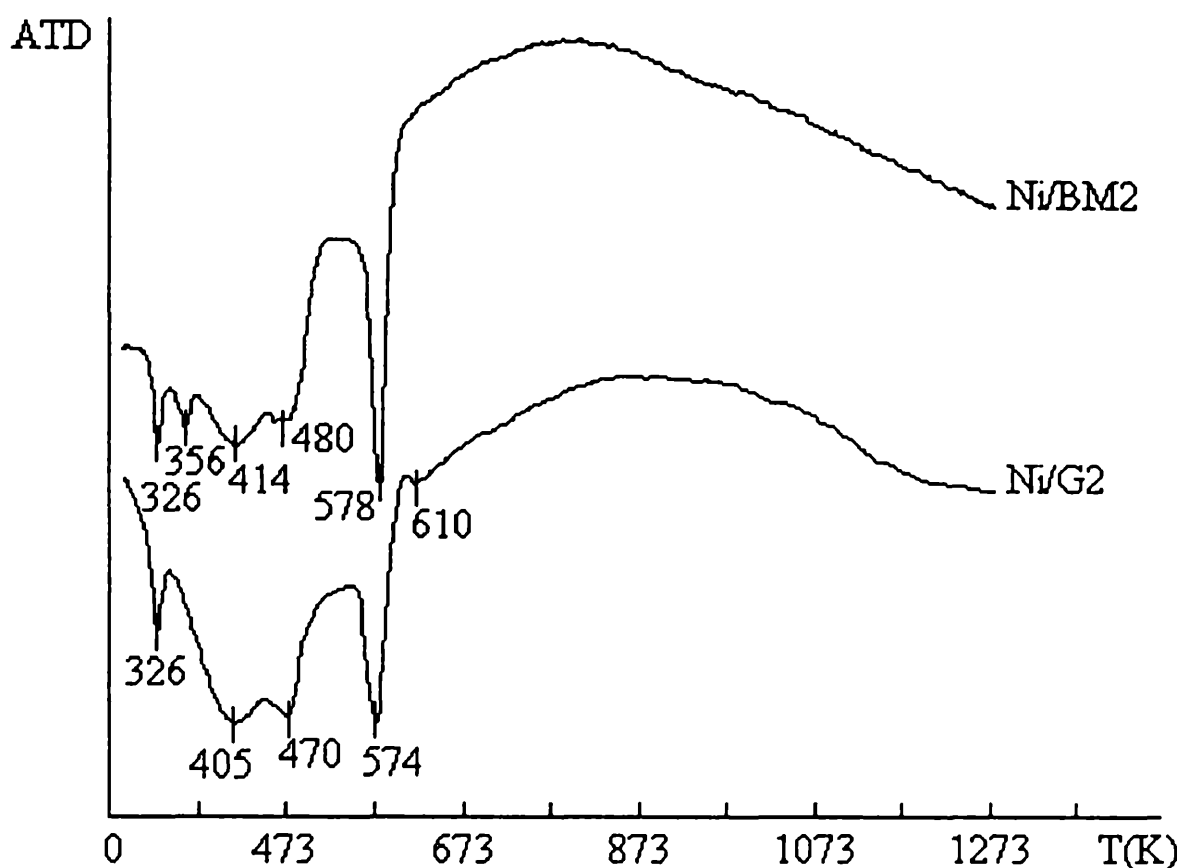


Figura V.19. ATD-TG de la etapa de calcinación de la sal de Ni sobre los soportes G₂ y BM₂.

La descomposición completa de la sal se produce alrededor de 575 K y en el caso particular de los catalizadores sobre el soporte G₂, un pequeño pico endotérmico se presenta a los 610 K. Dado que este soporte ha sido conformado utilizando gel de alúmina, alguna transformación conducente a la formación de un óxido de Ni interactuando con la fase ligante podría ser la explicación de este pico.

En los sistemas coimpregnados con las sales de Ni y Al, tal como se muestra en las figuras V.20 y V.21, los efectos entálpicos se extienden más en temperaturas que en el caso de los sistemas impregnados con Ni solamente. Esto estaría ligado a la formación de precursores de óxidos mixtos entre el Ni y Al, como se determinó en el estudio de los

Capítulo V. Caracterización del catalizador.

sistemas másicos NiAlEV. En cuanto a la pérdida de peso estimada por TG, es de alrededor de un 20%, valor que concuerda aproximadamente con los cálculos teóricos (23%), basados en la cantidad de Ni medida por absorción atómica y en la transformación completa de los nitratos en los óxidos correspondientes.

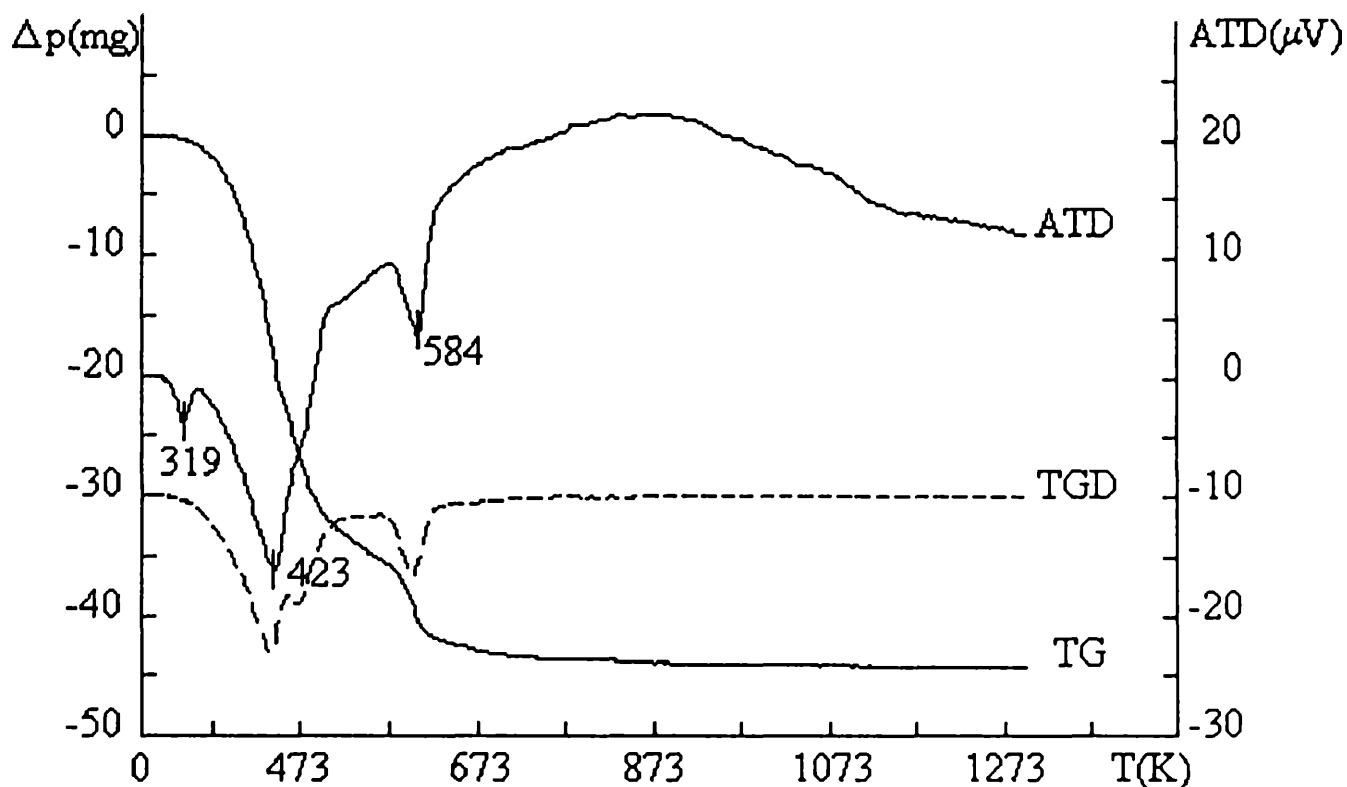


Figura V.20. ATD-TG de la etapa de calcinación de las sales de Ni y Al sobre el soporte G_2 .

Por razones ligadas a las propiedades catalíticas que se discuten en el capítulo VI, la relación $(Al/Ni)^{at} = 0,5$ fue elegida como base para la preparación de los sistemas NiAl/S. La temperatura final de calcinación (873 K), asegura la descomposición total de los nitratos utilizados como precursores, tal como se mostró por ATD-TG. De estos ensayos y de los realizados sobre los sistemas másicos, surge que la coimpregnación de nitratos de Al y Ni (en estado de fusión), permite obtener fases finales de Ni en íntimo contacto con Al, de manera casi similar a lo que se observa a partir de la coprecipitación por alcalinización. También se observó que la impregnación previa con Al, lleva a la obtención de una capa de alúmina u óxido de aluminio sobre los soportes a base de $\alpha-Al_2O_3$, la que podría ser tomada como un promotor o modificador del soporte del

Capítulo V. Caracterización del catalizador.

catalizador final. Esta modificación se tuvo especialmente en cuenta, por lo que al final del trabajo, una parte fue dedicada a la preparación de catalizadores sobre los soportes modificados, con el fin de ensayar sus propiedades catalíticas. Estos soportes modificados por una capa de óxido de aluminio, aparecen como adecuados para estudiar la obtención de catalizadores por el método de depósito-precipitación en presencia de urea, de manera similar a lo que se conoce sobre SiO_2 o $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ [64-66], extendiéndolo en este caso a la $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ sobre la que no se conocen referencias previas.

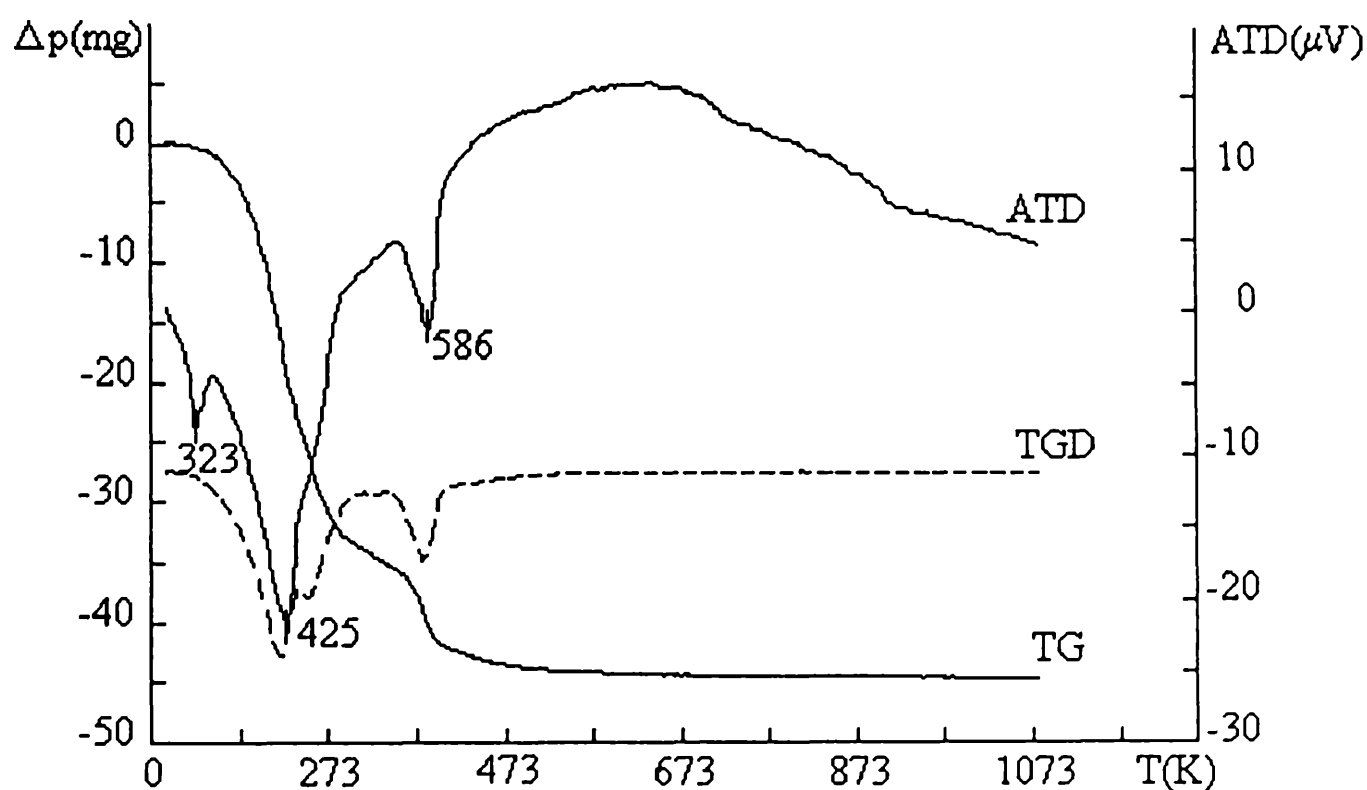


Figura V.21. ATD-TG de la etapa de calcinación de la sales de Ni y Al sobre el soporte BM_2 .

V.3.3. Composiciones en Ni obtenidas.

En la primera parte de esta sección se informa sobre el contenido en Ni que se alcanza en los catalizadores, luego de las etapas de secado y calcinación, para los siguientes casos:

- a) a partir de la doble coimpregnación de sales fundidas de Ni y Al sobre los

Capítulo V. Caracterización del catalizador.

diferentes soportes obtenidos en el laboratorio.

b) a partir de la simple impregnación de Ni sobre soportes modificados por Al.

c) a partir del depósito-precipitación de solución de nitrato de níquel en presencia de urea, sobre soportes modificados.

Para el caso a), el contenido final en Ni (catalizadores analizados por absorción atómica) se presenta en la tabla V.4.

catalizador	NiAl/G ₂	NiAl/B ₂	NiAl/M ₂	NiAl/BM ₂	Ni/G ₂	Ni/BM ₂
% Ni	6,2	4,7	4,4	4,8	8,4	7,4

catalizador	NiAl/G ₁₆	NiAl/BM ₁₆₋₁	NiAl/BM ₁₆₋₃	NiAl/BM ₁₆₋₁₀
%Ni	5,3	4,6	5,6	5,8

Tabla V.4. Contenido en Ni de los catalizadores por doble coimpregnación sobre soportes de las Series 2 y 16.

En todos los casos se advierte que para los catalizadores obtenidos por coimpregnación (utilizando soportes de la serie 2 y 16), la composición en Ni está entre el 4 y el 6%, lo que demuestra la validez del uso de la técnica de preparación de catalizadores para gas de síntesis, a partir de sales fundidas. Esta afirmación se sustenta sólo en la composición en Ni alcanzada en los sólidos obtenidos, siendo necesaria la validación en lo que respecta a las propiedades catalíticas (actividad, selectividad y estabilidad).

La simple impregnación de nitrato de níquel en estado de fusión, sobre soportes modificados, se muestra en la tabla V.5. En este caso también es posible alcanzar valores aceptables en Ni, aún en una sola etapa de impregnación, aunque debe recordarse que la modificación del soporte implica una etapa previa equivalente para depositar la capa de óxido de Al. A esta altura, previo a la discusión de los resultados catalíticos, puede

Capítulo V. Caracterización del catalizador.

considerarse que ambas metodologías conducen a resultados similares.

catalizador	Ni/G ₂ +Al	Ni/BM ₂ +Al
% Ni	4,7	4,4

Tabla V.5. Contenido en Ni de los catalizadores preparados por simple impregnación sobre el soporte modificado.

Finalmente se estudió la técnica de depósito-precipitación con urea. En principio, la idea eje de este análisis reviste carácter más bien académico, debido a que la preparación comercial de catalizadores por este método no resulta simple de realizar. En una primera etapa se intentó depositar Ni, por coprecipitación de Ni y Al en los poros de soportes sin modificar, alcalinizando las soluciones acuosas de nitratos a partir de la hidrólisis de la urea a 363 K. Este método no dio buenos resultados, aún a escala laboratorio; entre otros inconvenientes, se encontraron dificultades ligadas a la fuerte acidez del nitrato de Al, lo que no permite lograr valores de pH adecuados para la coprecipitación, siendo los valores de Ni depositados inferiores al 1%. En cambio, la precipitación de Ni por esta técnica sobre soportes modificados con Al fue posible, alcanzándose valores entre 1,5 y 2,5% (tabla V.6). En este caso se muestra claramente el efecto del agregado de la capa de Al, sobre la cantidad total de Ni fijada.

catalizador	NiDP/G ₂ +Al	NiDP/BM ₂ +Al	NiDP/G ₂	NiDP/BM ₂
% Ni	2,6	1,5	1,2	1,0

Tabla V.6. Contenido en Ni de los catalizadores preparados por la técnica de depósito-precipitación en una sola etapa.

Como conclusión de esta etapa, el método de impregnación con sales fundidas ha permitido obtener catalizadores con adecuados contenidos en Ni sobre soportes de α -

Capítulo V. Caracterización del catalizador.

Al_2O_3 . La técnica de depósito-precipitación conocida para SiO_2 o $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, pudo ser extendida a soportes modificados. Si bien los sistemas generados tienen un contenido en Ni mayor que lo que puede esperarse a partir de soluciones acuosas convencionales, no superan los valores alcanzados con sales fundidas. Estos resultados alientan, sin embargo, a la evaluación de la performance catalítica y a la continuación de nuevas investigaciones en esta dirección.

V.3.4. Propiedades texturales.

Las sucesivas impregnaciones de Ni y NiAl, que se llevan a cabo sobre los soportes obtenidos en el laboratorio, pueden llevar a variaciones en las propiedades texturales de los materiales en estudio. La formación de capas de óxidos de Al sugiere la aparición de una estructura porosa. Las medidas de adsorción de N_2 , para determinar la superficie específica (S_g) de los sólidos, confirmaron esta hipótesis. Estos ensayos se realizaron sobre sistemas preparados por doble impregnación y luego de la etapa de calcinación a 873 K. En la tabla V.7 se presentan los valores de superficie específica para los catalizadores vírgenes. Esta denominación se da a los sistemas que pasaron todas las etapas de preparación, pero que no fueron aún utilizados en condiciones de reacción.

sistema	Ni/G ₂	Al/G ₂	NiAl/G ₂	Ni/BM ₂	NiAl/BM ₂
$S_g(\text{m}^2\text{g}^{-1})$	2,0	10,5	16,1	2,1	7,8

Tabla V.7. Superficie específica (S_g) de los sistemas preparados por impregnación de Ni, Al y NiAl.

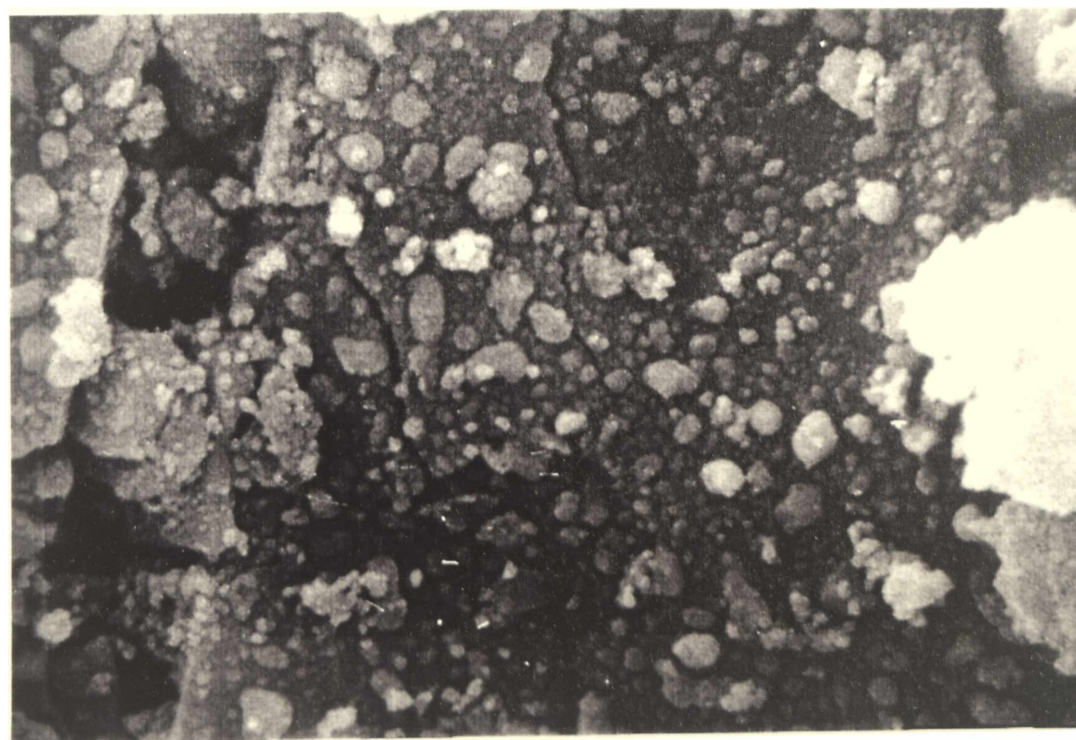
De estos resultados, se observa que la coimpregnación (NiAl/S) lleva a un incremento en S_g , en algunos casos hasta en un orden de magnitud con respecto al soporte original; además se comprueba que este aumento se debe principalmente al agregado del Al, dado

Capítulo V. Caracterización del catalizador.

que en el sistema Al/S (soporte modificado) el incremento en la superficie específica es similar a los sistemas NiAl/S, mientras que los sólidos Ni/S presentan menores variaciones. Estos resultados se ven confirmados por las microfotografías SEM presentadas en las figuras V.22 y V.23.

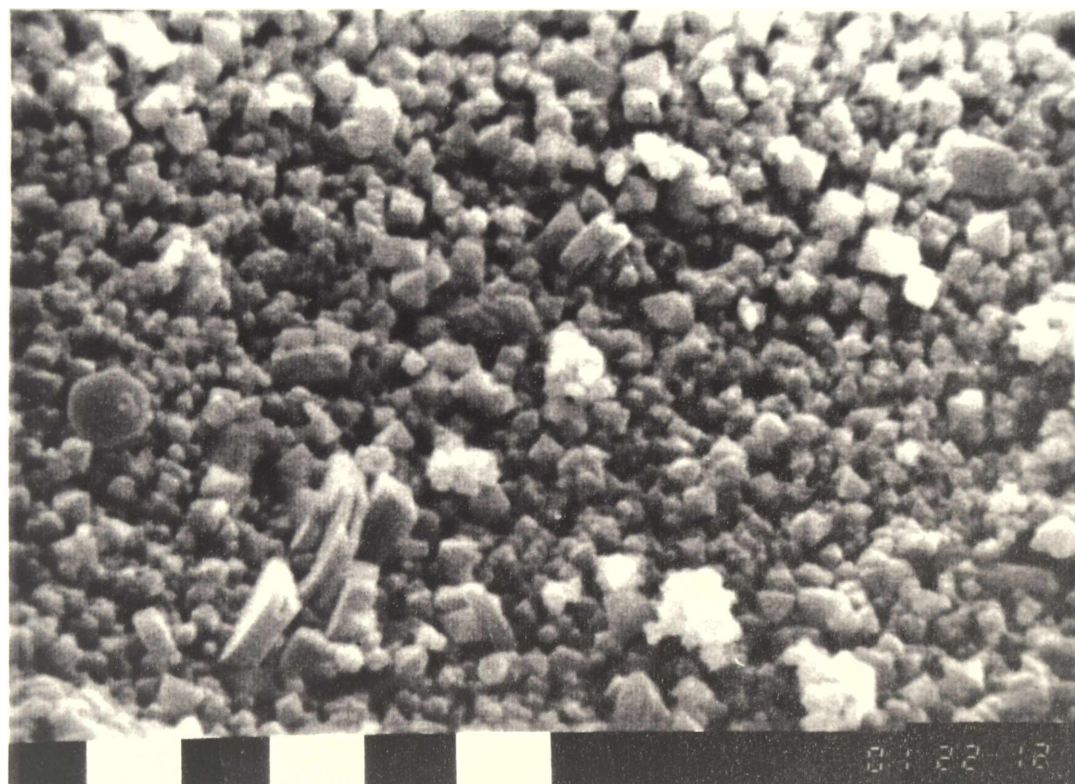


virgen

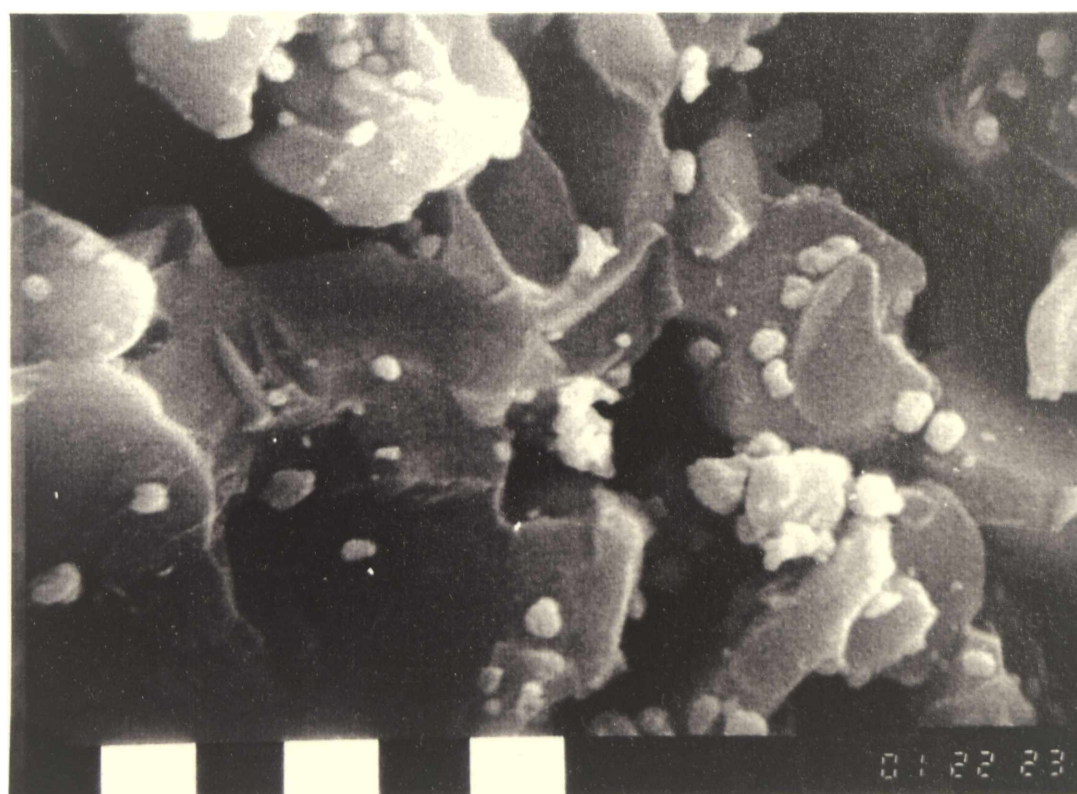


desactivado

Figura V.22. Microfotografías (SEM) del catalizador NiAl/G₂ virgen y desactivado 12 h. (barra= 1 μ)



virgen



desactivado

Figura V.23. Microfotografía (SEM) del catalizador NiAl/BM₂ virgen y desactivado 12 h. (barra= 1 μ)

Capítulo V. Caracterización del catalizador.

