

**REFORMADO CATALÍTICO DE METANO A BASE DE SÓLIDOS DE NÍQUEL Y COBALTO
PROMOVIDOS CON ESTAÑO Y MOLIBDENO**

MANUEL JOSÉ AMÉZQUITA VALENCIA

**Trabajo de Grado presentado como requisito para optar el título de
Químico**

Director:

M.Sc. LUIS ALFONSO VARGAS JIMÉNEZ

**UNIVERSIDAD DEL CAUCA
FACULTAD DE CIENCIAS NATURALES, EXACTAS Y DE LA EDUCACIÓN
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA**

2006

TABLA DE CONTENIDO

1. INTRODUCCIÓN	12
1.1. RESUMEN	12
1.2. ABSTRACT	13
1.3. PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA	14
1.4. JUSTIFICACIÓN	15
1.5. OBJETIVOS	16
1.5.1 OBJETIVO GENERAL	16
1.5.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS	16
2. MARCO TEORICO	17
2.1. PETROQUÍMICA EN EL MUNDO	17
2.1.1. GENERALIDADES DEL PETRÓLEO	17
2.1.2. RESERVAS MUNDIALES, PRODUCCIÓN Y DURACIÓN	18
2.1.3. REFINADO Y OBTENCIÓN DE PRODUCTOS	20
2.1.3.1. DESTILACIÓN	20
2.1.3.2. CONVERSIÓN	21
2.2. RECURSOS ENERGÉTICOS ALTERNATIVOS Y CONTAMINACIÓN ATMOSFÉRICA	22
2.2.1. RECURSOS ENERGÉTICOS	22
2.2.2. CONTAMINACIÓN ATMOSFÉRICA	24
2.3 COMBUSTIBLES RENOVABLES	25
2.4 SÍNTESIS DE FISCHER-TROPSCH (F-T)	26
2.4.1. PROCESO DE SÍNTESIS DE FISCHER-TROPSCH (F-T)	27
2.4.1.1. MECANISMO DE CARBUROS	29
2.4.1.2. MECANISMO DE HIDROXICARBENO	29
2.4.1.2. MECANISMO DE INSERCIÓN DE CO	30
2.5 PERSPECTIVAS DE LA SÍNTESIS DE FISCHER-TROPSCH	30
2.6 RESERVAS MUNDIALES DE GAS NATURAL	31
2.7 GAS NATURAL COMO RECURSO ENERGÉTICO	33
2.8 GAS DE SÍNTESIS (SYNGAS)	34
2.8.2 TERMODINÁMICA DE LAS REACCIONES DE LA OBTENCIÓN DEL GAS DE SÍNTESIS	35
2.8.3 PRODUCCIÓN DE GAS DE SÍNTESIS	37
2.8.4. USOS DEL GAS DE SÍNTESIS	38

2.8.5 PROBLEMAS PRESENTADOS EN LA REACCIÓN DE REFORMADO	39
2.8.6 CATALIZADORES PROMOVIDOS PARA LA REACCIÓN DE REFORMADO	40
3. PARTE EXPERIMENTAL	42
3.1 SELECCIÓN DE LOS CATALIZADORES	42
3.2 PREPARACIÓN DE LOS CATALIZADORES MONOMETÁLICOS	43
3.2.1 PREPARACIÓN DE LOS CATALIZADORES BIMETÁLICOS	46
3.3 CARACTERIZACIÓN DE LOS SÓLIDOS	46
3.3.1 INFRAROJO (IRFT)	46
3.3.2 DIFRACCIÓN DE RAYOS X (DRX)	46
3.3.3 MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE TRANSMISIÓN (MET)	47
3.3.4 ÁREA SUPERFICIAL (BET)	47
3.3.5 ANÁLISIS TERMOGRAVIMÉTRICO (TGA)	47
3.3.6 ANÁLISIS ELEMENTAL	47
3.4 REACCIÓN DE REFORMADO EN SECO	48
4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN	50
4.1 ÓXIDOS EMPLEADOS	50
4.1.1 ESTUDIO DE LOS ÓXIDOS POR DRX	50
4.1.2 ESTUDIO DE LOS ÓXIDOS POR FTIR	52
4.1.3 ESTUDIO DE LOS ÓXIDOS POR ATG	54
4.1.4 ESTUDIO DE LOS ÓXIDOS POR MET	54
4.2 ENSAYOS PRELIMINARES DE IMPREGNACIÓN	55
4.2.2 INFLUENCIA EN EL CAMBIO DE pH ANALIZADO POR FTIR	56
4.2.1 VERIFICACIÓN DE IMPREGNACIÓN POR ICP	57
4.3 CARACTERIZACIÓN DE LOS SISTEMAS CATALÍTICOS	58
4.3.1 ESTUDIO DE LOS SISTEMAS CATALÍTICOS POR DRX	58
4.3.2 ESTUDIO DE LOS SISTEMAS CATALÍTICOS POR FTIR	63
4.3.3 ESTUDIO DE LOS SISTEMAS CATALÍTICOS POR BET	64
4.4 ESTUDIO DE LOS SISTEMAS CATALÍTICOS POR MET	65
4.5 ESTUDIO DE LOS SISTEMAS CATALÍTICOS POR ATG	68
4.6 ESTUDIO DE LA REACCIÓN DE REFORMADO CATALÍTICO DE METANO	70
4.6.1 INFLUENCIA DE LA TEMPERATURA DE CALCINACIÓN	70
4.6.2 INFLUENCIA DE LA TEMPERATURA DE REDUCCIÓN	71
4.6.3 COMPORTAMIENTO DE LOS SISTEMAS MONOMETÁLICOS	72
4.6.3.1 RELACIÓN HIDRÓGENO Y MONÓXIDO DE CARBONO (H ₂ /CO)	75
4.6.3.2 DESACTIVACIÓN DEL CATALIZADOR	77

4.6.4 COMPORTAMIENTO DE LOS SISTEMAS BIMETÁLICOS	79
4.6.4.1 RELACIÓN HIDRÓGENO Y MONÓXIDO DE CARBONO (H ₂ /CO)	81
4.6.4.2 DESACTIVACIÓN DEL CATALIZADOR	82
4.7 MECANISMO PROPUESTO PARA LA REACCIÓN DE REFORMADO	87
5. CONCLUSIONES	89
6. REFERENCIAS	90

LISTA DE FIGURAS

Figura 2.1 Destilación Fraccionada del Petróleo.	20
Figura 2.2 Mecanismos propuestos para la síntesis de Fischer-Tropsch.	29
Figura 2.3 Reservas de gas natural comprobadas a finales del 2004, Rusia tiene aproximadamente el 78% de las reservas de Europa y Euroasia	32
Figura 2.4 Representación de una planta de Síntesis de Fischer-Tropsch.	34
Figura 2.5 Conversión química del gas natural y sus diferentes usos.	39
Figura 3.1 Preparación de los catalizadores por impregnación.	44
Figura 3.2 Calcinación de los catalizadores.	45
Figura 3.3 Esquema de la reacción de reformado.	48
Figura 4.1 Micrografías de los soportes: a) Circonia b) Sílice	55
Figura 4.2 Micrografía de Ni/ZrO ₂ calcinado a diferentes temperaturas.	66
Figura 4.3 Micrografía de Ni/SiO ₂ calcinado a 450°C.	67
Figura 4.4 Micrografía de Ni/SiO ₂ calcinado a 700°C.	67
Figura 4.5 Micrografía de Ni-Mo/SiO ₂ , calcinado a diferentes temperaturas.	68
Figura 4.6 Micrografías de Ni/SiO ₂ después de 24h de reacción.	78
Figura 4.7 Micrografía de Ni/ZrO ₂ después de 24h de reacción.	78
Figura 4.8 Micrografía de Ni-Mo/SiO ₂ después de 24h de reacción.	84
Figura 4.9 Micrografía de filamentos carbonosos para el sistema Ni-Mo/SiO ₂ después de 24h de reacción.	84
Figura 4.10 Formas de los filamentos carbonosos para el sistema Ni-Mo/SiO ₂ después de 24h de reacción.	85
Figura 4.11 Átomos de hidrógeno satisfaciendo la estructura del filamento carbonoso.	86