Se puede observar que para los sistemas NiAl/S, aparecen sobre las partículas de soporte (capítulo IV, figura IV.12-IV.15), capas de partículas más pequeñas compuestas por Ni y Al (determinado por análisis EDAX acoplado a SEM), las que sin dudas son responsables del incremento superficial observado.

Tal como se ha mencionado en el capítulo II, el sinterizado es una de las principales vías de desactivación de los catalizadores en la reformación con metano. En base a esto, surge la idea de estudiar cuál es el efecto de las condiciones de operación sobre los valores de S_g . Es así que, para los catalizadores preparados sobre soportes G_2 y BM_2 , se estudió la evolución S_g en función del tiempo de desactivación (t_{desact}), siendo el tratamiento de desactivación de los sólidos el descrito en el Anexo II.

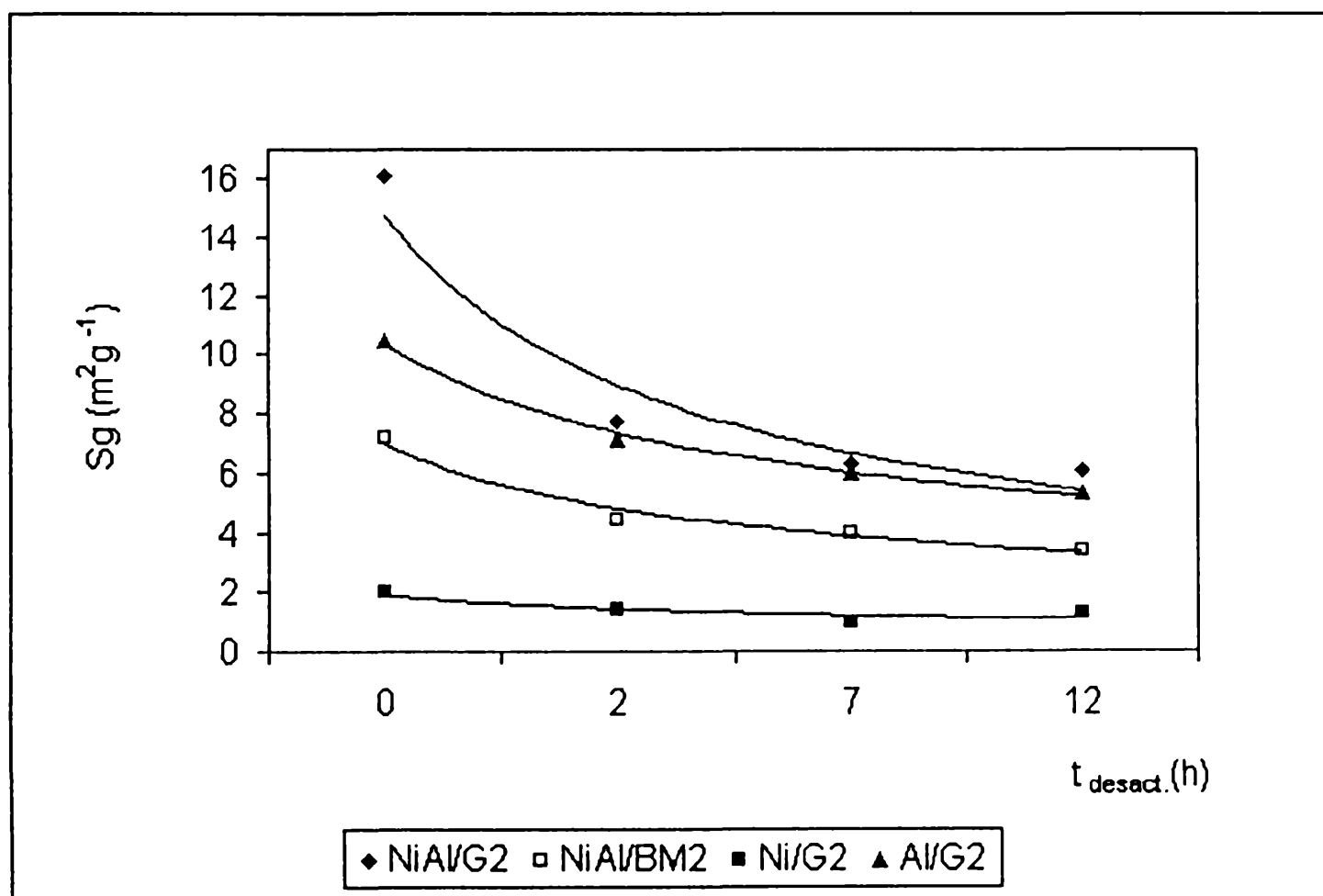


Figura V.24. Evolución de la superficie específica con el tiempo de desactivación para los catalizadores de la serie 2.

Capítulo V. Caracterización del catalizador.

En la figura V.24 se observa que, en todos los casos, Sg cae abruptamente en las 2 primeras horas de desactivación. A partir de ese momento, la velocidad de caída disminuye marcadamente y para el caso particular de los sistemas NiAl/G₂, apenas resulta apreciable.

Los resultados de Sg, mostrados en la figura V.24, son coherentes con las observaciones que se hacen por SEM, donde las microfotografías tomadas sobre muestras después de 12h de desactivación, muestran un incremento en el tamaño de las partículas más pequeñas (originadas por la coimpregnación de Ni y Al), con respecto al mismo tipo de partículas en los catalizadores vírgenes (ver figuras V.22 y V.23). La imagen final de los sistemas NiAl/BM₂ es la de partículas de NiAl depositadas sobre los granos casi limpios del soporte original, mientras que para el NiAl/G₂, sigue apareciendo un conjunto de pequeñas partículas que se asemejan bastante a una capa continua, posiblemente de alúmina. Los sistemas sobre G₂ presentan menores tamaños de partículas finales y mayores Sg que los depositados sobre BM₂.

Sobre los catalizadores de la serie 16 (figura V.25), los resultados son similares a los de la serie 2. En el caso de la serie 16, los mecanismos son más difíciles de evaluar separadamente, debido a que se demostró que estos soportes no están totalmente estabilizados. La sinterización no solo afecta a los sólidos ligados a la fase activa de Ni, sino que también a las partículas de α -Al₂O₃ que, debido a su menor tamaño original, pueden reaccionar e interactuar con el Ni.

Capítulo V. Caracterización del catalizador.

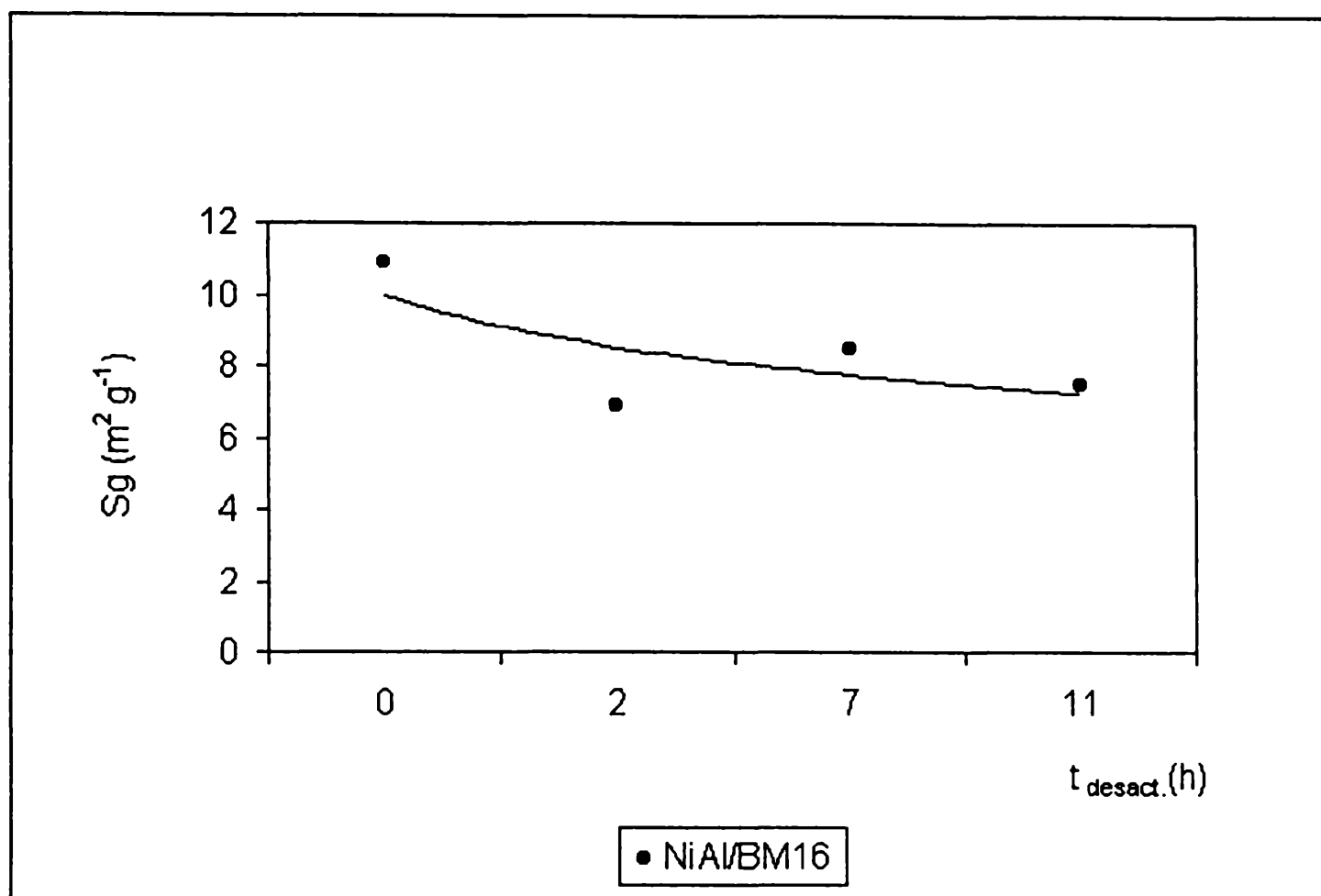


Figura V.25. Evolución de la superficie específica con el tiempo de desactivación para el catalizador NiAl/BM₁₆.

V.3.5. Reducibilidad de los catalizadores soportados.

La TG en atmósfera de hidrógeno, permite seguir la evolución de la reducción del óxido de níquel sobre los sistemas metálicos soportados. Estos termogramas deben discutirse con referencia al NiEV másico, que representa al óxido en estado “puro”, sin las interacciones que se pueden manifestar con el soporte o con promotores de la fase soportada. En todos los ensayos, el cambio de peso determinado es consistente con la reducción completa del Ni²⁺ a Ni⁰, a partir de la composición conocida por absorción atómica.

En la figura V.26 se encuentran graficados los resultados de estas reducciones, representados como los cambios de peso observados en función de la temperatura.

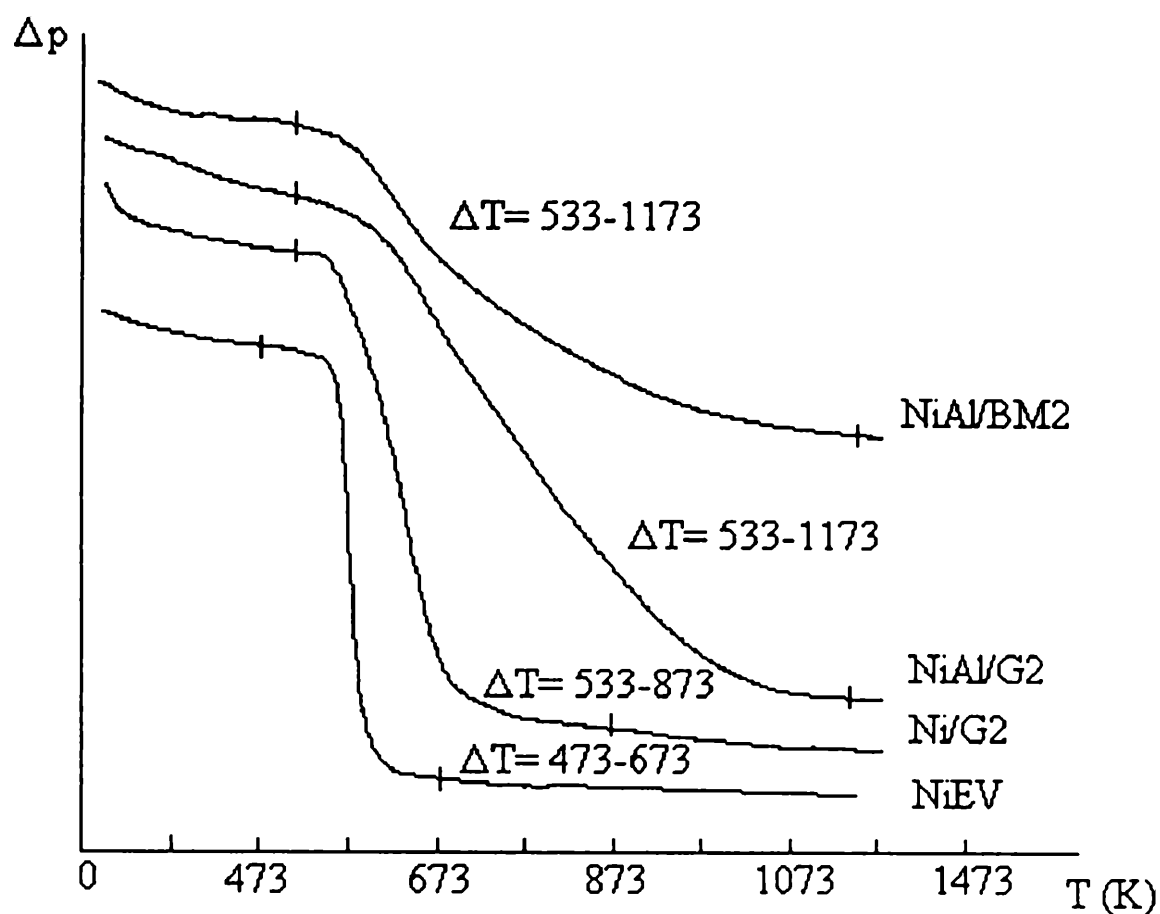


Figura V.26. TG de la etapa de reducción de los catalizadores soportados. NiEV, catalizador másico tomado como referencia.

El catalizador obtenido por impregnación de nitrato de Ni sobre G_2 (Ni/G_2) presenta una zona de reducción más extensa y desplazada alrededor de 70 K con respecto al NiO másico. Esta diferencia estaría relacionada con la existencia de un óxido de Ni en interacción con el gel de alúmina usado como ligante o directamente con el soporte. Recientemente se ha demostrado que si bien la alúmina alfa es considerada como inerte, la impregnación con una sal de naturaleza ácida (tal el caso del nitrato de Ni), puede disolver una pequeña parte del soporte, el que queda al final de la preparación con interacción con el Ni [119]. En los sistemas NiAl/S, se observa un amplio rango de cambio de peso por reducción entre 573-1173 K. Estos diagramas están de acuerdo con lo que anticipaban los resultados ATD-TG y DRX en los sistemas másicos, los que sugerían la formación de fases donde el Ni y el Al están íntimamente relacionados

Capítulo V. Caracterización del catalizador.

(óxidos mixtos, precursores de espinelas). La coimpregnación de soportes con nitratos de Ni y Al fundidos sirve, por lo tanto, para generar catalizadores donde el Ni y el Al se encuentran interactuando fuertemente, lo que es considerado como un hecho positivo para la obtención de fases resistentes al sinterizado.

V.3.6. Dispersión de la fase Ni soportada.

La dispersión de la fase metálica, definida como el número de átomos de Ni superficiales respecto al número total de átomos existentes, es una propiedad importante en cualquier sistema metálico soportado. Esta medida puede ser realizada en forma directa, por quimisorción de moléculas sondas (en el caso del Ni, generalmente se utiliza hidrógeno), o de manera indirecta, por ejemplo a través de la información de tamaños de partículas que da la microscopía electrónica (TEM) o la DRX.

La quimisorción de hidrógeno es adecuada para sistemas a base de Ni, tomando como estequiometría de adsorción $H/Ni^s=1$ [99]. En este trabajo se dispuso de un equipo de adsorción dinámico por pulsos (Anexo I, A.I.10), método que permite obtener valores de la cantidad de hidrógeno quimisorbido con buena aproximación pero que, en este caso, solo pueden considerarse como semicuantitativos por las siguientes razones: a) la reversibilidad en la quimisorción de hidrógeno sobre Ni, hace que la cantidad determinada no pueda ser tomada como una medida de la total adsorbida a saturación (reversible más irreversible) b) la dispersión del Ni para estos sistemas es muy baja, por lo que a concentraciones del orden del 4-5%, implican la necesidad de medir con precisión cantidades muy pequeñas (para 500 mg de muestra, 5% en Ni, $D=1\%$, el volumen de hidrógeno a saturación es $0,05\text{ cm}^3$).

La TEM es la única técnica que da una medida objetiva del tamaño de las partículas metálicas, lo que permite extrapolar el valor de la dispersión. Esta técnica no es disponible en los laboratorios donde se llevó a cabo este trabajo, razón por la cual no pudo ser utilizada en la medida deseada.

En la tabla V.8 se muestran los resultados de superficie metálica (S_M),

Capítulo V. Caracterización del catalizador.

dispersión (D) (su cálculo se desarrolla en el Anexo I, A.I.10) y tamaño de partículas ($d_{\text{par}}^{\text{TEM}}$), obtenidos por quimisorción por pulsos de hidrógeno y TEM, para varios de los catalizadores preparados en el laboratorio.

Tal como era de esperar sobre soportes a base de $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, los valores de dispersión son muy bajos. El tamaño de partículas es similar para todos los materiales, en cambio la dispersión, estimada tomando como base la cantidad de hidrógeno quimisorbida, difiere apreciablemente según el soporte. Los sólidos sobre M_2 quimisorben muy poco hidrógeno, lo que lleva a niveles casi despreciables en la dispersión estimada; sobre los soportes BM_2 y B_2 , también presentan valores inferiores a los determinados sobre G_2 . Estas diferencias en los valores de dispersión calculados a partir de la quimisorción de H_2 , a pesar de la similitud en el tamaño de las partículas ($d_{\text{par}}^{\text{TEM}}$), puede explicarse por 2 mecanismos:

- naturaleza electrónica del Ni dependiente del tipo de ligantes usado.
- las diferencias observadas a partir de las medidas de S_g , se explican por un sinterizado de fases NiAl, que pueden disminuir la concentración de Ni accesible, sin que necesariamente ello implique diferencias en el tamaño de las partículas de la fase activa Ni, medidas por TEM.

catalizador	Ni (%)	S_M ($\text{m}^2_{\text{Ni}}\text{g}^{-1}$)	D (%)	$d_{\text{par}}^{\text{TEM}}$ (nm)
Ni/ G_2	8,4	n.d	n.d.	14
NiAl/ G_2	6,2	0,7	1,7	13
NiAl/ BM_2	4,8	0,3	1,0	13
NiAl/ M_2	4,4	0,02	0,1	14
NiAl/ B_2	4,7	0,2	0,7	14

Tabla V.8. Valores de área metálica, dispersión y tamaño de partícula medidos por adsorción de H_2 y TEM.

Capítulo V. Caracterización del catalizador.

El efecto de un severo tratamiento desactivante, en atmósferas de $H_2/N_2/H_2O$, sobre algunos catalizadores de Ni y NiAl (coimpregnación) fue evaluado por TEM, luego de un periodo de 12 horas de dicho tratamiento (tabla V.9). De acuerdo a lo previsto, los sistemas a base de Ni no promovidos sobre soportes sin modificar, sinterizan fuertemente luego del pretratamiento realizado. Si bien era previsible una mayor resistencia al sinterizado, resulta sorprendente la marcada inhibición a estos mecanismos para las partículas de Ni, generados por la coimpregnación con Al. A partir de estos datos parece claro que el efecto acoplado de la caída de superficie específica, determinada en el punto V.3.4, debe tener una importante influencia en lo que respecta a la cantidad total de Ni accesible, de magnitud equivalente a la del sinterizado en Ni.

catalizador	Ni (%)	d_{part}^{TEM} (nm)
Ni/G ₂	8,4	28
NiAl/G ₂	6,2	17
NiAl/BM ₂	4,8	17

Tabla V.9. Valores de tamaño de partícula de Ni (TEM) luego de 12 h de desactivación.

V.4. Discusión y conclusiones parciales sobre la caracterización de los catalizadores obtenidos.

El análisis de la obtención de sólidos por precipitación simultánea de compuestos conteniendo Ni y Al, a partir de soluciones de sus nitratos, es útil como herramienta de comprensión de la naturaleza de las fases finales que pueden obtenerse en los sistemas catalíticos soportados.

En primer lugar, los resultados que surgen del análisis ATD-TG y DRX (figuras V.1-V.4) de la calcinación de los nitratos de Ni y Al, permite establecer las condiciones

Capítulo V. Caracterización del catalizador.

de activación necesarias para la descomposición de los precursores, al final de las etapas de impregnación o coimpregnación. Se demuestra que la elección de temperaturas de calcinación por encima de 700 K, asegura la transformación total de las sales en los óxidos correspondientes. La cuidadosa determinación de los cambios de peso observados en cada una de estas etapas, ya sea en los sistemas másicos como soportados, estuvo de acuerdo con estas hipótesis.

El estudio de la coprecipitación de hidróxidos de Ni y Al, por alcalinización de las soluciones acuosas de los nitratos correspondientes, permite concluir que esta tecnología conduce a sólidos que si bien no son el objetivo de este trabajo, tienen importancia como contribución al conocimiento general. Este tipo de sistemas catalíticos (hidrotalcitas) son usados para numerosas reacciones de interés: la propia obtención de gas de síntesis hasta hace algunos años, la metanización de óxidos de carbono, hidrogenaciones y deshidrogenaciones que se aplican en petroquímica y química fina. Se demostró que, utilizando relaciones estequiométricas adecuadas ($(Al/Ni)^{at} = 0,5$), es posible coprecipitar hidróxidos de Al y Ni, con estructuras del tipo de las hidrotalcitas, tal como surge del estudio DRX de estos sólidos luego de la etapa de secado (figuras V.8, V.9). La alcalinización que conduce a estos sistemas se logra, ya sea a partir del agregado rápido de amonio (método del pH constante) o por hidrólisis de la urea a temperaturas superiores a 363 K (cercano al método del aumento progresivo del pH). La diferencia entre una metodología y la otra no es muy apreciable, salvo que, en el caso de la urea, la dispersión parece ser mayor.

En principio resulta auspicioso, desde el punto de vista de la influencia positiva sobre el retardo al sinterizado, la fuerte interacción que conservan el Ni y el Al luego de las etapas de calcinación. En la etapa de reducción de los sistemas másicos (figura V.16), se observa un desplazamiento de la zona de reducción a temperaturas mayores que las conocidas para el NiO. Para los sistemas coprecipitados con $(Al/Ni)^{at} = 0,5$ (vía amonio o urea) la reducción se completa a aproximadamente 1200 K. Estos resultados se explican por la presencia de óxidos mixtos o aluminato de Ni (espinela), fases identificadas por DRX. Para $(Al/Ni)^{at} = 2$, el valor de T_m observado (1050 K) y los picos de difracción corresponden claramente a la existencia del $NiAl_2O_4$.

Capítulo V. Caracterización del catalizador.

La coprecipitación de Ni y Al, en el volumen poral de los soportes, debe llevar a la formación de fases conteniendo Ni y Al en fuerte interacción; sin embargo, las dificultades prácticas para llevarla a cabo aún a escala de laboratorio hicieron que se dejara de lado. Partiendo de estas ideas, fue posible depositar Ni por precipitación, a partir de soluciones de nitrato, vía alcalinización con urea, sobre soportes a base de α - Al_2O_3 y α - Al_2O_3 modificada por una capa de Al. En este último caso se alcanzan contenidos en Ni aceptables, seguramente similares a las que se caracterizaron por coprecipitación (las propiedades catalíticas de estos materiales se presentan en el capítulo VI).

El análisis de los sólidos obtenidos por evaporación-descomposición de nitratos de Ni y Al en estado de sales fundidas para $(\text{Al}/\text{Ni})^{\text{at}} = 0,5$; resultó revelador de la formación de estructuras finales semejantes a las obtenidas por coprecipitación vía amonio o urea. Es así que por DRX y TG en H_2 (figuras V.1, V.16), se pudo verificar que los materiales NiAlEV presentan fases del tipo óxidos mixtos y aluminato de Ni luego de la etapa de calcinación. Por lo tanto, puede suponerse que si bien los precursores formados luego del secado son diferentes a los de los sistemas coprecipitados, esta vía permite arribar al final de la activación, a fases con una fuerte interacción entre el Ni y el Al, como en el caso anterior.

La coimpregnación de nitratos de Ni y Al sobre los soportes preparados para este trabajo, conduce a los resultados previstos y deseados; a pesar de los muy bajos volúmenes porales que se disponen. Una sucesión de dos etapas de impregnación-secado-calcinación permite arribar a concentraciones en Ni del 4 al 6% (tabla V.2), cumpliéndose con uno de los objetivos perseguidos. La coimpregnación con sales fundidas, por otra parte, lleva a la obtención de fases donde el Ni y el Al están íntimamente relacionados; esto surge del análisis de la etapa de reducción (figura V.26), donde se observa un desplazamiento importante de la temperatura de reducción con referencia al NiO másico sin interacción, explicable por la formación de óxidos mixtos de Al y Ni. La hipótesis que la coimpregnación lleva a fases activas (Ni) muy resistentes a los fenómenos de sinterizado, resulta firmemente apoyada por el relativamente leve cambio en el tamaño de partículas de Ni (tabla V.9), determinado para NiAl/G₂ o BM₂.

Capítulo V. Caracterización del catalizador.

Aunque no se conocen otros estudios similares para Ni/ α -Al₂O₃, el aumento observado para Ni/G₂ y lo que se reportó en la bibliografía para Ni/ δ -Al₂O₃ [100] son muy superiores a lo que muestran NiAl/S.

El análisis del sinterizado es muy complejo en estos sistemas, resultando erróneo sacar conclusiones a partir simplemente de la observación del tamaño de cristalitas de Ni. La superficie específica aumenta marcadamente, luego de la coimpregnación de Ni y Al o por simple impregnación de Al. Este efecto se presenta sobre todos los soportes (los de la serie 2 y la serie 16), pero con mayor énfasis sobre los G₂, lo que probablemente sea debido a la existencia de puntos de anclaje preferenciales ante la presencia de gel de alúmina. Los resultados de la reducción de los sistemas NiO/G₂, mostrando una mayor temperatura pico que el NiO másico, están de acuerdo con esta hipótesis.

El sinterizado de las fases sólidas, del tipo óxidos mixtos de Ni y de Al, con determinadas estructura y textura, sirve para explicar aparentes contradicciones entre los resultados de adsorción de hidrógeno y TEM. La tabla V.8 muestra que la dispersión determinada vía quimisorción, para NiAl/G₂ o BM₂, está entre 1 y 2% y que el tamaño de partículas de Ni que surge de TEM es de 13 nm. Tomando como base una expresión de la bibliografía [120], que surge de suponer un modelo de partículas de tipo cúbicas ($D(\%) = 100 \cdot (10n^2 + 2n + 1) / (4n^3 + 6n^2 + 3n + 1)$), donde n es el número de mallas por arista del cubo que se calcula con d_{part}^{TEM} , se pueden recalculan los valores de dispersión a partir de los datos de TEM.

En la tabla V.10 se muestran los valores de dispersión que se obtienen de la quimisorción de hidrógeno y de TEM. La dispersión estimada por quimisorción es bastante menor que la que surge de TEM; en estos casos no siempre es descartable la influencia de efectos electrónicos, sobretodo teniendo en cuenta el grado de “intimidad” del Ni y el Al. Sin embargo, la explicación más probable es que, tal como surge del estudio textural en los sistemas coimpregnados, la precipitación conjunta de óxidos de Ni y Al, hace que buena parte del Ni permanezca inaccesible, razón por la que no participa ni en la quimisorción del hidrógeno ni, como se verá en el capítulo VI, en la reacción.

Capítulo V. Caracterización del catalizador.

Catalizador	D(H ₂)	D(TEM)
NiAl/G ₂	1,7	6,5
NiAl/M ₂	0,1	6,1
NiAl/BM ₂	1,0	6,5

Tabla. V.10. Valores de dispersión obtenidos por quimisorción de H₂ y calculados por TEM.

La información que da la microscopía TEM es muy valiosa, como indicación del sinterizado del metal activo, pero no es adecuada para utilizarla exclusivamente en la evaluación de la dispersión o del efecto que los tratamientos desactivantes provocan sobre la superficie total accesible de Ni.

El sinterizado de la fase NiAl depositada se determinó claramente por BET y por microfotografías SEM. Un punto importante a retener es que el incremento en Sg, luego de la etapa de impregnación, se debe principalmente a la presencia de Al y es similar sobre la serie 2 como sobre la serie 16, lo mismo que la caída de Sg en función del tratamiento desactivante. No debe tampoco soslayarse, sobretodo por el comportamiento catalítico, los mayores niveles en Sg y dispersión que se observan sobre G₂, ya sea en los catalizadores vírgenes como desactivados; lo que influye, como se verá en el capítulo VI, en la actividad catalítica. La complejidad global de estos mecanismos, no permite ensayar más que interpretaciones bastante especulativas, pero estos resultados seguramente tienen parte de su génesis en un mejor anclaje de las fases depositadas sobre los soportes preparados utilizando gel de alúmina como ligante (G₂). La desventaja de estos soportes radica en las pobres propiedades mecánicas, las que están por debajo de los valores considerados como aceptables.

Capítulo VI

Capítulo VI. Ensayos catalíticos.

VI.1. Introducción.

En este capítulo se presentan y discuten los resultados concernientes a los ensayos catalíticos que se llevaron a cabo sobre los materiales mostrados en los capítulos previos. Estos ensayos se realizaron sobre los distintos sistemas (másicos y soportados), poniéndose el énfasis en los catalizadores metálicos sobre soportes G y BM, especialmente los pertenecientes a la serie 2 (precursor A₂) por razones que ya fueron expuestas.

La reacción base es la producción de gas de síntesis vía reformación de metano con vapor de agua; al final del capítulo se muestran las propiedades de estos materiales en la reformación con dióxido de carbono y en la oxidación parcial de metano.

En la primera parte de este capítulo se presentan un conjunto de resultados preliminares, que sirven para elegir ciertas condiciones de base: relación (Al/Ni)^{at} en los sistemas soportados y condiciones cinéticas (libres de efectos difusionales). Luego se hace un estudio cinético elemental, que incluye la evaluación de energías aparentes de activación o incrementos térmicos de reacción, orden reacción del metano, efecto del soporte sobre la actividad inicial.

La segunda parte del capítulo está dedicada fundamentalmente al análisis de la estabilidad de estos catalizadores, en presencia de atmósferas altamente desactivantes, principalmente en lo que concierne al sinterizado.

Por último se discuten las performances catalíticas de este tipo de catalizadores, para las mencionadas alternativas tecnológicas a la producción de gas de síntesis a partir de metano: la reformación con CO₂ y la oxireformación u oxidación parcial con oxígeno. Estas alternativas tienen un marcado interés en lo que respecta al uso eficiente de los recursos energéticos y al efecto sobre el medio ambiente.

VI.2. Ensayos preliminares.

Tomando como base los sistemas metálicos soportados sobre G₂ y BM₂, preparados por coimpregnación de nitratos de Ni y Al en estado de sales fundidas, en

Capítulo VI. Ensayos catalíticos.

esta parte se estudian las relaciones $(Al/Ni)^{at}$ óptimas y las condiciones experimentales que aseguren que los ensayos son llevados a cabo en condiciones intrínsecamente químicas. En este último caso, el análisis se hace teniendo en cuenta las posibles interferencias de efectos difusionales intrapastilla e interpastilla.

VI.2.1. Efecto de la relación $(Al/Ni)^{at}$.

En trabajos previos realizados para catalizadores con bajas concentraciones en Ni (obtenidos a partir de soluciones acuosas), se observó que relaciones atómicas $(Al/Ni)^{at}= 0,5$ llevan a sistemas con buenas propiedades catalíticas en la reformación de metano con vapor de agua [68].

Con respecto a sistemas soportados preparados a partir de sales fundidas se realizó un estudio para diferentes catalizadores NiAl/G₂, con relaciones $(Al/Ni)^{at}$ entre 0 y 1, obtenidos luego de dos etapas de coimpregnación.

En la tabla VI.1 se presentan los valores de conversión de metano (X_{CH_4}) y velocidad global de consumo de metano (r_{CH_4}), para diferentes relaciones $(Al/Ni)^{at}$.

$(Al/Ni)^{at}$	Ni (%)	X_{CH_4} (%)	r_{CH_4} ($mol_{CH_4}h^{-1}g_{Ni}^{-1}$)
0	9,0	20,0	1,70
0,2	6,9	21,9	2,40
0,3	6,4	28,0	3,89
0,5	6,2	35,0	4,25
1	5,0	29,9	4,30

Tabla VI.1. Efecto de la relación $(Al/Ni)^{at}$ sobre la velocidad de consumo de metano. (masa de catalizador=0,03 g, T= 873 K, q=180 cm³min⁻¹).

De estos resultados se observa que las mejores performances se logran para

Capítulo VI. Ensayos catalíticos.

sistemas en el orden 0,5 átomos de Al por átomo de Ni. En realidad entre 0,3 y 1 las conversiones son bastante parecidas, pero teniendo en cuenta las composiciones en Ni que se obtienen y la velocidad global de consumo de metano, el valor de 0,5 resulta el más adecuado, por lo que se lo tomó como base para este trabajo.

Para los diferentes sistemas estudiados, se observó que para conversiones por encima del 30 %, la relación H₂/CO estuvo en el orden de 3.

VI.2.2. Búsqueda de condiciones intrínsecamente químicas.

La reacción de reformación se efectúa a muy altas temperaturas, lo que implica velocidades de reacción elevadas. Tomando como punto de partida un valor de dispersión de 1%, se pueden estimar entre 5 y 10 s⁻¹, los llamados números de TON (“Turn over number”, número de moléculas de metano que reaccionan, por átomo de Ni accesible y por segundo). Estos valores dan cuenta de altas velocidades de reacción, condiciones que son muy favorables al control cinético por parte de la transferencia de materia. Por esta razón se impone un análisis crítico de las variables operativas, de manera tal que los datos obtenidos correspondan a un control cinético exclusivamente químico.

Para descartar la influencia de resistencias difusionales sobre los resultados cinéticos, se tuvieron en cuenta los efectos de los mecanismos de transferencia de materia intrapastilla (difusión en medios porosos) e interpastilla (difusión por película).

VI.2.2.1. Resistencias difusionales en el medio poroso.

Las posibles limitaciones difusionales en la transferencia materia en el sistema poroso, son fácilmente verificables a través de la determinación de la velocidad de reacción global en función del tamaño de pastilla [121,122].

Es bien conocido que el flujo de materia en el medio poroso puede ser expresado por una ley del tipo Fick:

Capítulo VI. Ensayos catalíticos.

$$N_A = -D_A \frac{dC_A}{dR} \quad (\text{VI.1})$$

N_A : flujo de A

D_A : difusividad efectiva

C_A : concentración

R: longitud característica de la pastilla

El factor de efectividad es el coeficiente que mide precisamente la influencia de estos efectos. Este factor depende del módulo de Thiele (máxima velocidad de reacción con respecto a 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.

En la tabla VI.2 se muestran los resultados de conversión de metano y velocidad de reacción, para diferentes tamaños de pastilla.

dp (mm)	X _{CH₄} (%)	r _{CH₄} (mol _{CH₄} h ⁻¹ g _{Ni} ⁻¹)
0,60	26,0	3,16
0,30	35,0	4,25
0,15	33,8	4,18

Tabla VI.2. Efecto del tamaño de pastilla sobre la velocidad global de consumo de metano (condiciones del ensayo iguales a las de la tabla VI.1, (Al/Ni)^{at}= 0,5; %Ni= 6,2).

De estos resultados se concluye que es necesario emplear pastillas de 0,30 mm

Capítulo VI. Ensayos catalíticos.

o inferiores, si se desea operar en condiciones donde los efectos difusionales no se manifiesten.

VI.2.2.2. Resistencias difusionales interpastilla.

La transferencia de materia interpastilla encuentra la mayor resistencia en la película que rodea al sólido. Esta transferencia por película puede ser expresada por:

$$N_A = -k_G \Delta C_A \quad (\text{VI.2})$$

El coeficiente de transferencia de materia, k_G , depende fuertemente del número de Reynolds, el que se define por la siguiente expresión:

$$N_{Re} = \frac{Gdp}{\mu} \quad (\text{VI.3})$$

G: flujo másico

μ : viscosidad

dp: diámetro de pastilla

La verificación de la existencia, o no, de control difusional, es fácilmente realizable desde el punto de vista experimental. Dos metodologías pueden utilizarse:

a) variación del N_{Re} manteniendo constante el tiempo de contacto (relación masa de catalizador a flujo másico)

b) para una misma corrida, variación del caudal másico, manteniendo constantes las condiciones de composición y temperatura.

En el caso de la metodología a), si la conversión resulta constante, es aceptable considerar que no hay efectos difusionales por película. Para la metodología b), si el reactor se comporta como diferencial, se acepta la inexistencia de control difusional por

Capítulo VI. Ensayos catalíticos.

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 (velocidad de reacción global constante e independiente del caudal).

En este trabajo se utilizó la metodología b), observándose en la figura VI.1 que por debajo de conversiones del 20%, para los dos tipos de catalizadores de base, los puntos conversión vs. tiempo de contacto se alinean con el origen de coordenadas. Para conversiones mayores el reactor comienza a comportarse de manera integral, lo que será abordado en el próximo punto.

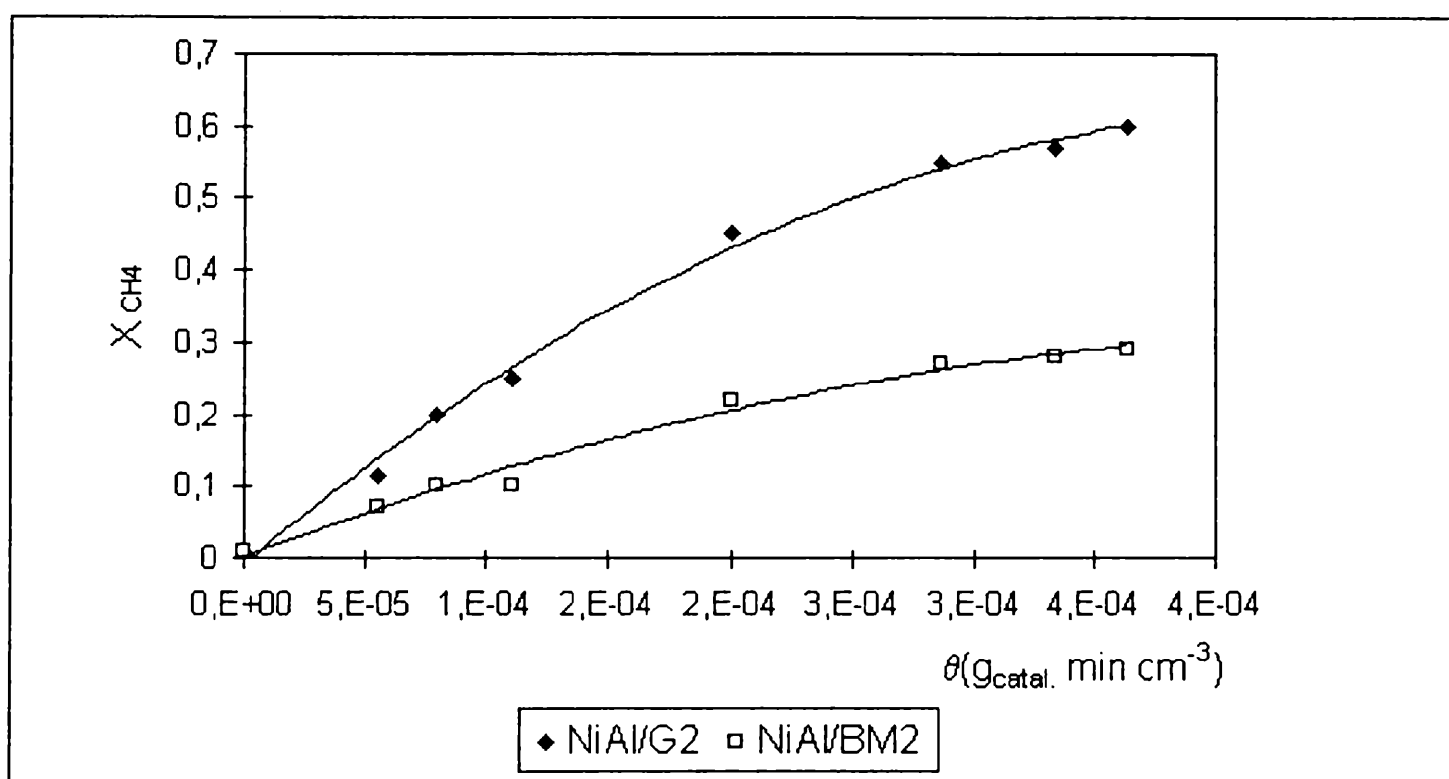


Figura VI.1. Conversión (X_{CH_4}) en función del tiempo de contacto (θ). Masa de catalizador= 0,02 g; $T= 873$ K; $q= 50-400$ cm³ min⁻¹.

Del conjunto de los resultados presentados en esta sección, surge que para conversiones por debajo de 20% el reactor puede considerarse como diferencial, y que para el conjunto de condiciones experimentales correspondientes a este trabajo, no hay riesgos de control difusional, si se utilizan pastillas menores a 0,30 mm.

Capítulo VI. Ensayos catalíticos.

VI.3. Análisis cinético.

El objetivo de este punto no es el de un estudio cinético clásico, sino el de obtener conclusiones sobre similitud o diferencias en el mecanismo de reacción, así como obtener parámetros de actividad que permitan la evaluación racional de los distintos catalizadores estudiados.

El desarrollo cinético sigue el siguiente esquema: energías de activación aparentes, órdenes globales de reacción, constantes específicas de velocidad de reacción, influencia del efecto de ligantes (fosfatos) sobre las propiedades catalíticas.

VI.3.1. Energía de activación aparente o incremento térmico de reacción.

La energía de activación debe ser estimada por un conjunto completo de datos cinéticos, lo que permite evaluar la variación de la constante específica de velocidad de reacción en función de la temperatura. En este caso lo que se calculó es el efecto de la temperatura sobre la velocidad de reacción, medida en condiciones diferenciales, a tres temperaturas entre 873 y 1023 K (pendiente de la curva $\ln r$ en función de la inversa de la temperatura). Por lo tanto los datos de la tabla VI.3 deben ser considerados como valores del incremento térmico de la reacción o energía de activación aparente (E_a).

catalizador	E_a (kJmol ⁻¹)
NiAl/G ₂	82
NiAl/BM ₂	76

Tabla VI.3. Incremento térmico o energía de activación aparente para la reformación de metano con vapor de agua sobre catalizadores NiAl/S.

De esta tabla surge que la dependencia de la velocidad de reacción con la

Capítulo VI. Ensayos catalíticos.

temperatura es idéntica, independientemente del soporte, al menos para los dos catalizadores base estudiados (pertenecientes a la serie 2, conformados por ligantes del tipo gel de alúmina y por mezclas de bentonita con fosfato de monoaluminio).

VI.3.2. Orden de reacción.

El orden global de la reacción con respecto al metano junto al incremento térmico, son informaciones importantes no sólo para el diseño, sino también con referencia a posibles mecanismos fundamentales puestos en juego. En la tabla VI.4 se muestran valores de conversión en función de la presión parcial de metano, manteniendo el resto de las composiciones constantes (ajustando con inerte, N₂), la temperatura y el tiempo de contacto (relación entre la masa de catalizador y el caudal).

catalizador	NiAl/G ₂				NiAl/BM ₂															
	p _{CH₄} (kPa)	X _{CH₄} (%)	p _{CH₄} (kPa)	X _{CH₄} (%)	p _{CH₄} (kPa)	X _{CH₄} (%)	p _{CH₄} (kPa)	X _{CH₄} (%)	p _{CH₄} (kPa)	X _{CH₄} (%)										
	2,0	20,0	4,0	18,4	5,0	18,7	12,0	13,5	2,5	11,5	4,0	10,0	5,0	9,1	6,0	8,7	7,0	8,9	12,0	7,0

Tabla VI.4. Conversión en función de la presión parcial de metano. (p_{H₂}= 20 kPa, p_{H₂O}= 20 kPa, T= 873 K, m_{cat}= 0,020g, q= 250 cm³min⁻¹).

Para ambos catalizadores, los resultados obtenidos son semejantes. La muy escasa sensibilidad de la conversión con la presión parcial de metano es indicativo de un orden de reacción próximo a uno.

En la figura VI.2, se muestra la representación logarítmica de la velocidad de reacción en función de la p_{CH₄} (ln r vs. ln p_{CH₄}, n=∂ln r/∂ln p_{CH₄}). En esta figura se aprecia una cierta disminución de la pendiente de la curva ln r vs. ln p_{CH₄}, lo que indicaría una influencia de los términos de adsorción para las más altas presiones parciales de metano, efecto que ha sido señalado en el capítulo II. Para las condiciones

Capítulo VI. Ensayos catalíticos.

de reacción base de este estudio, puede considerarse con aceptable precisión el orden uno (los ensayos catalíticos se hacen para presiones parciales de metano en el orden de 5 kPa).

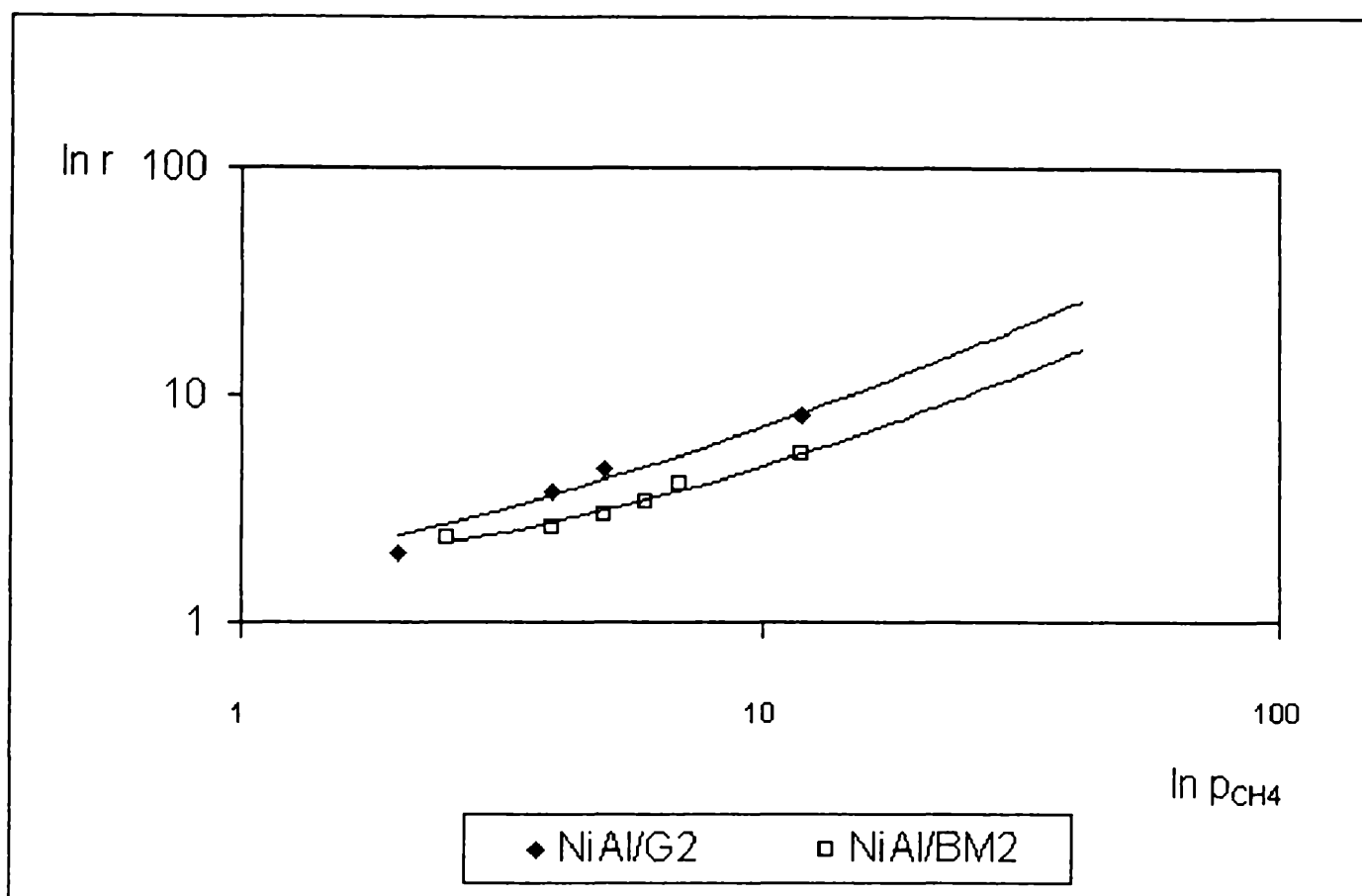


Figura VI.2. Representación logarítmica de la velocidad global de reacción en función de la presión parcial de metano.

La similitud en el orden de reacción y en las energías de activación para los catalizadores sobre G_2 y BM_2 , significan que, al menos desde el punto de vista mecanístico, los comportamientos son similares sobre ambos tipos de soportes.

Aunque en principio no puede descartarse algún efecto del fosfato para BM, es evidente que las diferencias son pequeñas entre NiAl/G y NiAl/BM. Esta diferencia parece bastante ligada a los valores de las dispersiones, tal como lo muestran los datos de la tabla VI.5, donde no se observa un efecto marcado del tipo de soporte. Esto estaría en contradicción con algunos trabajos que sugieren que el soporte juega un papel fundamental [6], debido al aporte que hacen al mecanismo, de acuerdo a la capacidad de adsorción de agua de los mismos. En base a los resultados aquí mostrados, esta

Capítulo VI. Ensayos catalíticos.

influencia sobre la velocidad de la reacción no parece ser tan determinante.

catalizador	r_0 ($\text{mol}_{\text{CH}_4}\text{h}^{-1}\text{g}_{\text{Ni}}^{-1}$)	r_0^s ($\text{mol}_{\text{CH}_4}\text{h}^{-1}(\text{g}_{\text{Ni}}^s)^{-1}$)
NiAl/G ₂	4,25	250,8
NiAl/BM ₂	2,95	296,0

Tabla VI.5. Valores de velocidad de reacción por Ni total (r_0) y por Ni superficial (r_0^s) (quimisorción de H₂) para catalizadores vírgenes. Condiciones idénticas a las de la tabla VI.4 para $p_{\text{CH}_4}=5$ kPa.

VI.3.3. Análisis cinético en regimen integral.

Observando las curvas presentadas en la figura VI.1, se advierte que para conversiones mayores a aproximadamente el 20%, el sistema deja de operar en regimen diferencial.

Teniendo en cuenta el comportamiento de primer orden observado para el metano, en condiciones de reactor diferencial, los parámetros cinéticos se ajustaron a partir de esta base. Para el caso específico del sistema en estudio, las dos reacciones principales son:



La reacción (VI.5) está generalmente próxima al equilibrio termodinámico [2,4], mientras que para la reacción (VI.4), el aporte de la inversa (metanización) es importante que se lo tenga presente. El regimen integral puede analizarse considerando la contribución de la reacción inversa junto con la directa, con la constante de equilibrio

Capítulo VI. Ensayos catalíticos.

de la reacción (VI.4) (K_1) incorporada en la expresión cinética y la reacción (VI.5) en equilibrio. Con estas hipótesis, y utilizando una expresión de primer orden para la reacción directa, la velocidad de reacción queda de la siguiente manera:

$$r_1 = k \left(P_{CH_4} - \frac{P_{CO} P_{H_2}^3}{P_{H_2O} K_1} \right) \quad (VI.6)$$

Las presiones parciales se calculan en función del análisis estequiométrico del Anexo II. Es así que los valores de p_j son expresados en función de x_1 y x_2 , que definen los avances de reacción por mol de metano alimentado (x_1 coincide entonces con la conversión). Postulando la reacción (VI.5) en equilibrio, x_2 puede ser expresada en función de x_1 . A partir de estas consideraciones y suponiendo válida la hipótesis de flujo pistón, para el caso isotérmico:

$$F_{CH_4}^0 \frac{d x_1}{d m_{cat}} = r_1 \quad (VI.7)$$

$F_{CH_4}^0$ es el caudal de metano alimentado. A partir de (VI.6), puede estimarse la constante específica de velocidad de reacción, de la siguiente manera:

$$k = \frac{F_{CH_4}^0}{m_{cat}} \int \frac{d x_1}{P_{CH_4} - \frac{P_{CO} P_{H_2}^3}{P_{H_2O} K_1}} \quad (VI.8)$$

Es así que se pueden estimar los valores de la constante específica de velocidad de reacción, k_0 (el subíndice cero se refiere a los catalizadores vírgenes, tiempo cero de desactivación), para distintos ensayos catalíticos. Los valores obtenidos de k_0 ($\text{moles}_{CH_4} h^{-1} g_{Ni}^{-1} MPa^{-1}$), para un determinado conjunto de condiciones operativas sobre catalizadores vírgenes del tipo NiAl/S, se dan en la tabla VI.6.

Capítulo VI. Ensayos catalíticos.

catalizador	NiAl/G ₂					NiAl/BM ₂			
X _{CH₄} (%)	55,0	45,0	25,0	19,0	11,5	28,0	22,0	10,0	7,0
k ₀	963	948	891	934	905	758	693	650	690

Tabla VI.6. Valores de k₀ obtenidos a partir de la expresión (VI.8).

De estos resultados, se puede observar que los valores de k₀ son aproximadamente constantes para un importante intervalo de valores de conversión. Por lo tanto, las hipótesis hechas referidas al orden de reacción y al efecto integral, son consideradas aceptables y tomadas como base para el cálculo de las performances de los distintos catalizadores ensayados en este estudio.

VI.3.4. Efecto de la concentración de fosfato para sistemas soportados sobre BM.

La presencia de fosfatos (estructuras bien determinadas en las caracterizaciones del capítulo III) puede tener alguna influencia sobre la actividad catalítica. Concerniente a la activación de metano, no se cuenta con referencias respecto al efecto que puede promoverse, por lo tanto se analizó la influencia de distintas concentraciones de fosfatos sobre la constante específica de velocidad de reacción (k₀), de catalizadores vírgenes a 873 K, para los sistemas NiAl/BM₂ y NiAl/BM₁₆. Los resultados obtenidos se muestran en la tabla VI.7.

soporte	BM ₁₆ -1	BM ₁₆ -3	BM ₁₆ -10	BM ₂ -3	BM ₂ -7
k ₀	950	820	690	690	640

Tabla VI.7. Constantes específicas de velocidad de reacción para catalizadores vírgenes NiAl/BM con diferentes contenido en fosfato.

Capítulo VI. Ensayos catalíticos.

Del análisis de los resultados de la tabla VI.7, la concentración en fosfato no afecta marcadamente a la actividad catalítica. Estos resultados sugieren una muy leve tendencia al envenenamiento con el aumento en el contenido en P. Esto se observó siempre que se preparó un conjunto de catalizadores simultáneamente, comunmente llamado “de un mismo batch”, lo que estaría indicando que la tendencia existe. La caída es, sin embargo tan poco pronunciada, que las diferencias en k_0 son menores a las que se consideran como errores experimentales, por lo que no permiten conjeturar sobre un efecto demostrado del P sobre la actividad catalítica.

VI.4. Estabilidad de los catalizadores preparados.

Tal como se ha mencionado a lo largo de este trabajo la estabilidad es una propiedad fundamental en el desarrollo de estos catalizadores. Teniendo en cuenta los niveles de temperatura termodinámicamente necesarios para producir gas de síntesis, se analizó en detalle la desactivación térmica, eligiéndose condiciones operativas que minimicen cualquier otro tipo de penalización de la actividad (formación de coque o envenenamiento). Para Ni, por encima de 750 K, el efecto de la temperatura sobre el fenómeno de sinterizado es dramático; por ejemplo, aún en presencia de atmósferas inertes, la superficie metálica de Ni/SiO₂ cae por debajo del 60%, luego de una hora de tratamiento en He a 873 K [123,124]. Para Ni sobre alúminas δ y γ , valores de energías de activación de hasta 300 kJ mol⁻¹ han sido reportados [96,98,100].

El desarrollo de sistemas catalíticos a base de Ni realizado hasta aquí, enfatizó la necesidad de generar mecanismos para promover la estabilidad de la fase metálica. La utilización de Al en interacción con la fase activa Ni, como promotor de la estabilidad térmica, llevó a la preparación de distintos sistemas catalíticos con estas características (capítulo V). Los resultados obtenidos se presentan según el orden siguiente: catalizadores másicos, catalizadores soportados sobre BM₂ y G₂ vía coimpregnación de sales fundidas (NiAl/S), catalizadores impregnados sobre soportes BM₂ y G₂ modificados por una capa de óxido de Al (Ni/S+Al), efecto de la naturaleza del soporte (soportes de la serie 2 y de la serie 16), catalizadores obtenidos por depósito-

Capítulo VI. Ensayos catalíticos.

precipitación vía urea de soluciones de nitrato de Ni, sobre soportes BM₂ y G₂ y modificados (NiDP/S y Ni/S+Al), influencia de la atmósfera (tratamiento desactivante con o sin vapor de agua).

VI.4.1. Catalizadores máxicos.

Los catalizadores máxicos, cuya preparación y caracterización se vio en el capítulo V fueron ensayados para la determinación de la estabilidad térmica en condiciones de reacción. Estos materiales máxicos fueron preparados a partir de la precipitación de las sales de Ni y de Ni y Al con $(Al/Ni)^{at} = 0,5$; por descomposición-evaporación (NiEV y NiAIEV, respectivamente), depósito-precipitación vía alcalinización con urea (NiAlCOPU) y por coprecipitación vía alcalinización con solución amoniacal (NiAlCOPN).

De los análisis por DRX y ATD-TG, se estableció claramente la íntima relación entre el Al y el Ni al final de la etapa de calcinación, ya sea para sistemas obtenidos por vías físicas (NiAIEV) o sistemas preparados por vías químicas (NiAlCOPU y NiAlCOPN), lo que sugiere la posibilidad de presentar una buena respuesta frente al proceso de sinterizado. Para ello se realizaron ensayos de estabilidad basados en la determinación de la evolución de los cocientes de actividad (κ) del catalizadores en función del tiempo de desactivación. Este cociente de actividad está definido como la relación entre el valor de la constante de velocidad de reacción a un tiempo t de desactivación (k_t) y la correspondiente constante a tiempo cero de desactivación (k_0), correspondiente en este caso al catalizador vírgen. Tal como se describe en el Anexo II, la desactivación fue realizada exponiendo las muestras a una corriente de N₂/H₂/H₂O= 80/10/10, durante dos horas a 1073 K. De este modo se evalúan los niveles de actividad de los catalizadores a tiempo cero de desactivación ($t_{desact.} = 0h$) y a las dos horas ($t_{desact.} = 2h$). Los resultados de estos ensayos son presentados en la tabla VI.8 y como puede verse, los mismos muestran que efectivamente, las condiciones de reformación favorecen la desactivación de los catalizadores. Esta tendencia depende del tipo de sistema analizado.

Capítulo VI. Ensayos catalíticos.

En los sólidos NiEV la caída en el nivel de actividad resulta ser dramática y casi total, en cambio en los sistemas que parten de la mezcla de sales (NiAIEV, NiAICOPU y NiAICOPN) la pérdida de actividad resulta ser menor. En un primer análisis, se puede ver que la presencia del Al presenta un efecto fundamental para la estabilidad de los catalizadores, tal como se sugirió en el capítulo V, tomando en cuenta los resultados arrojados en las caracterizaciones por ATD-TG y DRX. La existencia de precursores (óxidos mixtos y aluminatos), donde el Ni y el Al están íntimamente relacionados, luego de la reducción del Ni, se generan fases de óxidos de Al altamente dispersas entre los cristalitos de la fase activa, que actúan como barreras que inhiben marcadamente la movilidad del Ni, favoreciendo de este modo la estabilidad térmica del sistema.

catalizador	κ_0	κ_2
	$t_{\text{desact.}} = 0 \text{ h}$	$t_{\text{desact.}} = 2 \text{ h}$
NiEV	1	<0,05
NiAIEV	1	0,85
NiAICOPU	1	0,75
NiAICOPN	1	0,70

Tabla VI.8. Valores del cociente de actividad (κ) para los catalizadores máxicos vírgenes y desactivados 2 h.

Estos resultados cinéticos sirven, además, para confirmar las hipótesis provenientes de la reducción térmica programada y DRX. A pesar que durante las etapas intermedias de las preparaciones, los precursores estables son diferentes -en los catalizadores NiAICOPN y NiAICOPU (hidrotalcitas) y en NiAIEV (nitratos)- los sólidos obtenidos al final de la etapa de calcinación presentan propiedades similares: fases aluminatos (DRX), zonas de reducción comparables (TG), estabilidad frente al sinterizado.

VI.4.2. Catalizadores soportados.

La tendencia actual indica que los sistemas catalíticos utilizados para la reformación del gas natural son del tipo soportados. Dada las severas condiciones del proceso, se requiere la disponibilidad de soportes estables térmicamente (revisión presentada en el capítulo II).

Desde el punto de vista de la preparación, los catalizadores másicos y soportados presentan algunas características que los vinculan. Los sistemas NiAlEV, obtenidos por evaporación y descomposición de nitratos de Ni y Al en estado de fusión, son compatibles con la coimpregnación de Ni y Al (sistemas NiAl/S). La vía coprecipitación con urea (NiAlCOPU), pretende simular el método de depósito-precipitación propuesto en la bibliografía para obtención de sistemas Ni/SiO₂ [65]. La mencionada coprecipitación con amonio (NiAlCOPN), sirve como referencia, dado que es una ruta clásica para la obtención de catalizadores coprecipitados con elevada interacción entre el Ni y el Al.

VI.4.2.1. Coimpregnación de Ni y Al.

La metodología estandar, elegida para la evaluación de los catalizadores soportados, consiste en obtener las constantes específicas de velocidad de reacción (generalmente a 873 K), en función del tiempo de desactivación, expresando los resultados como el cociente de actividad (κ), definido en el párrafo previo al tratar los sistemas másicos. El proceso de desactivación (Anexo II), se basa en la exposición de los materiales a un tratamiento en flujo de N₂/H₂/H₂O= 80/10/10 a 1023 K, durante diferentes tiempos (generalmente 2, 7 y 12 h).

En las figuras VI.3 y VI.4 se muestran los resultados de estos ensayos de estabilidad para NiAl/G₂ y NiAl/BM₂, en ambos casos con referencia al catalizador no promovido Ni/G₂ y Ni/B₂.

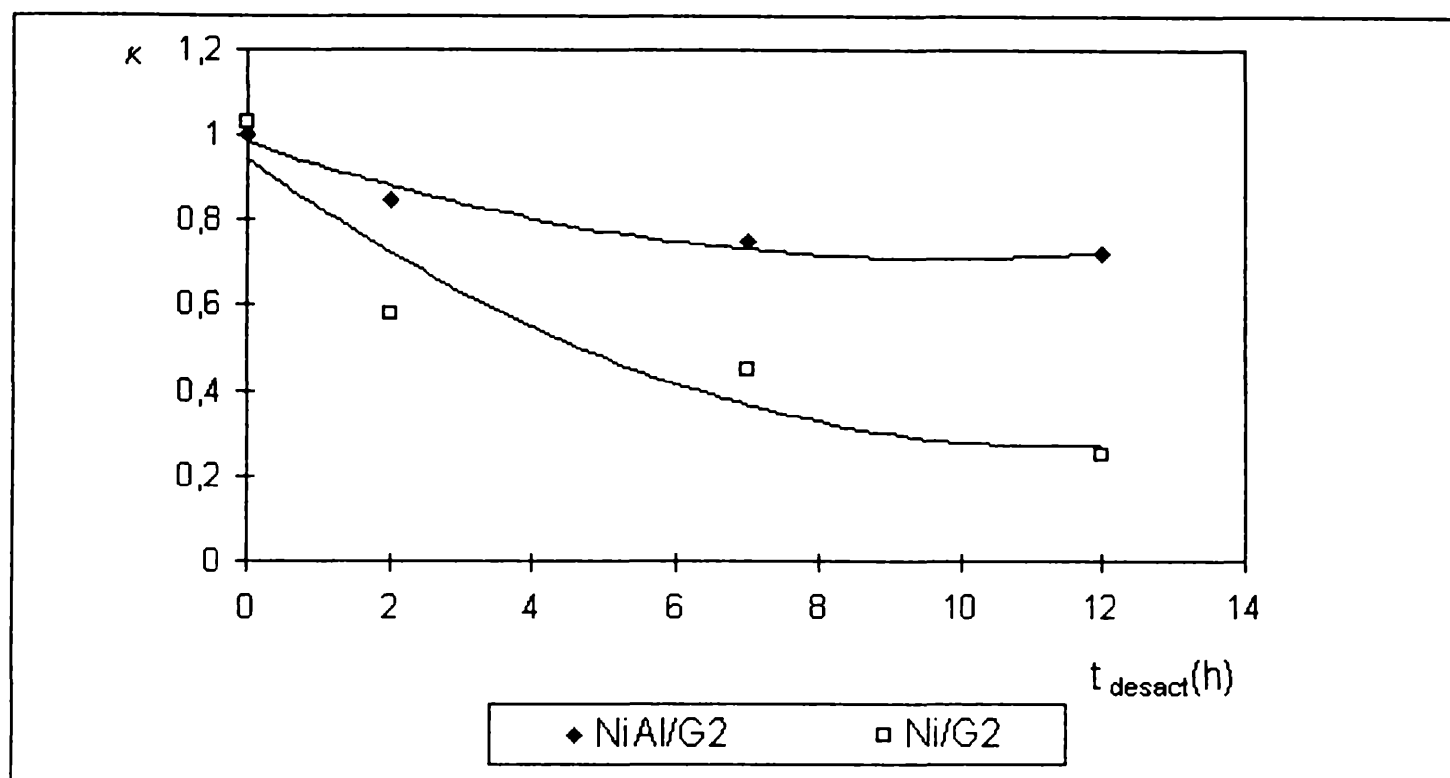


Figura VI.3. Evolución del cociente de actividad (κ) para los sistemas Ni/G₂ y NiAl/G₂

Estos resultados indican que, tal como se anticipaba en el capítulo V, la coimpregnación con Al, genera sólidos con mayor estabilidad que los preparados por impregnación de Ni solamente. Para el caso de los materiales preparados sobre el soporte BM₂ (figura VI.4), la promoción con Al es fundamental para obtener aceptables niveles de estabilidad; el sistema no promovido se desactiva casi totalmente luego de 2 horas de tratamiento sinterizante. En el caso de los materiales sobre G₂ (figura VI.3), existen diferencias en lo que respecta a la estabilidad de los sólidos promovidos con Al y los no promovidos, aunque en este caso Ni/G₂ sufre un proceso de desactivación menor que el equivalente sobre BM₂. Esto también es coherente con las conclusiones que surgen de las caracterizaciones, donde se vio que la presencia de gel de alúmina como ligante, favorece la existencia de zonas de anclaje del precursor durante la impregnación, lo que no ocurre (u ocurre mínimamente) sobre α -Al₂O₃; siendo este anclaje estabilizante de la fase activa.

Capítulo VI. Ensayos catalíticos.

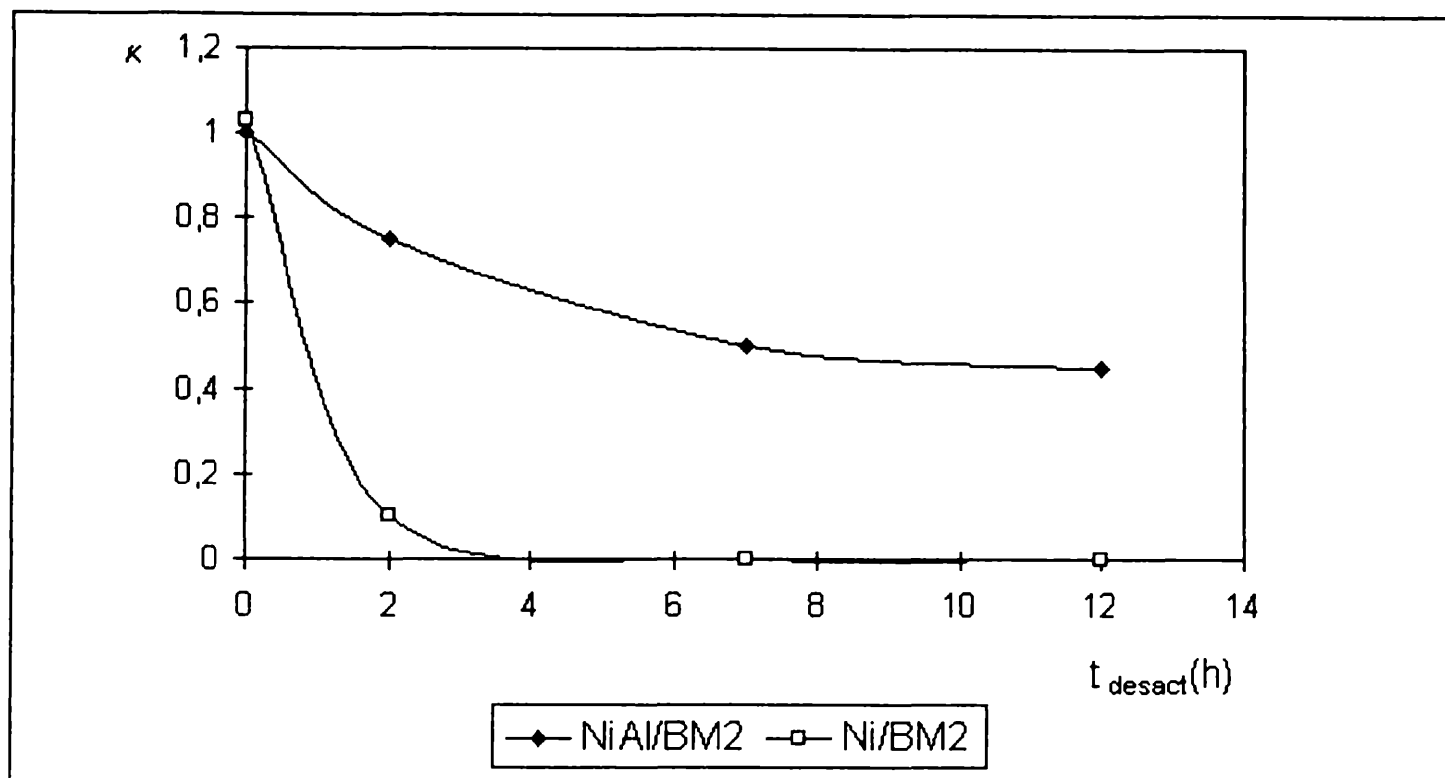


Figura VI.4. Evolución del cociente de actividad (κ) para los sistemas Ni/BM₂ y NiAl/BM₂.

Los niveles de desactivación observados no pueden ser explicados por el simple sinterizado del Ni metálico. Puesto que para $d_{\text{part}} > 10\text{nm}$, no hay sensibilidad a la estructura [48,125], se puede estimar la probable disminución de la actividad debido al crecimiento del tamaño de partículas de Ni. Si se tiene en cuenta que la evolución del $d_{\text{part}}^{\text{TEM}}$, entre el catalizador vírgen y el desactivado durante 12 h, es de sólo 14 a 17 nm (tablas V.8 y V.9), se llegaría a un cociente de actividades mayor a 0,8 para todos los casos. En cambio, el cociente κ obtenido experimentalmente es bastante menor, por lo que debe pensarse en otros mecanismos adicionales.

Observando la tendencia de las curvas de la figura V.24, donde se grafica la evolución de S_g con el tiempo de desactivación, se puede decir que el comportamiento es comparable para ambos sistemas (NiAl/G₂ y NiAl/BM₂), y así resulta que el mecanismo de sinterizado global, que comprende el sistema NiAl en su conjunto, puesto en evidencia por la disminución de S_g , juega un papel tan importante como el sinterizado específico de la fase metálica Ni. No resulta extraño, entonces, la apreciable constancia que presentan los valores de k_0/S_g (en $\text{moles}_{\text{CH}_4} \text{g}_{\text{cat}}^{-1} \text{MPa}^{-1} \text{h}^{-1} \text{m}^{-2}$) en la tabla VI.9.

Capítulo VI. Ensayos catalíticos.

k_0/Sg	0	2h	7h	12h
NiAl/G ₂	63	95	103	105
NiAl/BM ₂	77	98	66	73

Tabla VI.9. Valores de k_0/Sg para para los sistemas NiAl/G₂ y NiAl/BM₂, para t_{desact} = 0, 2, 7 y 12h.

Los resultados discutidos en este párrafo muestran mayor caída para NiAl/BM₂ que para NiAl/G₂. Las fases NiAl sobre G₂ se estabilizan a un nivel de dispersión mayor que sobre BM₂, tal como surge de los valores de Sg y de las microfotografías SEM presentados en el capítulo V (tabla V.7, figuras V.22 y V.23). Debe recordarse, como un dato muy importante, que desde el punto de vista de su utilización industrial, los catalizadores NiAl/G₂ no poseen propiedades mecánicas aceptables.

El comportamiento correspondiente a los sistemas catalíticos obtenidos por coimpregnación de Ni y Al sobre soportes de la serie 16 se presenta graficado en la figura VI.5.

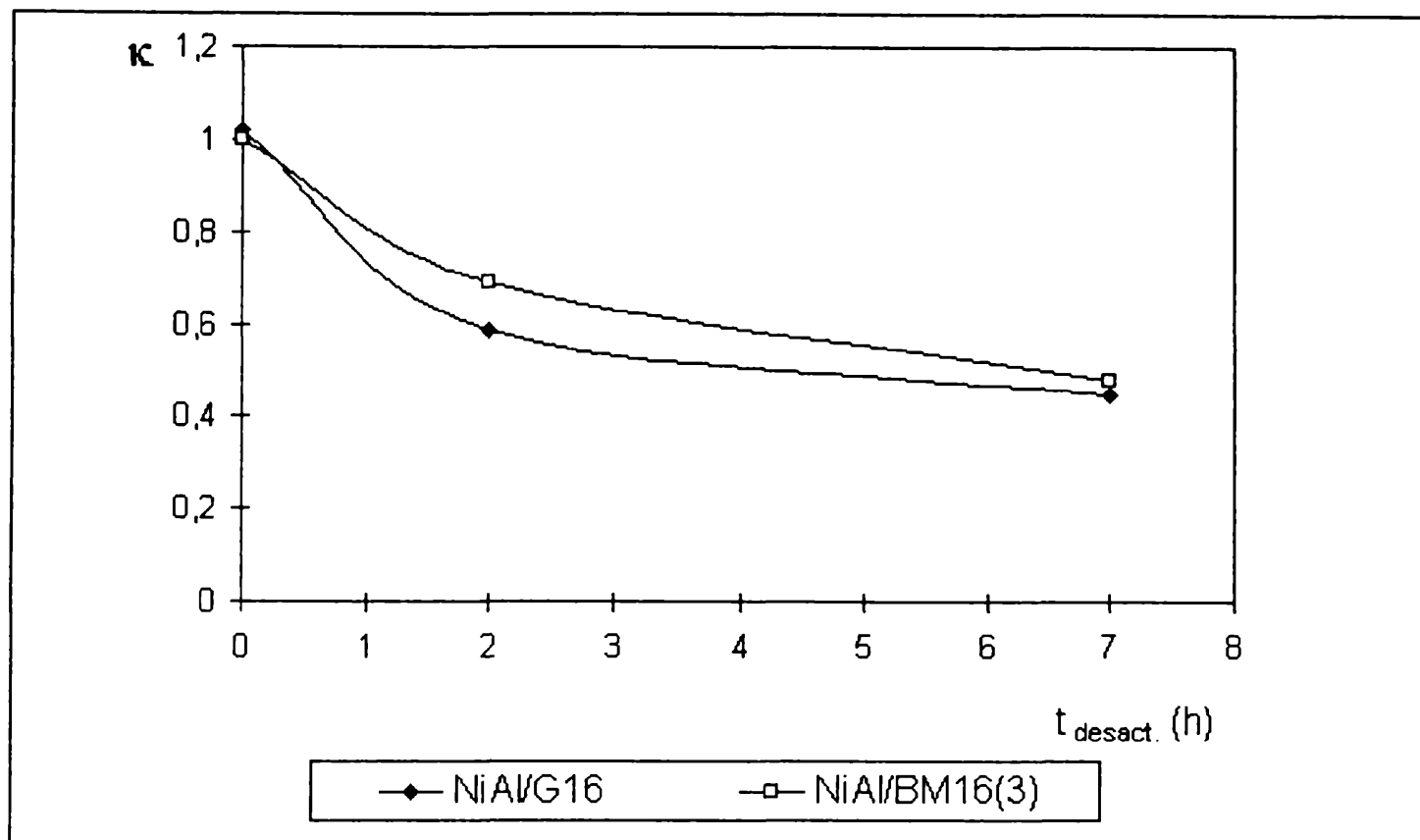


Figura VI.5. Evolución del cociente de actividad (κ) para los sistemas NiAl/S₁₆.

Como puede verse, los catalizadores pertenecientes a la serie 16 presentan una evolución del cociente de actividad con el tiempo de desactivación, comparable a la de los de la serie 2, salvo que no se notan mayores diferencias entre BM y G. Esta independencia con respecto al tipo de ligante, también fue observada y discutida en el capítulo IV, cuando se presentaron las propiedades texturales y mecánicas de los soportes (tablas IV.2 y IV.4, figuras IV.21 y IV.22). El sinterizado de las fases depositadas (NiAl, mediciones de Sg) y el del Ni medido por el crecimiento de las partículas metálicas (análisis TEM), junto con el de las partículas elementales del soporte (análisis SEM), controla las propiedades catalíticas, eliminando la influencia del ligante sobre estos soportes.

VI.4.2.2. Efecto de la modificación del soporte.

En este punto se presentan los resultados de los ensayos catalíticos realizados

Capítulo VI. Ensayos catalíticos.

para los sistemas donde el soporte fue modificado con una capa de alúmina, previamente a la incorporación del Ni. Las velocidades de reacción medidas sobre los sistemas vírgenes están en el mismo orden que la de los correspondientes sistemas coimpregnados. Los valores de k_0 determinados para Ni/BM₂+Al y Ni/G₂+Al, fueron 680 y 840 ($\text{mol}_{\text{CH}_4}\text{g}_{\text{Ni}}^{-1}\text{h}^{-1}\text{MPa}^{-1}$), respectivamente.

Los ensayos sobre estabilidad se presentan en las figuras VI.6 y VI.7 (evolución del cociente de actividad para los sistemas BM₂ y G₂ modificados).

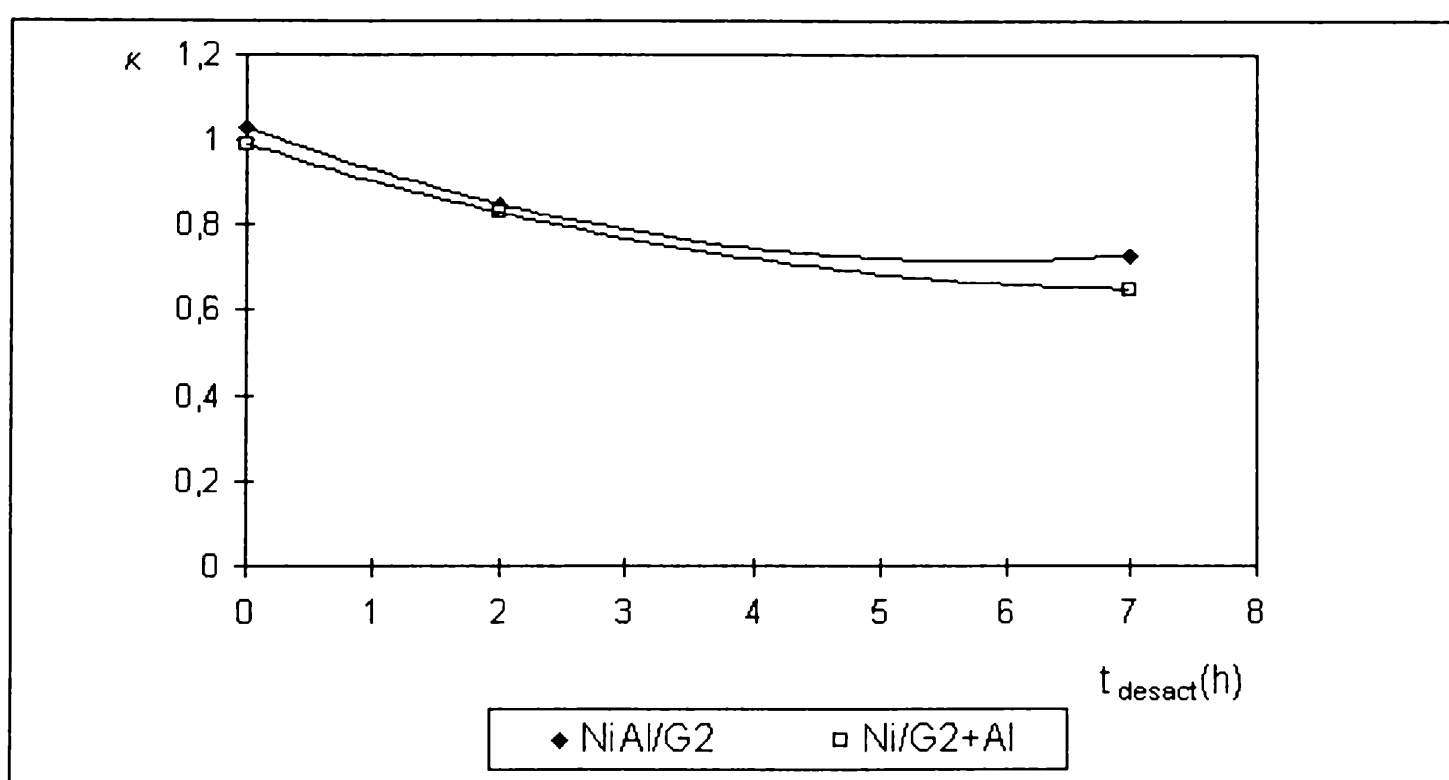


Figura VI.6. Evolución del cociente de actividad (κ) para los sistemas NiAl/G₂ y Ni/G₂+Al.

La tendencia para ambos sistemas es la misma que para los sistemas obtenidos por coimpregnación, aunque para estos últimos es menos pronunciada. Esto significa que depositando previamente una capa de óxido de Al, se logra establecer un nivel de actividad en la superficie del soporte, que permite el anclaje del Ni, estabilizando aceptablemente a la fase activa. Debido a que probablemente durante la impregnación, parte del Ni se fije sobre la superficie base de $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ no afectada por el depósito de Al y, por lo tanto, con mayor tendencia al sinterizado; una mayor desactivación (entre 10-

20%) muestran los materiales Ni/S₂+Al con referencia a NiAl/S₂.

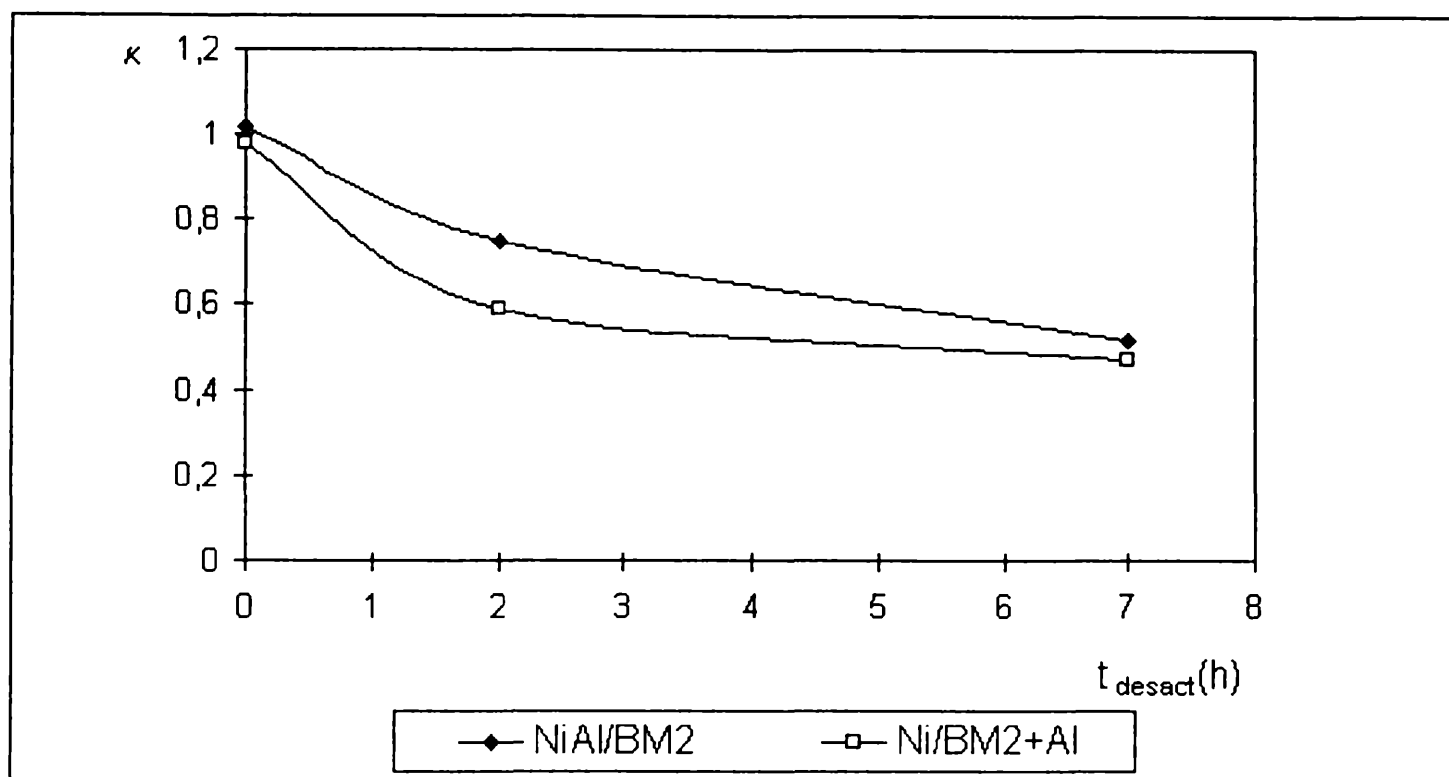


Figura VI.7. Evolución del cociente de actividad (κ) para los sistemas NiAl/BM₂ y Ni/BM₂+Al.

VI.4.2.3. Catalizadores preparados por depósito-precipitación con urea.

La técnica de depósito-precipitación con urea a 363-373 K ha sido estudiada para sistemas a base de SiO₂ y γ -Al₂O₃ [64,126], no conociéndose resultados sobre α -Al₂O₃. En este caso, dada la alta inercia del soporte, puede suponerse que presenta serias dificultades para el logro de un buen depósito. Esto quedó evidenciado en la pobre cantidad fijada, reflejada en la tabla V.6, donde se muestra que el agregado de una capa de óxido de Al genera una superficie activa que permite fijar cantidades importantes de Ni en una sola etapa (1,5-2,5%).

La actividad catalítica resulta también comparable a la de los otros sistemas (NiAl/S y Ni/S+Al). Para catalizadores vírgenes, los valores de k_0 determinados para NiDP/BM₂+Al y NiDP/G₂+Al, fueron 800 y 1150 mol_{CH₄}g_{Ni}⁻¹h⁻¹MPa⁻¹, respectivamente.

Capítulo VI. Ensayos catalíticos.

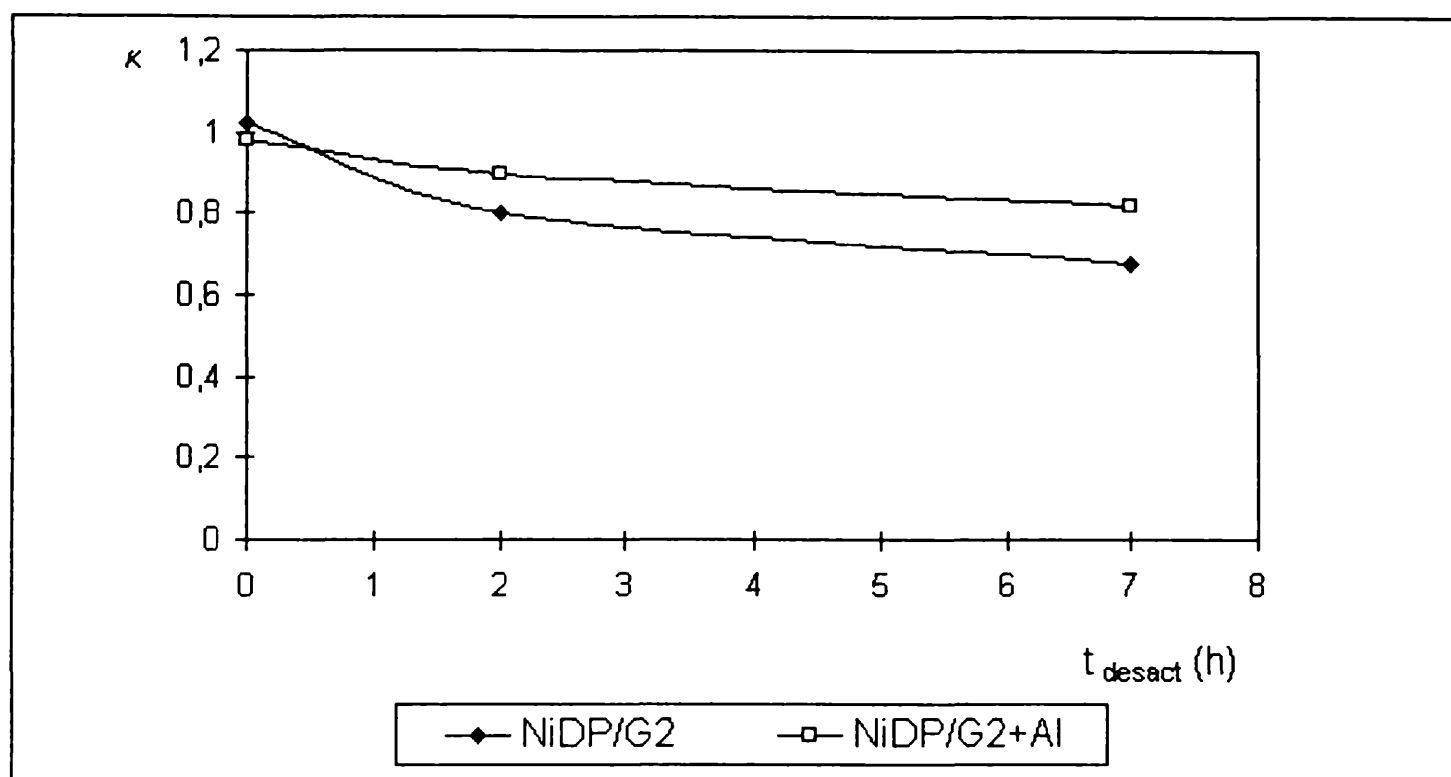


Figura VI.8. Evolución del cociente de actividad (κ) para los sistemas NiDP/G₂ y Ni/G₂+Al.

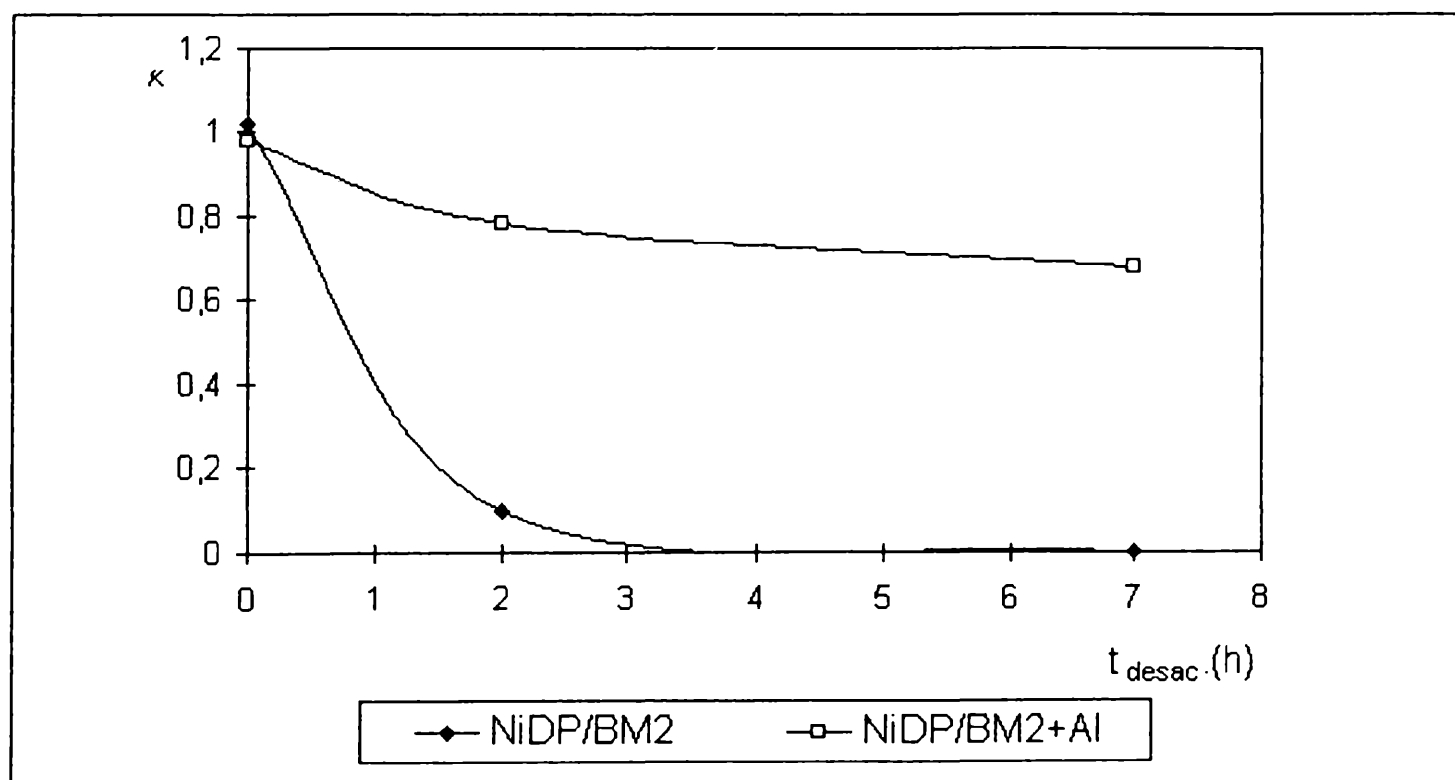


Figura VI.9. Evolución del cociente de actividad (κ) para los sistemas NiDP/BM₂ y Ni/BM₂+Al.

Capítulo VI. Ensayos catalíticos.

Sobre los soportes modificados no sólo se logra fijarse mayor cantidad de Ni, sino que, tal como se preveía de acuerdo a la analogía con los sistemas básicos; esta técnica de depósito-precipitación por alcalinización con urea, lleva a una alta interacción entre el Ni y el Al, la que se traduce en una contribución importante a la estabilidad térmica de estos catalizadores. En las figuras VI.8 y VI.9 queda demostrado este concepto; los catalizadores NiDP/S se desactivan con mayor rapidez que los sistemas NiDP/S+Al.

La utilización de ligante gel de alúmina aumenta la actividad del soporte, al menos ésta parece ser la explicación de los resultados aceptables en estabilidad de los catalizadores NiDP/G₂, aunque debe recordarse, que la cantidad depositada de Ni en este caso es menor (aproximadamente 1%).

VI.4.2.4. Efecto de la atmósfera.

Las atmósferas ricas en hidrógeno y agua aceleran el proceso de sinterizado [94]. El hidrógeno es capaz de penetrar en capas cercanas a la superficie metálica, formando hidruros que facilitan la disociación metálica, posterior migración y crecimiento de la partícula [127,128]. Al vapor de agua se le atribuye un efecto sobre la movilidad del metal por formación de complejos.

Si bien tanto el hidrógeno como el vapor de agua son agentes sinterizantes, de acuerdo a las referencias conocidas, el vapor de agua posee mayor capacidad para promover este proceso [100]. En este trabajo se realizó un breve estudio, con el fin de evaluar la sensibilidad de los sistemas principales a una y otra atmósfera (N₂/H₂ o N₂/H₂/H₂O).

Los resultados obtenidos en los ensayos de estabilidad, realizados siguiendo la misma metodología anterior, mostraron que para ambas atmósferas la tendencia a la desactivación es parecida. Dado que las diferencias encontradas no son significativas como para determinar un marcado efecto de la atmósfera, la tendencia global refleja un nivel de desactivación levemente mayor con la presencia de agua. Un conjunto de resultados representativos se grafican en la figura VI.10.

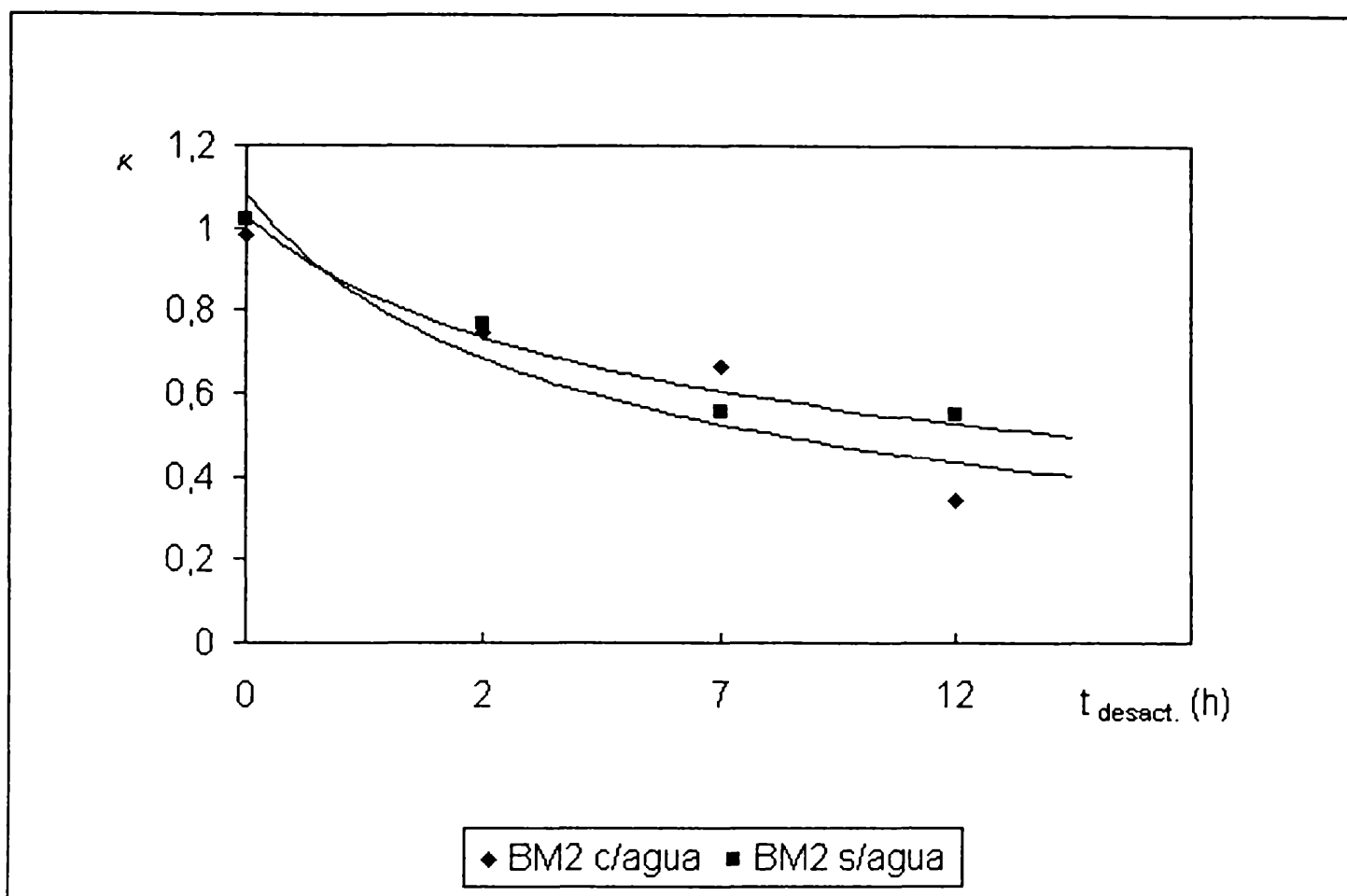


Figura VI.10. Evolución del cociente de actividad (κ) para los sistemas NiAl/BM₂ en atmósfera con y sin vapor.

VI.5. Sistemas catalíticos NiAl/S. Obtención de gas de síntesis por rutas alternativas.

Como se ha mencionado, el objetivo de este trabajo es la preparación y caracterización de materiales catalíticos para la obtención de gas de síntesis vía gas natural. La reformación con vapor de agua es el proceso más importante y, además, es una excelente reacción test para la prueba de catalizadores. Con el objeto de extender la aplicación de estos sistemas a rutas alternativas, se evaluaron las propiedades para la reformación con CO₂ y para la oxireformación u oxidación parcial de metano.

VI.4.1. Reformación de metano con CO₂.

Los ensayos catalíticos para la reformación de metano con CO₂ se realizaron midiendo la conversión de metano a lo largo de 12 horas de reacción, utilizando un microreactor operando a presión atmosférica y a 1023 K. Los resultados de estos ensayos se obtuvieron para los catalizadores preparados sobre los soportes pertenecientes a la serie 2 (NiAl/S; S: G₂ o BM₂). En la figura VI.11 se presenta la evolución de la conversión de metano con el tiempo de reacción para estos sistemas catalíticos.

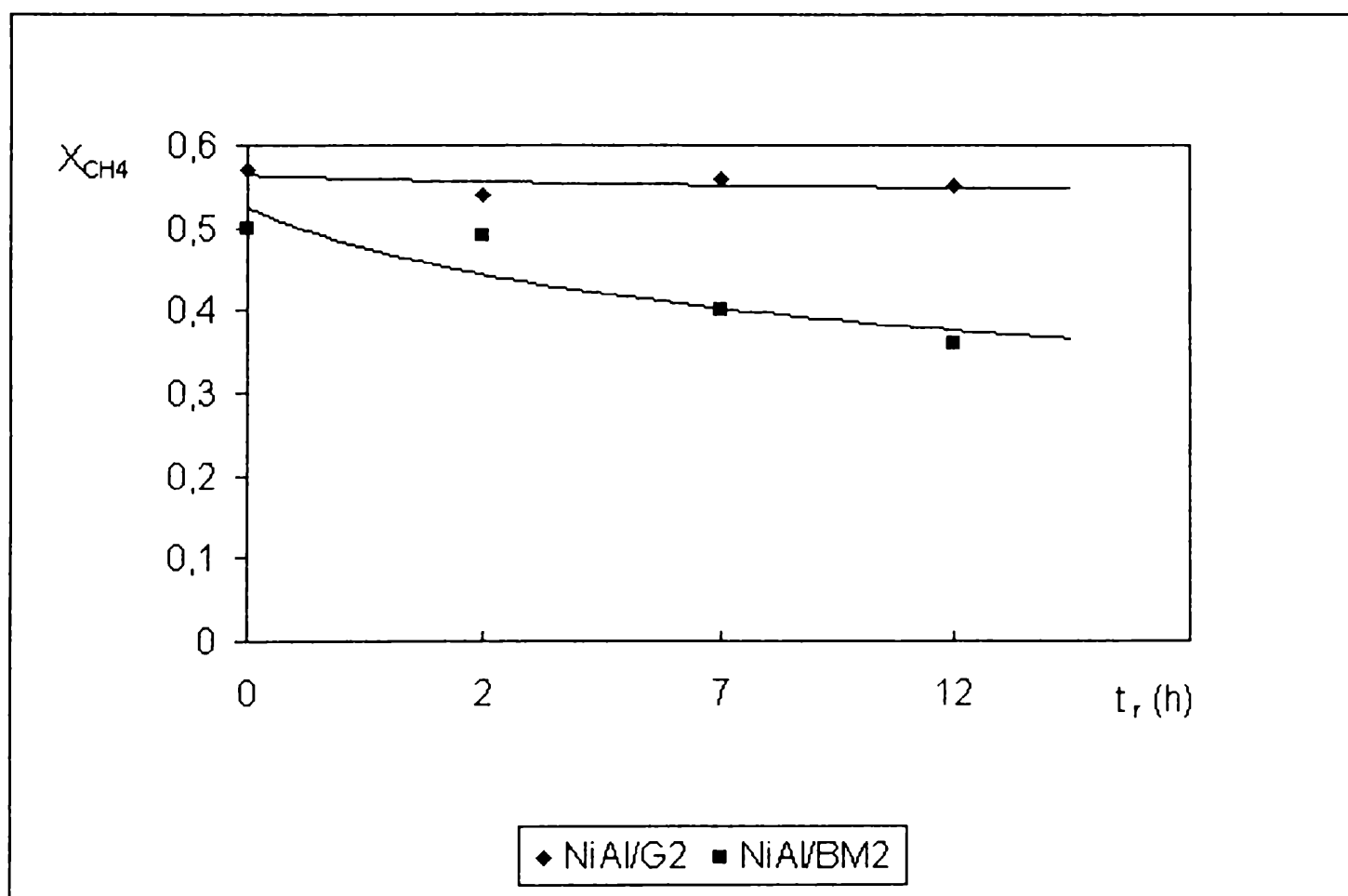


Figura VI.11. Evolución de la conversión de metano con el tiempo de reacción (t_r) para los sistemas NiAl/G₂ y NiAl/BM₂.

De estos ensayos se puede ver que al igual que para la reformación con vapor de agua, las performances de los dos catalizadores son comparables. Aunque los sistemas NiAl/BM₂ muestran una buena actividad y un buen nivel de estabilidad,

Capítulo VI. Ensayos catalíticos.

resultan ser algo inferiores globalmente a los NiAl/G₂. Para ambos catalizadores la relación estequiométrica H₂/CO es próxima a 1, por lo que se demuestra que eligiendo adecuadamente el proceso de reformación se puede controlar esta relación, fuertemente ligada al proceso que utiliza el gas de síntesis. Por ejemplo si se lo requiere para la hidroformilación (proceso oxoalcoholes), H₂/CO= 1 resulta óptima.

La similitud en el comportamiento y tendencias de estos sistemas, entre la reformación con CO₂ y la reformación con H₂O, están de acuerdo con los resultados de la bibliografía (capítulo II) que proponen un mecanismo de reacción idéntico para ambos procesos de reformación.

Cabe mencionar que para las condiciones de operación en el caso de esta reacción, al efecto de la desactivación térmica puede acoplarse el de la desactivación por formación de carbono [129,130]. Aunque este estudio no fue abordado en este trabajo, es importante tenerlo en cuenta cuando se discuten los resultados para la reformación con CO₂.

VI.5.2. Oxireformación de metano.

La oxidación parcial de metano para la obtención de gas de síntesis es una de las alternativas tecnológicas que más estudios ha merecido en los últimos 5 años para la obtención de monóxido de carbono e hidrógeno. Esto es debido a las ventajas comparativas (energéticas y ambientales) que ofrece, frente a la convencional reformación con vapor de agua. Presenta una serie de problemas que todavía no han sido resueltos, como puede ser la aparición de puntos calientes (“hot spots”) cuando se opera en condiciones cercanas a las industriales, la desactivación térmica y desactivación por depósito de carbono (comunes a los procesos aquí estudiados) [85,130,131].

Los ensayos catalíticos de este trabajo, sólo abarcaron el comportamiento de los catalizadores NiAl/S (S: G₂ o BM₂) desde el punto de vista de la actividad, estabilidad y selectividad en un ensayo o corrida estandar (un trabajo más profundo se lleva a cabo en el laboratorio, en el marco de otra tesis doctoral). Estos ensayos se

Capítulo VI. Ensayos catalíticos.

basaron en la medida de la conversión de metano, la selectividad a CO e H₂ y la relación H₂/CO para diferentes temperaturas de reacción.

En las figuras VI.12 y VI.13 se presentan los resultados obtenidos en los ensayos catalíticos realizados.

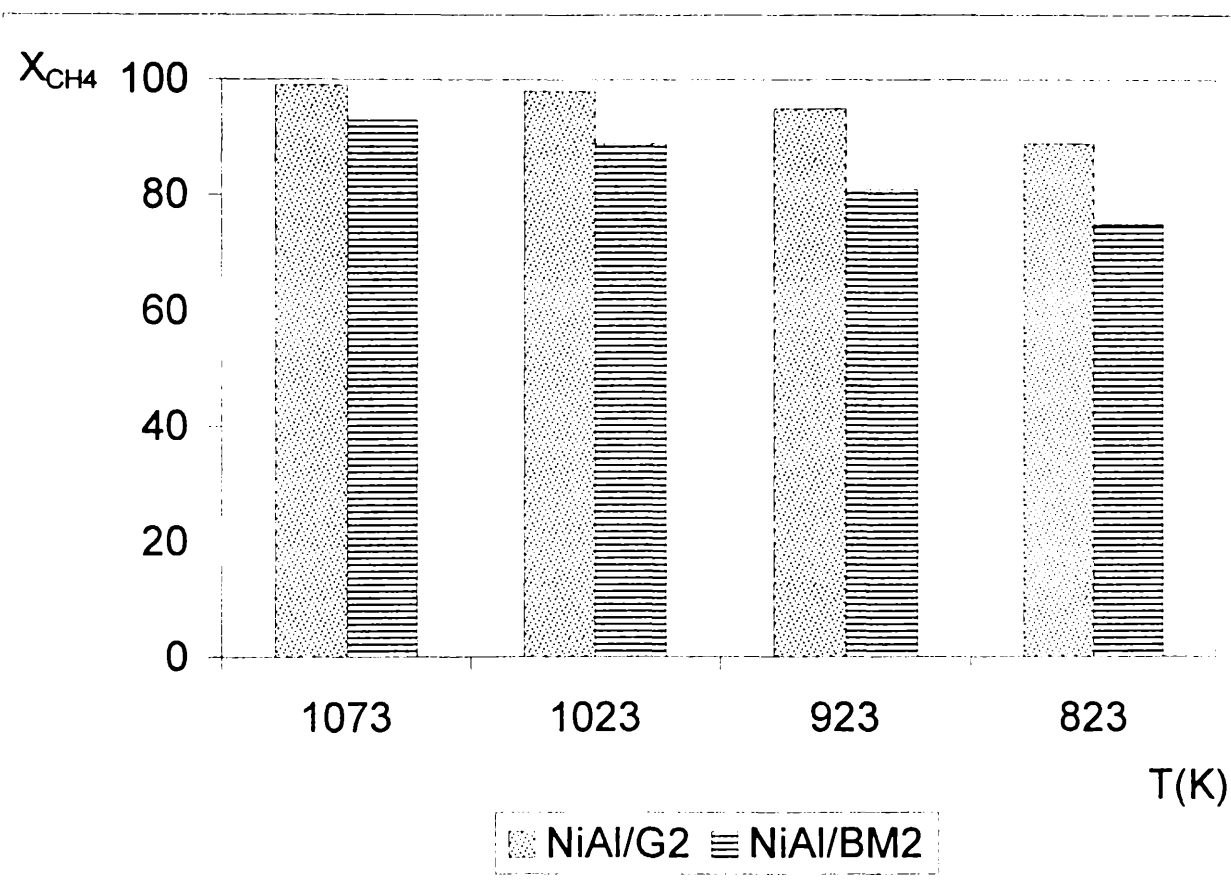


Figura VI.12. Conversión de metano para diferentes temperaturas de reacción.

De estas gráficas puede verse que los comportamientos son muy parecidos a los observados en las dos reformaciones previamente analizadas. En efecto, se cumple que el sistema NiAl/G₂ mantiene su nivel superior, en conversión de metano y selectividad a CO, con respecto a los NiAl/BM₂. Esta semejanza con los demás procesos abona la hipótesis de los autores que sostienen el mecanismo en dos etapas frente al de una etapa. El de dos etapas propone que, en la primera se produce la combustión total de parte del metano y luego la reformación del metano restante con el CO₂ y H₂O formados [29,31]; el mecanismo en una sola etapa propone el pasaje directo del metano a gas de síntesis a través de intermediarios tipo metoxi [132,133]

Capítulo VI. Ensayos catalíticos.

En esta reacción los catalizadores mostraron un excelente nivel de estabilidad, la que, como ya se mencionó, está ligada no solo al sinterizado, sino que también a la resistencia a la deposición de carbono, dado que para una alimentación de $\text{CH}_4/\text{O}_2 = 2$, las condiciones termodinámicas son favorables a la formación de dichos depósitos (figura II.3).

Para ambos sistemas catalíticos, con conversiones en metano superiores al 50 %, la relación H_2/CO para todos los casos analizados fue cercana a 2.

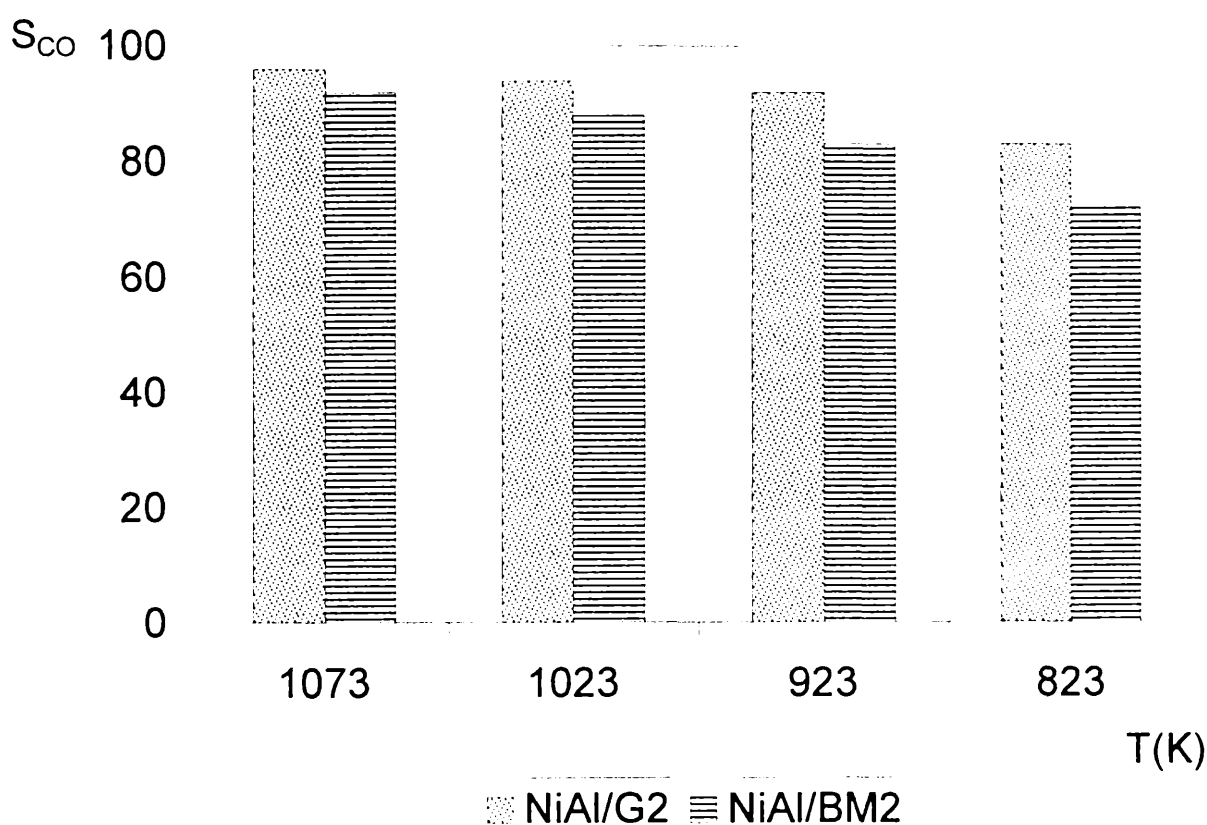


Figura VI.13. Selectividad a CO para diferentes temperaturas de reacción.

VI.6. Discusión y conclusiones parciales sobre las propiedades catalíticas de los sistemas obtenidos.

Excelentes niveles de actividad inicial presentaron los sistemas catalíticos obtenidos en el laboratorio por impregnación y coimpregnación de nitratos, a partir de sales fundidas de Ni y de Ni y Al y por depósito-precipitación de Ni por alcalinización

Capítulo VI. Ensayos catalíticos.

de soluciones de nitrato sobre soportes modificados por Al. Los soportes utilizados fueron los preparados en el laboratorio, del tipo BM y G (liga bentonita-fosfato y gel de alúmina, respectivamente).

A pesar de utilizar diferentes métodos de preparación y soportes, los valores de las constantes específicas de velocidad de reacción iniciales por masa de Ni (k_0), son del mismo orden. En la tabla VI.10 se muestran estos valores y se puede observar la similitud de las constantes, donde las leves diferencias presentadas surgen de los valores de dispersión y de las naturales en muestras pertenecientes a distintos lotes ("batchs"). Tomando como ejemplo k_0 para NiAl/G₂ y NiAl/BM₂, la mayor actividad por gramo de Ni obtenida para NiAl/G₂, puede entenderse a partir de las mejores dispersiones iniciales que las fases NiAl presentan sobre G₂ que sobre BM₂.

Catalizador	k_0 ($\text{mol}_{\text{CH}_4} \text{g}_{\text{Ni}}^{-1} \text{h}^{-1} \text{MPa}^{-1}$)
NiAl/BM ₂ -3	690
NiAl/BM ₂ -7	640
NiAl/BM ₁₆ -1	950
NiAl/BM ₁₆ -3	820
NiAl/BM ₁₆ -10	690
NiAl/G ₂	905
Ni/BM ₂ +Al	680
Ni/G ₂ +Al	840
NiDP/BM ₂ +Al	800
NiDP/G ₂ +Al	1150

Tabla VI.10. Valores de las constantes específicas de velocidad de reacción iniciales por masa de Ni (k_0), de los catalizadores preparados.

Los números de TON, estimados a partir de los datos de dispersión disponibles, se encuentran entre 5 y 10 s⁻¹, los que resultan muy elevados para cualquier sistema

Capítulo VI. Ensayos catalíticos.

catalítico heterogéneo. Valores en ese orden fueron obtenidos para sistemas comerciales [41], pero con dispersiones iniciales bastante inferiores ($D=0,1-0,3\%$). Esto lleva a una velocidad de reacción por masa de catalizador superior en aproximadamente un orden de magnitud para los materiales preparados en este estudio, con respecto a sistemas comerciales.

Considerando la coimpregnación de soportes BM_2 y G_2 (casos que merecieron el mayor interés en este trabajo), se determinó que relaciones atómicas $(Al/Ni)^{at}= 0,5$ conducen a las mejores performances catalíticas iniciales (tabla VI.1).

Las altas velocidades de reacción son confirmadas por los ensayos realizados para verificar la existencia de control cinético por fenómenos difusivos en el medio poroso, siendo necesario llevar a cabo las experiencias cinéticas, con pastillas de longitud característica inferior a 0,3 mm (tabla VI.2).

La semejanza en los comportamientos de los diferentes sistemas sobre los dos soportes analizados, sugiere que el mecanismo de reacción es el mismo en todos los casos. Esto resulta confirmado por las experiencias referidas al orden de reacción para el metano, próximo a 1 para $NiAl/G_2$ y también para $NiAl/BM_2$; de igual manera las energías de activación aparentes o incrementos térmicos de reacción son próximos a 80 kJ mol^{-1} para ambos sistemas.

Los datos cinéticos pudieron ser correlacionados con una expresión simple de primer orden con respecto al metano, confirmando lo que algunos resultados discutidos en la revisión bibliográfica proponían. Por encima del 20% de conversión se puso en evidencia un importante efecto de reactor integral, lo que puede interpretarse cinéticamente con una expresión de primer orden para metano, a la que se la afecta por un término que tiene en cuenta la reacción inversa (metanización) y la necesidad que la expresión global tenga consistencia termodinámica.

Los sistemas catalíticos preparados por simple impregnación de Ni sobre soportes de $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ confirman lo ya conocido en bibliografía, para los sistemas Ni/δ ó $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$; en presencia de condiciones desactivantes similares a las del proceso de reformación con vapor de agua (temperaturas mayores a 1000 K, atmósferas H_2/H_2O), sufren severos procesos de desactivación por sinterizado.

La incorporación de Al junto al Ni, por las diversas rutas usadas

Capítulo VI. Ensayos catalíticos.

(coimpregnación, depósito-precipitación, impregnación previa modificación del soporte), mejora sensiblemente la estabilidad térmica de la fase activa. Estas técnicas permiten obtener sistemas donde el Al está en tal grado de interacción con el Ni, que actúa como barrera inhibidora del crecimiento de cristales de Ni. Los resultados de los ensayos de estabilidad realizados, sirven para convalidar las hipótesis que surgieron de las diferentes caracterizaciones hechas en el capítulo V y de los ensayos en los catalizadores máscicos, donde la intimidad existente entre el Ni y el Al (formación de óxidos mixtos precursores de aluminatos), quedó claramente evidenciada.

Los catalizadores del tipo NiAl/G₂ fueron los que presentaron las mejores performances globales (actividad y estabilidad), con respecto a NiAl/BM₂ y a cualquiera de los de la serie 16. Este comportamiento se atribuye a la actividad superficial que se incorpora con el gel de alúmina, permitiendo un mejor anclaje de las fases NiAl. En el caso de los materiales pertenecientes a la serie 16, el mecanismo de sinterizado que comprende a las partículas elementales del soporte, tiene influencia apreciable y podría ser responsable de la menor estabilidad de NiAl/G₁₆ frente NiAl/G₂.

Este conjunto de resultados resulta muy interesante, puesto que se desarrollan distintas técnicas alternativas, relativamente simples, para preparar catalizadores comerciales, mereciendo especial mención las performances de NiAl/BM₂. Estos sistemas presentan buena actividad y aceptable estabilidad, además parten de soportes de la serie 2 (precursor de alúmina de mayor disponibilidad y menor costo) y, por otra parte, son notablemente superiores a los soportes G₂ en lo que respecta a las propiedades mecánicas.

En todos los casos el mecanismo de sinterizado no debe evaluarse solamente a partir del crecimiento de los cristales de Ni, dado que acoplado a este proceso debe tenerse en cuenta el sinterizado del sólido en su conjunto, tal como lo prueba la aproximadamente constancia en la relación k_0/S_g (tabla VI.9).

En el logro de una fase activa estable es muy importante la actividad superficial del soporte, como lo prueban las muy buenas respuestas que presentan los catalizadores sobre soportes modificados por Al (Ni/S+Al).

Sobre estos soportes modificados se logró depositar Ni por alcalinización con urea, siguiendo la misma metodología que previamente se había usado para otros tipos

Capítulo VI. Ensayos catalíticos.

de soportes, principalmente sobre sílice. Tanto la actividad inicial de NiDP/S+Al (la más alta de todas) como la estabilidad que mostraron, indican que esta metodología merece tenerse especialmente en cuenta, cuando se trata de optimizar la preparación de este tipo de catalizadores. Con respecto a los sistemas preparados siguiendo esta técnica, pero sin modificar el soporte, la actividad superficial de los soportes G₂ se ve confirmada por el buen resultado obtenido en la preparación, con respecto a la cantidad de Ni depositada y a la performance catalítica, de los sistemas NiDP/G₂.

El análisis del efecto de la atmósfera desactivante sobre la estabilidad térmica, muestra que la presencia de vapor de agua favorece la desactivación del sistema. Sin embargo el efecto no es tan importante como normalmente se lo menciona en la literatura.

La evaluación de los catalizadores NiAl/G₂ y NiAl/BM₂ en las reacciones de reformación con CO₂ y oxireformación de metano, pone en evidencia el muy buen comportamiento global de estos materiales, para los procesos alternativos a la reformación con vapor para la producción de gas de síntesis. La reformación con CO₂, tal como se mencionó, es muy interesante ambientalmente por utilizar dos materias primas que son altamente contaminantes, como promotoras del efecto invernadero (metano y dióxido de carbono); la oxireformación es ventajosa energéticamente, elimina el horno de reformación y con ello numerosos contaminantes (CO, NO_x, NO_x, hidrocarburos, CO₂), lo que la convierte en una tecnología atractiva ambientalmente.

La similitud que surge de la comparación de los comportamientos entre las tres reacciones estudiadas, confirman que los mecanismos que se ponen en juego son los mismos para los tres casos.

Capítulo VII

VII. Conclusiones finales.

Los resultados obtenidos en este trabajo están referidos al desarrollo y análisis del modo de acción de catalizadores del tipo industrial, para procesos de obtención de gas de síntesis a partir de la reformación de gas natural.

Los ejes de la investigación se dirigieron a tres temas principales: preparación del soporte, impregnación del soporte y los ensayos catalíticos de los catalizadores obtenidos. Es importante recalcar que, el desarrollo y caracterización del soporte y de los sólidos preparados por impregnación del mismo, en las condiciones realizadas para este trabajo, no han sido abordados en la bibliografía científica disponible.

A continuación se presenta un conjunto ordenado de las conclusiones consideradas más importantes, discutidas y señaladas a lo largo de los capítulos IV, V y VI.

- Partiendo de un precursor de alúmina disponible y de bajo costo (A_2) y por procedimientos simples, se obtuvieron soportes con buenas propiedades texturales y mecánicas, para su utilización en catalizadores de procesos destinados a la producción de gas de síntesis.

- Las propiedades texturales de los soportes preparados (superficie específica, distribución de tamaños de poros) están gobernadas por el precursor de alúmina, independientemente del tipo de conformación que se realice (tipo de ligante) y en las condiciones de preparación, específicamente la temperatura de calcinación.

- Para precursores con tamaños de partículas suficientemente grandes y estables (A_2), en los niveles térmicos utilizados, es necesario agregar ligantes específicos, para lograr la conformación de la pastilla de soporte, hacia el tamaño requerido y adecuado para su uso final. Se demostró que la conjunción de conformantes, que generan ligas químicas y cerámicas simultáneamente, específicamente bentonita y fosfatos (soportes denominados BM_2), presentan las propiedades mecánicas adecuadas para el posible uso industrial de los mismos.

- Cuando se parte de un precursor de alúmina de tamaño de partículas pequeño (A_{16SG}), la conformación es controlada por el fenómeno de sinterizado. Este hecho, permite alcanzar valores aceptables de resistencia mecánica independientemente del

VII. Conclusiones finales.

ligante específico que se emplee. En este caso, para las condiciones utilizadas en esta investigación, el sinterizado afecta a la estabilidad del soporte.

Estos resultados llevan a postular que por costo, disponibilidad y estabilidad, alúminas del tipo A_2 presentan apreciables ventajas frente a las del tipo A_{16SG} ; sin embargo las ventajas que esta última genera con respecto a su conformación, dejan abierta una línea de investigación sobre soportes preparados mayoritariamente con precursores A_2 , mezclados con un cierto porcentaje de A_{16SG} .

- La doble coimpregnación de nitratos de Ni y Al en estado de fusión, permite alcanzar concentraciones en Ni del 4 al 6 %, lo que cumple con uno de los objetivos inicialmente fijados. Las técnicas de ATD-TG, DRX, TEM, SEM y quimisorción de hidrógeno, han servido para caracterizar las fases activas durante las diferentes etapas de preparación del catalizador (impregnación, secado, calcinación y reducción). Estas caracterizaciones han puesto en evidencia la interacción entre la fase activa de Ni y el Al, donde el Al es agregado con el objeto de promover la estabilidad térmica de los sólidos.

- Con respecto al estudio de catalizadores másicos, se puso en evidencia que la alcalinización controlada por hidrólisis de urea, conduce a la formación de estructuras del tipo hidrotalcitas, de manera comparable a las alcalinizaciones clásicas, por ejemplo con amonio. Las hidrotalcitas son precursores de catalizadores para varias reacciones de interés en química fina, además de la reformación con vapor de agua o metanización.

- Las propiedades de la fase NiAl depositada por coimpregnación, guardan relación con las observadas en sistemas másicos, obtenidos por precipitación conjunta de Ni y Al (vía solución de nitratos) por métodos químicos (alcalinización) o físicos (evaporación-descomposición). Esto surge de la similitud en los desplazamientos de las temperaturas de reducción (TG en presencia de hidrógeno), así como por la presencia de estructuras correspondientes a óxidos mixtos y espinelas (aluminatos) observadas por DRX en las muestras calcinadas. Los análisis TEM y de quimisorción mostraron la posibilidad de obtener catalizadores con dispersiones del orden del 1-5%, valores considerados importantes para la reformación de metano con vapor de agua.

VII. Conclusiones finales.

- La coimpregnación de nitratos de Ni y Al, en estado de fusión, lleva al depósito de óxidos mixtos de Ni y Al, con un importante incremento de la superficie específica global. Las condiciones de sinterización provocan una caída de esta superficie específica, bastante más importante que la de la fase metálica Ni; lo que pudo demostrarse a partir de determinaciones BET y de las microfotografías SEM. Estos efectos se manifestaron sobre ambos sistemas, los obtenidos a partir de precursores de la serie 2 y de la serie 16.

-La modificación del soporte por una capa de óxido de Al, también permite obtener sistemas catalíticos potencialmente adecuados para el proceso considerado, por cualquiera de las dos vías ensayadas: impregnación a partir de nitrato de Ni en estado de fusión o depósito-precipitación por alcalinización de soluciones acuosas de nitrato de Ni con urea a 363-373 K.

- Para los sistemas catalíticos que fueron base de este estudio (NiAl/S), teniendo en cuenta los niveles de conversión de metano y velocidad de reacción alcanzados, se determinó una relación atómica óptima de $(Al/Ni)_{at} = 0,5$.

- Los catalizadores preparados por coimpregnación de sales fundidas (NiAl/S), impregnación de Ni sobre soportes modificados (Ni/S+Al) y depósito-precipitación de Ni (NiDP/S+Al), mostraron excelentes niveles de actividad inicial (TON entre 5 y 10 s⁻¹), lo que lleva a velocidades de reacción por masa de Ni un orden mayor a lo que se conoce en catalizadores comerciales utilizados para reformación de gas natural con vapor de agua. Estos valores son indicativos de un importante efecto del control difusional, sobre la cinética global, para los tamaños de pastilla que se utilizan en la industria.

- La similitud observada en los valores de las actividades, órdenes de reacción y energías de activación aparentes, sugieren que el mecanismo de reacción no depende del soporte ni de la metodología de incorporación de la fase activa. Los datos cinéticos son bien correlacionados por una expresión de primer orden con respecto al metano, teniendo en cuenta el efecto integral (reacción inversa), por el agregado de un término que conduce a una expresión global consistente termodinámicamente.

- Los sistemas catalíticos, preparados por simple impregnación de Ni sobre soportes de $\alpha-Al_2O_3$, presentaron altos niveles de desactivación en condiciones de

VII. Conclusiones finales.

reacción, debido a rápidos procesos de sinterizado. La incorporación de Al junto al Ni, por las diversas rutas usadas (coimpregnación, depósito-precipitación, impregnación previa modificación del soporte), mejora marcadamente la estabilidad térmica de la fase activa. Estas técnicas permiten obtener sistemas donde el Al está en un grado tal de interacción con el Ni (formación de óxidos mixtos precursores de aluminatos), que actúa como barrera inhibidora del crecimiento de cristales de Ni. Se verificó además, a partir de la medida de tamaños de partículas de Ni por TEM, una apreciable resistencia al sinterizado luego de severos tratamientos térmicos.

- Se demostró la importancia de generar actividad superficial en el soporte, para el logro de mayor interacción con los precursores, conducentes a buenos niveles de actividad y sobretodo de estabilidad (Ni/S+Al y NiDP/S+Al). Esta interpretación es válida para explicar la mejor dispersión y resistencia al sinterizado, en los catalizadores sobre G_2 que sobre BM_2 .

- Los catalizadores base (NiAl/S₂), también mostraron actividad química elevada en la reformación con CO₂ y oxireformación, procesos alternativos al de reformación con vapor y más atractivos ambientalmente. Los distintos procesos conducen a relaciones H₂/CO= 3 (vapor de agua), 2 (oxidación parcial) y 1 (dióxido de carbono).

En base a los objetivos planteados, enfocados al desarrollo y comprensión del modo de acción de catalizadores industriales para gas de síntesis, es importante concluir que, del conjunto de resultados obtenidos y analizados, los sistemas denominados NiAl/BM₂ presentaron las mejores propiedades globales: excelente actividad, aceptables niveles de estabilidad térmica y muy buenas propiedades mecánicas.

Con el objeto de optimizar la preparación de estos sistemas, quedan abiertas varias líneas de trabajo,. Una de ellas es la de estudiar el comportamiento, mecánico y catalítico (actividad, estabilidad, selectividad), de sólidos obtenidos por coimpregnación de soportes basados mayoritariamente en precursores de tipo A₂, con una cierta contribución de precursores tipo A_{16SG}. Las buenas performances alcanzadas vía depósito-precipitación sobre S+Al (alcalinización con urea), en el marco de un conjunto

VII. Conclusiones finales.

de experiencias de caracter exploratorio, deja abierta otra de investigación a llevar a cabo.

Bibliografía

Referencias bibliográficas.

1. G.W. Bridger, Chem. Process Eng. **53**, 38 (1972).
2. J.R. Rostrup Nielsen, "Steam Reforming Catalyst", Danish Technical Press, (1975).
3. M.A. Laborde, O.A. Ferretti, publicación del CAMAT, **11**, 141 (1981)
4. T. Borowiecki, Appl. Catal., **4**, 223 (1982).
5. O.A. Ferretti, I.H. Farina, Procesos, **91**, 13 (1982).
6. J.R. Rostrup Nielsen, Catalysis: Science and Technology, Eds. J.R. Anderson y M. Boudart, Springer Verlag, **5**,1 (1984).
7. D.E.Ridler, M.V. Twigg, Catalyst Handbook, Ed. M.V. Twigg (1989).
8. J.R. Gonzalez Velasco, M.A. Laborde, M.P. Gonzalez Marcos, J.L. Ayastuy, M.A. Gutierrez Ortiz, Información Tecnológica, **5**, N°2 (1994).
9. F. Rosa, Actas Curso Procesos Catalíticos para las Industrias de Refinación y Petroquímica, 11A, UNIDO/ICS (1995).
10. A. Nielsen, Catal. Rev.-Sci. Eng., **23**, 17 (1981).
11. A. Ozaki, K. Aika, Catalysis: Science and Technology, Eds. J.R. Anderson y M. Boudart, Springer Verlag, **1**, 106 (1981).
12. Oil Gas J., Julio, 92 (1992).
13. I.E. Maxwell, J.E. Naber, Catal. Lett. **12**, 105 (1992).
14. J.L. Calderón, J.J. García, J.M. Garnica, Z. Hernandez, Actas Curso Procesos Catalíticos para las Industrias de Refinación y Petroquímica, 11C, UNIDO/ICS (1995).
15. C.D. Chang, Catal. Rev.-Sci. Eng., **25**, 1 (1988).
16. J.L. De Garmo, V.N. Parulekar, V. Pinjala, Chem. Eng. Prog., 43 (1992).
17. N.N. Nichio, G. Bertolini, M.L. Casella, O.A. Ferretti, "Estudio cinético del proceso de oxoalcoholes", Informe Técnico presentado a YPF (1997).
18. H. Bach, W. Gick, W. Konkol, E. Wiebus, Proc. 9th Int. Congr. Catal. (Calgary), **1**, 254 (1988).
19. M.E. Dry, Catalysis: Science and Technology, Eds. J.R. Anderson y M. Boudart, Springer Verlag, **1**, (1981).
20. C.K. Rofer-D-Poorter, Chem. Rev. **81**, 447 (1981).

Referencias bibliográficas.

21. R.B. Anderson, "The Fischer Tropsch Synthesis", Academic Press (1984).
22. I.H. Farina, O.A. Ferretti, G.F. Barreto, D.C. Capanna, "La producción de gas de síntesis y gases reductores", Univ. Oriente (Venezuela) (1977).
23. B. Höhlein, R. Menzer, J. Range, *Appl. Catal*, **1**, 125 (1981).
24. A.L.Lee, R.F. Zabransky, W.J. Huber, *Ind. Eng. Chem.*, **29**, 766 (1990).
25. M.A Peña, J.P. Gomez, J.L.G. Fierro, *Appl. Catal. A*, **144**, 7 (1996).
26. J.P. van Hook, *Catal. Rev. Sci. Eng.*, **21**, 1 (1980).
27. E.S. Wagner, G.F. Froment, *Hydrocarbon Processing*, 67 (1992).
28. Tessie du Montay and Marechal (1868). Referenciado en A.M. Adris, B.B.Pruden, *The Canadian of Chemical Engineering* **74**, 117 (1996).
29. D.Dissanayake, M.P. Rosynek, L.H. Lunsford, *J. Phys. Chem*, **97**, 3644 (1993)
30. V.R. Choudhary, A.M. Rajput, B.P. Prabhakar, *Angew. Chem., Int. De. Engl.*, **33**, 2104 (1994).
31. N.Nichio, M.Casella, O.Ferretti, M.González, N.Nicot, B. Moraweck, R.Frety, *Catal. Lett*, **42**, 65 (1996).
32. A.T. Ashcroft, A.K. Cheetham, M.L.H. Green, P.D.F. Vernon, *Nature*, **352**, 225 (1991).
33. J.T. Richardson, S.A. Pripatyadar, *Appl. Catal.*, **61**, 293 (1990).
34. T. Take, T. Koyashiki, M. Tomura, *J. of Chem. Eng. of Japan*, **28**, 393 (1995).
35. D. Kitchen, A. Pinto, "The ICI Leading Concept on Ammonia (LCA) Process", ICI Catalysts Customer Conference Thaicat 90, Bangkok (1990).
36. K. Mansfield, P.E.J. Abbott, M.R. Conduit "The ICI Leading Concept for Methanol (LCM)", ICI Catalysts Customer Conference Thaicat 90, Bangkok (1990).
37. I. Dybkjaer, *Fuel Precessing Technology*, **42**, 85 (1995).
38. S. Laegsgaard Joergensen, P.E. Hojlund Nielsen, P. Lehrmann, *Catal. Today*, **23**, 303 (1995).
39. D.L. Trimm, "Design of Industrial Catalysts", Elsevier (1980).

Referencias bibliográficas.

40. J.F. Le Page, "Catalyse de Contact", Ed. Technip (1978).
41. O.A. Ferretti, J.O. Cendra, "Evaluación de catalizadores comerciales de gas de síntesis. I", Informe Técnico presentado a YPF (1991).
42. J.R. Rostrup-Nielsen, *J. Catal.*, **31**, 173 (1973).
43. J.R.H. Ross, *Catalysis*, Royal Soc.of Chem., **7**, 1 (1983).
44. "Alumina as a ceramic material", The Am. Ceram. Soc., Ed. Gitzen (1970).
45. J.D. Edwards, "Combination Process for alumina", *Am. Inst. Mining Met. Engrs.*, Tech. Pub.Nº 1833, *Metals Tech.* **12** (3), 5 (1945).
46. Satterfield, "Mass Trasnsfer in Heterogeneous catalysis", Massachusetts Inst. of Technology Press (1970).
47. R.K. Oberlander, *Appl. Ind. Catal.*, Ed. Ac. Press., **3**, 63 (1984).
48. B.C. Gates, "Catalytic Chemistry", J. Wiley (1992).
49. C. Querini, Tesis Doctoral de UNL (1988).
50. S.J. Lukasiewicz, J.S. Reed, *Ceram. Bull.*, **66**, 1134 (1987).
51. P. Mein, Patente USA, 4.299.735 (1981).
52. D.A. Young, G.A. Mickelson, Patente USA 3.557.024 (1971).
53. C. Volzone, Tesis Doctoral UNLP (1997).
54. T.M. Caven, Patente USA, 1.949.038, (1934).
55. H.P.Hood, Patente Canadiense, 324.332 (1932).
56. W.D. Kingery, *J. Am. Ceram. Soc.*, **33**, 239 (1950).
57. J.R.H. Ross, M.C.F. Steel, *J. Chem. Soc.*, *Faraday Trans.I*, **69**, 10 (1973).
58. T. Beecroft, A.W. Miller, J.R.H. Ross, *J. Catal.*, **40**, 281 (1975).
59. L.E. Alzamora, J.R.H. Ross, E.C. Kruissink, L.L. van Reijen. *J. Chem Soc. Faraday Trans. I*, **77**, 665 (1981).
60. G. Martin, B. Imelik, M. Prettre, *J. Chim., Phys.*, **66**, 1682 (1969).
61. M. Primet, J. Dalmon, G. Martin, *J. Catal.*, **46**, 25 (1977).
62. J. Ryczkowski, W. Grzegorzcyk, D. Nazimek, *Appl. Catal. A*, **126**, 341 (1995).
63. A. Zagli, J. Falconer, *Appl. Catal.*, **4**, 135 (1982).
64. H.Schaper, D.J. Amez, E.B.M. Doesburg, P.H.M. de Korte, J.M.C.

Referencias bibliográficas.

- Quartel, L.L van Reijen, *Appl. Catal*, **16**, 417 (1985)
65. J.A. van Dillen, J.W. Geus, L.A.M. Hermans, J.van del Meijden, Ed. J.C. Bonds, *Procc. 6th Int. Congr. Catal.*, Londres, 677 (1977).
66. M. Montes, C. Penneman de Bosscheyde, B. Hodnett, F. Delannay, P. Grange, B. Delmon, *Appl. Catal.*, **12**, 309 (1984).
67. O.A. Ferretti, J.O. Cendra, C.H. Mendiondo, N. Firpo, R. Brizzi, *Actas del 12° Simposio Iberoamericano de Catálisis*, Río de Janeiro, Ed. IBP, **3**, 62 (1990).
68. O.A. Ferretti, C.H. Mendiondo, N. Firpo, R. Brizzi, M.G. Gonzalez, E. Ponzi, *Patente Argentina*, 249.968 (1997).
69. W. Akers, D.D. Camp, *AIChE J.* **1**, 141 (1955).
70. I.M. Bodrov, L.O. Apel'baum, *Kinet. Catal.* **8**, 326 (1967).
71. P. Munster, H.J. Grabke, *J.Catal.*, **72**, 279 (1981).
72. M.E. Agnelli, E.N. Ponzi, A.A. Yeramian, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **26**, 1707 (1987).
73. G. Martin, B. Imelik, *Surface Sci.*, **42**, 157 (1974).
74. C.H. Bartholomew, *Chem. Eng.*, Nov., 96 (1982).
75. D.L Trimm, *Catal. Rev.-Sci. Eng.*, **16**, 155 (1977)
76. C.H. Bartholomew, *Catal. Rev.-Sci. Eng.*, **24**, 67 (1982)
77. F.J. Dent, A. Moignard. A.M. Eastwood, W.H. Blockbrun, D. Herbden, *Trans. Inst. Gas. Eng.*, 602 (1945).
78. M.C. Demicheli, E.N. Ponzi, O.A. Ferretti, A.A. Yeramian, *The Chem. Eng. J.*, **46**, 129 (1991).
79. D. Duprez, M.C. Demicheli, P. Marecot, J. Barbier, O.A. Ferretti, E. Ponzi, *J.Catal.*, **124**, 324 (1990).
80. D. Duprez, M.C. Demicheli, P. Marecot, J. Barbier, O.A. Ferretti, E. Ponzi, *Stud. Surf. Sci. Catal.*, **68**, 195 (1991).
81. M.C. Demicheli, D. Duprez, J. Barbier, O.A. Ferretti, E. Ponzi, *J.Catal.*, **145**, 437 (1994).
82. *Patente USA*, 3.992.166 (1976).
83. M.G. González, E.N. Ponzi, O.A. Ferretti, C.E. Quincoces, P. Marecot, J.

Referencias bibliográficas.

- Barbier, *Actas XIII Simp. Iberoam. Catal., España*, **2**, 1245 (1992).
84. T. Borowiecki, A. Golebiowski, B. Stasinska, *Appl. Catal. A*, **153**, 141 (1997).
85. N.N. Nichio, M.L. Casella, O.A. Ferretti, E. N. Ponzi, M.G. Gonzalez. A presentar en el 5th Natural Gas Conversion Symposium, Italia (1998).
86. M.C. Demichelli, L.M. Romero, O.A. Ferrtti, E.N. Ponzi, *Actas del 11º Simposio Iberoamericano de Catálisis, México*, Ed. IMP, **2**, 997 (1988).
87. O.A. Ferretti, P. Marecot, M.C. Demichelli, M.G. Gonzalez, D. Duprez, J. Barbier, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, **127**, 347 (1990).
88. C.H. Bartholomew, P.K. Agrawal, J.R. Katzer, *Adv. Catal.*, **31**, 135 (1982).
89. J. Barbier, "Deactivation and poisoning of catalysts", Ed. J.Oudar, H. Wise, Marcel dekker, 141 (1985).
90. T. Rosenqvist, *J. Iron Steel Inst.*, **176**, 37 (1954)
91. I. Alstrup, J.R. Rostrup-Nielsen, S. Roen, *Appl.Catal.*, **1**, 303 (1981).
92. O.A. Ferretti, P. Marecot, M.C. Demichelli, M.G. Gonzalez, J. Barbier, E.N. Ponzi, *Actas VI J. Arg. Catal., Córdoba* (1989).
93. G.J. Siri, G.S. Marchetti, O.A. Ferretti, M.G. Gonzalez, *Stud. Surf. Sci. Catal.*, **69**, 531 (1991).
94. C.H. Bartholomew, *Appl. Catal. A*, **107**, 1 (1993).
95. M.F. Ashby, *Acta Met.*, **22**, 275 (1974).
96. H.K. Kuo, P.Ganesan, R.J. De Angelis, *J. Catal.*, **64**, 303 (1980).
97. S.E. Wanke, *Progress in Catalyst Deactivation, NATO Adv. Study Inst. Series E*, **54**, Ed. J.L. Figueiredo, 315 (1982).
98. C.H. Bartholomew, W.L. Sorensen, *J. Catal.*, **81**, 131 (1983).
99. A. Gil, A. Díaz, L.M. Gandía, M. Montes, *Appl. Catal. A*, **109**, 167 (1994).
100. C.H. Bartholomew, R.B. Pannell y R.W. Fowler, *J.Catal.*, **79**, 34 (1983).
101. G.B. McVicker, R.L. Garten y R.T.K. Baker, *J.Catal.*, **54**, 129 (1978).
102. S.E. Wanke, P.C. Flynn, *Catal. Rev.-Sci. Eng.*, **12**, 93 (1975).
103. G.A. Fuentes, E.D. Damas, *Stud. Surf. Sci. Catal.*, **68**, 637 (1991).
104. C. Volzone, E.F. Aglietti, A.N. Scian, J.M. Porto López, *Appl. Clay Sci.*, **2**, 97 (1987).

Referencias bibliográficas.

- 105.W. Kingery, J. Am. Ceram. Soc., **33**, 242, (1950).
- 106.S.J. Lukasiewicz, Am. Ceram. Soc. Bull., **66**, 1134 (1987).
- 107.T.T.P. Cheing, K.W. Willcox, M.P. McDaniel, M.M. Johnson, J. Catal., **102**, 10 (1986).
- 108.W.R. Beck, J.Am. Ceram. Soc., **32**, 147 (1949).
- 109.C.J. Serra, Spectrochim. Ac., **38 A**, 797 (1982).
- 110.J.A. Gadsden, "Infrared Spectra of Minerals and Related Inorganic Compounds", Buterworsth Group Addresses (1975).
- 111."The infrared spectra of minerals", Mineralog. Soc. Ed. V.C. Farmer, 400 (1974).
- 112.T. Beecroft, a.W. Miller, J.R.H. Ross, J. Catal., **40**, 281 (1975).
- 113.M.r. Gelsthorpe, Tesis Doctoral, Univ, Bradford (1983).
- 114.D.L. Bish, G.W. Brindley, A. Mineral, **62**, 458 (1977).
- 115.Ger. Offen. 2.061.115 (1971).
- 116.Ger. Offen. 2.061.156 (1971).
- 117.E.C. Kruissink, L.L. van Reijen, J.R.H. Ross, J. Chem. Soc., Faraday Trans. I, **77**, 649 (1981).
- 118.A. Jones, B.D. McNicol, "Temperature-Programmed Reduction for Solid Materials Characterization", Chem. Ind/24, Ed. H. Heinemann (1986).
- 119.J.T. Richardson, M.V. Twigg , Appl. Catal A: General, 167, 53 (1998).
- 120.O.A. Ferretti, Tesis Doctoral, Univ. Paris VI, Francia (1986).
- 121.G. Froment, K.B. Bischoff, "Chemical Reactor Analysis and Design", Ed. J.Wiley (1979).
- 122.I.H. Farina, O.A. Ferretti, G.F. Barreto, "Introducción al Diseño de Reactores Químicos", Ed. Eudeba (1986).
- 123.G.A. Fuentes y F.A.Ruiz-Trevino, National AIChE Meeting, New York, (1987).
- 124.J.T. Richardson y J.G.Crump, J.Catal., **47**,417 (1979).
- 125.M. Boudart, G. Djega-Mariadassou, "Kinetics of Heterogeneous Catalytic Reactions", Ed. Univ. Princeton (1984).

Referencias bibliográficas.

- 126.J.T. Richardson y J.G.Crump, *J.Catal.*, **54**, 207 (1978).
- 127.T. Wang, C. Lee y L.D. Schmidt, *Surf. Sci.*, **163**, 181 (1985).
- 128.G.A. Somorjai, *Perspectives in catalysis*, Ed. J.M. Thomas y K.L. Zamarev, Blackwell, Oxford, **147** (1992)
- 129.M.L. Casella, N.N. Nichio, O.A. Ferretti, M.G. González , enviado a *Mat. Lett.*
- 130.M.L. Casella, N.N. Nichio, O.A. Ferretti, M.G. González. Aceptado para presentarse en el XVI Simp.Iberoam. Catal. a realizarse en Colombia.
- 131.N.N. Nichio, M.L. Casella, O.A. Ferretti, M.G. González, enviado a *React. Kinet. and Catal. Lett.*
- 132.V.R. Choudhary, A.M. Rasput, B. Prabhakar, *Catal. Lett.*, **15**, 363 (1992).
- 133.D.A. Hickman, E.A. Hauptfear, L.D. Schmit, *Catal. Lett.*, **17**, 223 (1993).

Anexos

Anexo I

Anexo I. Técnicas experimentales de caracterización.

A.I.1. Difracción de Rayos X.

Esta técnica consiste en hacer incidir un haz monocromático de rayos X sobre una muestra y medir la intensidad del haz que ha sido difractado de acuerdo a la ley de Bragg:

$$n\lambda = 2d \sin\theta$$

λ : longitud de onda

d : distancia entre los planos

θ : ángulo de incidencia.

La intensidad de los rayos X difractados se mide como una función del ángulo de difracción y la orientación de la muestra. De este modo se puede identificar la naturaleza de las fases cristalinas presentes en un dado material [G. Meitzner, "Characterization of Catalytic Materials", Materials Characterization Series, Ed. I.R. Wachs, 17 (1992)].

Las experiencias de rayos X se llevaron a cabo en un difractómetro Philips modelo 1140, empleando la radiación K_{α} del Cu ($\lambda = 1.540598 \text{ \AA}$) y operando a 40 kV y 20 mA. Los diagramas de difracción se registraron a una velocidad de 2°min^{-1} en el intervalo de ángulo 2θ comprendido entre 5° y 70° .

A.I.2. Análisis Térmico Diferencial y Termogravimetría.

Un panorama de la vida de un catalizador, desde su manufactura a partir de los precursores y su activación puede ser obtenido por ATD y TG. Las experiencias simultáneas de ATD y TG dan información acerca de los cambios entálpicos (endotérmicos o exotérmicos) y de peso en la muestra cuando se produce una variación de temperatura. La descomposición térmica lleva a la formación de un óxido o un metal, los cuales puede ser mas o menos pseudomórficos al material original, presentar poros, imperfecciones, etc.

Anexo I. Técnicas experimentales de caracterización.

La aplicación del ATD permite identificar las transformaciones térmica producidas durante el proceso de calcinación de un material. El uso de la TG como técnica para la evaluación de la etapa de reducción de un catalizador permite estimar la temperatura donde se produce la máxima velocidad de pérdida de peso (temperatura del pico de reducción, T_m) y el rango de temperaturas de reducción (ΔT), lo que da una doble información: a) sobre el grado de reducibilidad de la fase de óxido de níquel y b) sobre la naturaleza y homogeneidad de la estructura.

Las experiencias de ATD y TG se realizaron en un equipo Netzsch modelo STA 409/C en atmósfera de aire o hidrógeno. Los diagramas de ATD y TG en atmósfera de aire se registraron para un rango de temperatura desde temperatura ambiente hasta 1573 K, con una velocidad de calentamiento de 10 Kmin^{-1} . Para las experiencias en atmósfera de H_2 los diagramas de TG se registraron para las muestras calcinadas desde temperatura ambiente hasta 1273 K con una velocidad de calentamiento de 10 Kmin^{-1} . Los cambios de peso de la muestra durante su transformación térmica se determinaron por medio de una balanza analítica de alta sensibilidad (max. 1 digit/1,25 μg)

A.I.3. Espectroscopía de Infrarrojo.

Esta técnica es ampliamente utilizada en los laboratorios de catálisis, ya que sólo algunos pocos métodos físicos permiten obtener fácilmente una cantidad importante de información acerca de la naturaleza de una muestra, sus propiedades superficiales, las interacciones adsorbato-adsorbente y la de los intermediarios de reacción. El dominio del espectro de infrarrojo ($4000 > \nu > 400 \text{ cm}^{-1}$) corresponde al dominio de los estados de energía vibracionales y rotacionales de las moléculas [W.N. Delgass, G.L. Haller, R. Kellerman, J.H. Lunsford "Spectroscopy in Heterogeneous Catalysis", Ac. Press, (1979)].

Si una molécula es sometida a una radiación IR, cuya frecuencia sea igual a la de uno de sus osciladores, la molécula entrará en resonancia al absorber una parte de la energía de la radiación. Los movimientos de los átomos de una molécula se traducen en

Anexo I. Técnicas experimentales de caracterización.

deformaciones de los enlaces y de los ángulos.

Existen numerosísimas tablas que correlacionan las frecuencias de absorción y los grupos funcionales orgánicos o minerales correspondiente. Es así que por medio de esta técnica se pueden determinar los grupos funcionales presentes en una dada muestra.

Los espectro de infrarrojo se obtuvieron utilizando un Espectrómetro Brucker modelo IFS66 con ventanas de BrK. Los ensayos se realizaron a temperatura ambiente y en atmósfera de aire.

A.I.4. Isotermas de adsorción de N₂.

El principal método para la determinación del área superficial de una estructura porosa es a través de la adsorción de una especie molecular desde un gas o un líquido hacia la superficie. La medida del área superficial total de una muestra requiere de una adsorción física noselectiva. La forma de la isoterma de adsorción varía de acuerdo al tipo de adsorbente. El tipo de isoterma depende de la porosidad del sólido y el valor relativo del calor de adsorción y el calor de licuefacción de la molécula adsorbida [K.S.W. Sing, "Characterization of Catalyst", Ed. J.M. Thomas, R.M. Lambert (1980)].

El método BET es el más usado para el análisis de los datos de adsorción, el cual introduce un número de simplificaciones para su aplicación. La ecuación BET puede escribirse como:

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

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

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

p₀: 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

Anexo I. Técnicas experimentales de caracterización.

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 correcta y es un valor reproducible para la mayoría de los materiales catalíticos.

Las experiencias de adsorción de N_2 se realizaron en un equipo Micromeritics a 77 K.

A.I.5. Porosimetría por Intrusión de Hg.

Esta técnica permite determinar el volumen poral y la distribución de tamaño de poros de una muestra porosa. Cuando se trabaja con materiales de baja superficie la porosimetría por penetración de mercurio es un método adecuado para realizar estas determinaciones (aplicable para poros mayores de 3,5 nm). Si los poros varían mucho entre ellos es necesario determinar una distribución. La distribución de tamaño de poros depende del modelo asumido para la interpretación. Generalmente el modelo asumido es el de capilares cilíndricos de diferentes radios, aleatoriamente orientados.

El método por intrusión de Hg está basado en el comportamiento que presentan los líquidos no mojantes en capilares. La tensión superficial γ de un líquido está definida como el trabajo requerido para producir un cm^2 de superficie. Si un capilar angosto es sumergido en un líquido, el nivel dentro del capilar estará por encima o por debajo del nivel del líquido fuera del capilar dependiendo del líquido de contacto o del ángulo de mojado θ con la superficie del sólido. Como el Hg tiende a ser un líquido no mojante, por lo tanto debe ser forzado para que entre en un poro.

Cuando un volumen ΔV de Hg es forzado a entrar a un poro con una presión externa P , una dada cantidad de trabajo debe realizarse. Cuando la presión aumenta, el

Anexo I. Técnicas experimentales de caracterización.

Hg será introducido en poros cada vez más angostos. El volumen de Hg introducido es generalmente monitoreado por medio de un penetrómetro. A medida que se produce la intrusión del Hg, el nivel en el capilar disminuye, lo cual cuantifica el volumen de Hg introducido en los poros para una dada presión.

La distribución de tamaño de poro, radio de poro promedio y rango de poro se determinaron utilizando un Porosímetro convencional Carlo Erba. Los valores de presión registraron estuvieron en el rango de 100-200.000 kPa.

A.I.6. Microscopía Electrónica de Barrido.

Los electrones presentan una más fuerte interacción con la materia que la obtenida por rayos X o neutrones. Es así que este método permite examinar pequeños cluster atómicos. Un fino rayo de electrones son scaneados sobre una muestra, y la interacción entre los electrones y el sólido genera una gran variedad de señales, las que luego de ser colectadas en un detector, la imagen puede ser formada. La energía del rayo de electrones es variable, pero típicamente está en el rango de 5–50 keV. Con este método la superficie de una muestra es visible porque el campo de los electrones secundarios depende del ángulo de la superficie con respecto al rayo incidente y al sistema colector de electrones. [A. Howie, “Characterization of Catalyst”, Ed. J.M. Thomas y R.M. Lambert, (1980)].

Las microfotografías obtenidas por esta técnica se realizaron utilizando un Microscopio Philips 505.

A.I.7. Resistencia mecánica.

Estos ensayos se realizaron utilizando un Tensiómetro modelo T22-K (J.J. Instrument). Se midieron los valores de la fuerza a la compresión aplicada sobre la muestra en el punto de rotura de la misma. La probetas se armaron en forma cilíndrica,

Anexo I. Técnicas experimentales de caracterización.

manteniendo una relación altura/diámetro= 2 ($h/d= 2$). La bases de las probetas se cortaron a punta de diamante de modo de obtener caras planas y paralelas. Se midió con calibre el área transversal sobre la cual sería aplicada la fuerza, y así la relación fuerza aplicada (F) sobre área (A) dio el valor de la resistencia de la muestra ($F/A=R$). Los valores obtenidos fueron el promedio de 5 muestras ensayadas.

A.I.8. Análisis elemental.

El contenido en Ni de los catalizadores preparados fue determinado por Absorción Atómica en un equipo IL 457 por extracción en medio ácido.

A.I.9. Microscopía Electrónica de Transmisión.

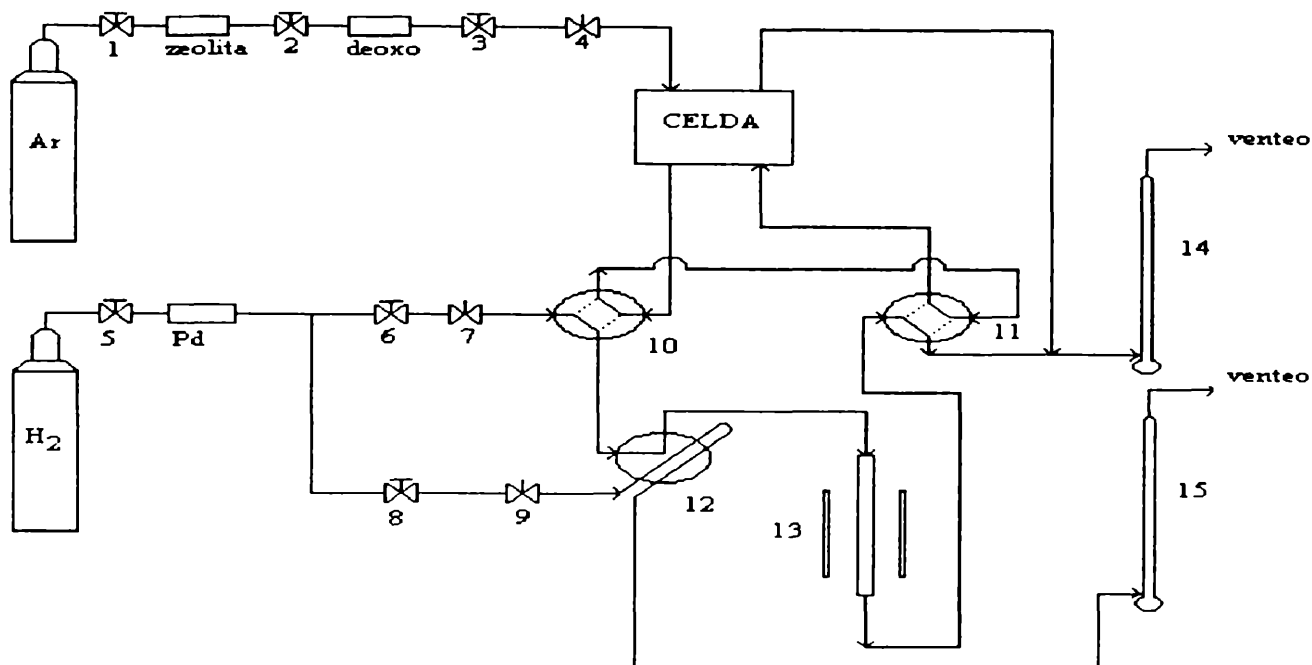
Esta técnica consiste en bombardear a la muestra bajo vacío con un rayo de electrones monoenergéticos. Este rayo tiene la energía suficiente como para propagarse a través de la muestra. Una serie de lentes electromagnéticas magnifican la señal electrónica transmitida.

Los resultados que se obtienen de estos ensayos presentan una importancia particular dado que es posible la visualización de las partículas metálicas por contraste de la imagen. Esta técnica es la mejor para la determinación del tamaño de las partículas metálicas. La información de los cluster metálicos generalmente se presentan como histogramas de tamaño de partículas [G. Meitzner,"Characterization of Catalytic Materials, cap. 2, 17, Ed. I.E. Wachs (1992)]. Los ensayos se realizaron para las muestras reducidas en un equipo Jeol 2010 Instrument.

A.I.10. Adsorción de H₂ por el método de pulsos.

Anexo I. Técnicas experimentales de caracterización.

El equipo utilizado para la realización de estos ensayos se presenta en forma esquemática en la figura A.I.1.



- | | | |
|---|--|---------------------|
| 1.2.3. Válvulas on-off, línea Ar | 8. Válvula on-off H ₂ en rulo | 13. Reactor |
| 4. Válvula aguja, línea Ar | 9. Válvula aguja H ₂ en rulo | 14.15. Caudalímetro |
| 5.6. Válvula on-off, línea H ₂ | 10.11. Válvula 4 vías | |
| 7. Válvula aguja, línea. | 12. Válvula 6 vías | |

Figura A.I.1. Esquema equipo de adsorción de H₂.

Para la aplicación de esta técnica se coloca en el reactor una muestra, la que primeramente se reduce y se barre con inerte. Se inyectan pulsos de una cantidad conocida de H₂ y la cantidad de gas adsorbido que sale del reactor es monitoreado por un detector de conductividad térmica. La inyección de pulsos se realiza hasta que se logra la saturación de la superficie. 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 $6,6 \cdot 10^{-2} \text{ nm}^2$.

Anexo I. Técnicas experimentales de caracterización.

Cálculos:

Conociendo el volumen de H₂ adsorbido se calculan los moles (m_{H_2}) y átomos de hidrógeno (at_H), correspondientes a ese volumen:

$$m_{H_2} = \frac{V_{H_2}^{ad}}{V_{H_2}}, \quad m_H = 2 * m_{H_2}$$

$$at_H = m_H * 6,02 \cdot 10^{23}$$

$V_{H_2}^{ad}$: volumen de H₂ adsorbido por la muestra

V_{H_2} : volumen de H₂ ocupado por un mol a la T de la experiencia

m_{H_2} : moles de H₂ adsorbidos

at_H : átomos de H adsorbidos

con la suposición que la estequiometría de adsorción es 1 átomo de H por átomo de Ni superficial.

$$at_H = at_{Ni}^s$$

siendo at_{Ni}^s los átomos de Ni expuestos

La dispersión (D) está definida como la relación entre los átomos de Ni expuestos o superficiales con respecto a los totales (at_{Ni}^t) presentes en la muestra.

$$D = \frac{at_{Ni}^s}{at_{Ni}^t} * 100 \text{ [%]}$$

La superficie metálica expuesta (S_{Ni}), se calcula suponiendo que el área correspondiente a un átomo de Ni es de $6,6 \cdot 10^{-2} \text{ nm}^2$

Anexo I. Técnicas experimentales de caracterización.

$$S_{Ni} = \frac{at^s_{Ni} * 6,610^{-20}}{m_{cat}} \left[m^2_{Ni} g_{catal}^{-1} \right]$$

siendo m_{cat} la masa de catalizador utilizada en la experiencia

Este método presenta la ventaja de ser rápido y de fácil automatización. Los ensayos se realizaron siguiendo el siguiente programa operativo.

- i.- masa de catalizador cargada: 0,4-0,5 g
- ii.- reducción durante 18 h con H_2 a 773 K, $q_{H_2} = 40 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$
- iii.- barrido durante 3 h con Ar, $q_{Ar} = 40 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$
- iv.- enfriamiento hasta T ambiente en corriente de Ar a 573 K
- v.- inyección de pulsos hasta saturación

Anexo II

Anexo II. Ensayos catalíticos.

A.II.1- Cálculo de la conversión y presiones parciales (p_j).

Considerando las siguientes dos reacciones linealmente independientes:



Para el caso general de una alimentación base:

$$N^0_{CH_4} = 1 \text{ mol}$$

$$N^0_{H_2O} = \alpha \text{ moles}$$

$$N^0_{H_2} = \beta \text{ moles}$$

$$N^0_{CO_2} = \gamma \text{ moles}$$

$$N^0_{N_2} = \delta \text{ moles}$$

La estequiometría para el sistema representado por las reacciones (A.II.1) y (A.II.2) puede plantearse como:

$$N_{CH_4} = 1 - X_1$$

$$N_{H_2O} = \alpha - X_1 - X_2$$

$$N_{H_2} = \beta + 3X_1 + X_2$$

$$N_{CO} = X_1 - X_2$$

$$N_{CO_2} = \gamma + X_2$$

$$N_{N_2} = \delta$$

Anexo II. Ensayos catalíticos.

donde el número de moles totales a la salida N_T es:

$$N_T = 1 + \alpha + \beta + \gamma + \delta + 2X_1$$

llamando N_T^s a los moles totales en base seca:

$$N_T^s = 1 + \beta + \gamma + \delta + 3X_1 + X_2$$

y definiendo las fracciones molares en base seca como:

$$n_j^s = \frac{N_j}{N_T^s}$$

las salidas cromatográficas nos permiten conocer $n_{CH_4}^s$, n_{CO}^s , $n_{H_2}^s$ y $n_{CO_2}^s$.

Trabajando con las ecuaciones definidas como las relaciones entre la fracción molar del CH_4 y el CO ($n_{CH_4/CO}^s$) y la fracción molar del CH_4 y el H_2 (n_{CH_4/H_2}^s):

$$n_{CH_4/CO}^s = \frac{1 - x_1}{x_1 - x_2}$$

$$n_{CH_4/H_2}^s = \frac{1 - x_1}{\beta + 3x_1 + x_2}$$

permiten llegar a las siguientes expresiones:

$$x_1^s = \frac{1}{n_{CH_4/CO}^s + 1} + \frac{n_{CH_4/CO}^s}{n_{CH_4/CO}^s + 1} x_2$$

$$x_1^s = \frac{1 - A - n_{CH_4/H_2}^s (\beta + 3A)}{n_{CH_4/H_2}^s (3B + 1) + B}$$

donde:

Anexo II. Ensayos catalíticos.

$$A = \frac{1}{1 + n^{s_{CH_4/CO}}}$$

$$B = A n^{s_{CH_4/CO}}$$

Dado que A, B, n_{CH_4/H_2} y β son datos, se pueden calcular los valores de x_2 y x_1 y así calcular la fracción molar real N_j/N_T .

La comprobación que la conversión de CH_4 (X_{CH_4}) coincide con el grado de avance (x_1) de la reacción (A.II.1) se facilita considerando $N_{CH_4}^0 = 1$

$$X_{CH_4} = \frac{N_{CH_4}^0 - N_{CH_4}}{N_{CH_4}^0} = \frac{1 - N_{CH_4}}{1} = \frac{1 - (1 - x_1)}{1}$$

$$X_{CH_4} = x_1$$

A.II.2. Test de actividad.

Los ensayos catalíticos se realizaron en un microreactor clásico de lecho fijo a presión atmosférica. Un esquema del equipo utilizado se muestra en la figura A.II.1. La reducción de los catalizadores se realizó in-situ con una corriente de N_2/H_2 a 873 K.

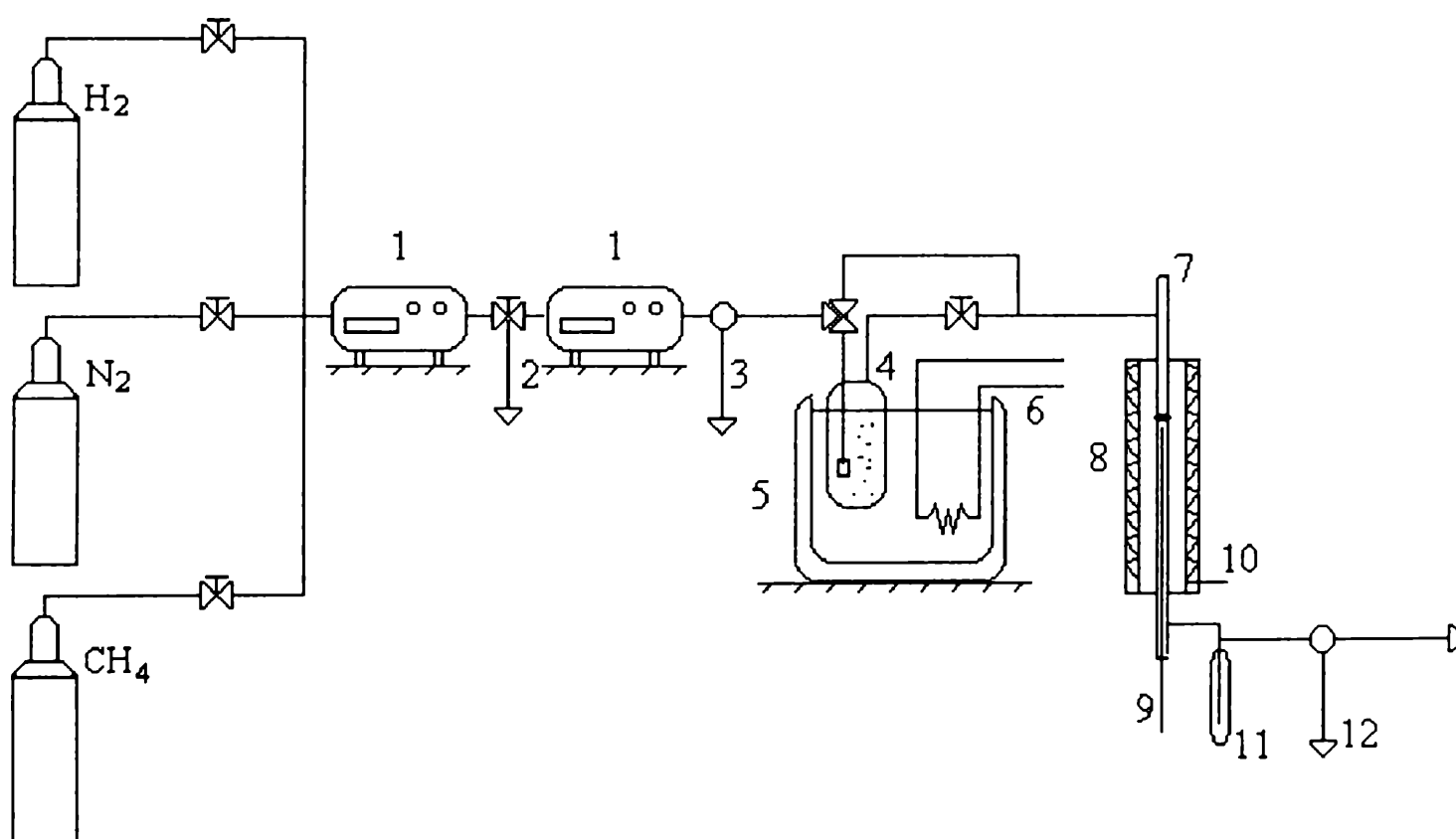
Las pastillas de catalizador fueron molidas a mesh 60-100, verificándose para este tamaño la ausencia de resistencias difusionales dentro de los poros del catalizador (capítulo VI). Para disminuir los efectos térmicos producidos por la reacción, se diluye el catalizador con inerte en una relación $m_{cat} / m_{inerte} = 1/3$.

La composición de la alimentación al reactor consistió de una corriente de $N_2/H_2/CH_4/H_2O = 55/20/5/20$ y se logró utilizando válvulas caudalostáticas y el caudal total que atraviesa el lecho se reguló a través de controladores másicos de alta precisión.

Anexo II. Ensayos catalíticos.

Antes de llegar al reactor la mezcla gaseosa pasa por un saturador de gases donde por medio del arrastre que produce, se incorpora el vapor de agua a la corriente de alimentación. El saturador se mantiene a una temperatura de 333 K para lograr de este modo la presión de agua necesaria para dar la relación vapor de agua/metano deseada de 4. La temperatura del saturador está controlada por un baño termostático. La mezcla seca de entrada de reactivos y la salida seca de los productos de la reacción son evaluadas por cromatografía gaseosa utilizando un cromatógrafo Carlo Erba con detector de conductividad térmica.

Tal como se detalló en el punto anterior, con las composiciones de entrada y salida del reactor se determinaron la conversión de metano (X_{CH_4}) y la constante cinética de velocidad de reacción (k).



- | | | |
|----------------------|----------------|-----------------|
| 1. caudalímetros | 5. baño | 9. termocupla |
| 2. venteo | 6. resistencia | 10. control T |
| 3. alimentación seca | 7. reactor | 11. condensador |
| 4. saturador | 8. horno | 12. salida seca |

Figura A.II.1. Esquema del equipo utilizado para en los test catalíticos.

Anexo II. Ensayos catalíticos.

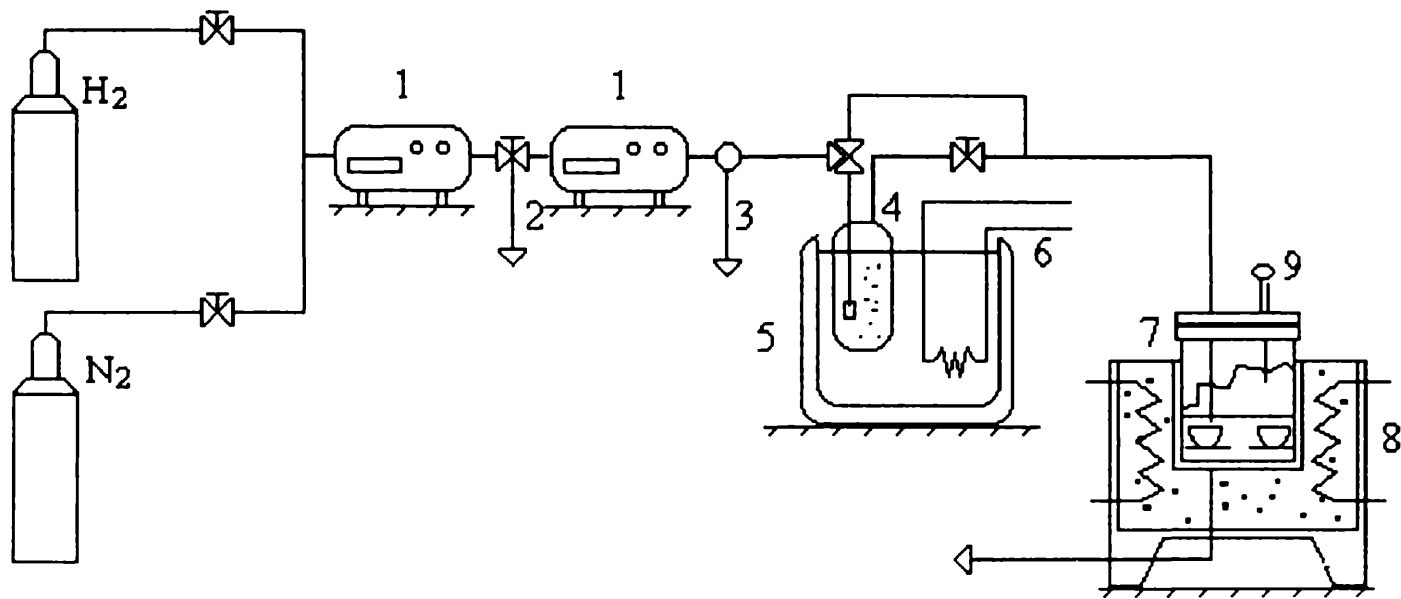
AII.3. Desactivación de las muestras.

Para poder determinar la estabilidad de los catalizadores las muestras fueron sometidas a severos ciclos de desactivación. Estos consistieron en exponer a las muestras catalíticas a una corriente de $N_2/H_2/H_2O = 58/21/21$ (desactivación con vapor de agua) o a una corriente de $N_2/H_2 = 80/20$ (desactivación seca) durante períodos crecientes de tiempo. Para ambos casos el caudal total empleado es de $q = 180 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$ y la temperatura de desactivación de $T = 1023 \text{ K}$.

El proceso de desactivación fue realizado utilizando un equipo de desactivación como se presenta esquemáticamente en la figura A.II.2. La capacidad de la mufla permite la desactivación simultánea de 5 a 6 muestras, las que se colocan en cápsulas de porcelana dentro de la misma. El programa de desactivación sigue la siguiente metodología, donde luego de finalizado cada período de desactivación, se retira una cantidad dada de muestra para sus posteriores análisis.

- i.- Reducción: $N_2/H_2 = 20/80$, $T_{\text{red.}} = 873 \text{ K}$, 30 min.
- ii.- Reacción: $N_2/H_2/CH_4/H_2O = 55/20/5/20$, $q = 180 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$, $T_{\text{reacc.}} = 873 \text{ K}$ o 1023 K .
- iii.- Desactivación: $N_2/H_2/H_2O = 58/21/21$, $q = 180 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$, $T_{\text{desact.}} = 1023 \text{ K}$, 2 horas.
- iv.- Reacción: idem ii
- v.- Desactivación: idem iii, 5 horas.
- vi.- Reacción: idem ii
- vii.- Desactivación: idem v, 5 horas.

Anexo II. Ensayos catalíticos.



1. caudalímetro

2. venteo

3. entrada seca

4. saturador

5. baño

6. resistencia

7. mufla

8. controlador T

9. termocupla

Figura A.II.2. Esquema del equipo utilizado para la desactivación ex-situ.