LISTA DE TABLAS

Tabla 2.1 Países del mundo con más petróleo en el subsuelo.	19
Tabla 2.2 Datos de producción.	19
Tabla 2.3 Reacciones totales de la síntesis de Fischer-Tropsch.	26
Tabla 2.4 Reservas mundiales de gas natural	31
Tabla 2.5 Reservas de gas natural en Latinoamérica	32
Tabla 2.6 Composición de Gas de Síntesis.	37
Tabla 3.1 Lista de reactivos	42
Tabla 3.2 Catalizadores preparados	43
Tabla 4.1 Asignación de bandas correspondiente al óxido de circonio.	52
Tabla 4.2 Asignación de bandas correspondientes al óxido de silicio	53
Tabla 4.3 Análisis elemental de los dopantes en el catalizador	58
Tabla 4.4 Desplazamiento 2θ para los sistemas monometálicos	59
Tabla 4.5 Resultados del área superficial de algunos sistemas catalíticos usados en la reacción de reformado	64
Tabla 4.6 Influencia de la temperatura de calcinación en la conversión	70
Tabla 4.7 Influencia de la temperatura de reducción en la conversión de CH_4 y CO_2 .	72
Tabla 4.8 Selectividad de hidrógeno y monóxido de carbono para Ni/ SiO_2 y Ni/ ZrO_2	74
Tabla 4.9 Selectividad de hidrógeno y monóxido de carbono para Ni-Mo/ SiO_2 y Ni-Sn/ SiO_2	79

LISTA DE GRÁFICOS

Gráfico 4.1 DRX de óxido de circonio	51
Gráfico 4.2 DRX de óxido de silicio.	51
Gráfico 4.3 Espectro IR de óxido de circonio	52
Gráfico 4.4 Espectro IR de óxido de silicio	53
Gráfico 4.5 Análisis térmico de los soportes: a) SiO ₂ b) ZrO ₂	54
Gráfico 4.7 Espectro IR de Ni/SiO ₂ a diferente pH	56
Gráfico 4.8 Espectros IR. Sílice a pH = 9.5, Ni/SiO ₂ calcinado a 450°C	57
Gráfico 4.9 Difractograma para los sistemas: a) Ni/SiO ₂ b) Ni/ZrO ₂	60
Gráfico 4.10 Difractograma para los sistemas: a) Co/SiO ₂ b) Co/ZrO ₂	61
Gráfico 4.11 Difractogramas de los sistemas: a) Ni-Sn/SiO ₂ , b) Ni-Mo/SiO ₂ , c) Ni-Mo/ZrO ₂ , d) Ni-Sn/ZrO ₂ .	62
Gráfico 4.12 Espectros IR de Ni soportado en Sílice y circonia calcinados a 450°C y 700°C	63
Gráfico 4.13 Espectros IR de Ni-Mo, Ni-Sn soportado en sílice y circonia calcinados a 450°C y 700°C	64
Gráfico 4.14 Curvas ATG para los sistemas soportados en sílice	69
Gráfico 4.15 Curvas ATG para los sistemas soportados en circonia	69
Gráfico 4.16 % Conversión CH ₄ y CO ₂ para Ni/SiO ₂ y Ni/ZrO ₂ , reducido a: a) 800°C y b) 700°C	73
Gráfico 4.17 % Selectividad H ₂ y CO para Ni/SiO ₂ y Ni/ZrO ₂ , reducido a: a) 800°C y b) 700°C	75
Gráfico 4.18 Relación H ₂ /CO para Ni/SiO ₂ y Ni/ZrO ₂ reducidos a: a) 800°C b) 700°C	76
Gráfico 4.19 Conversión y selectividad para los sistemas Ni/ZrO ₂ y Ni/SiO ₂ reducidos a 700°C y probados a 24h de reacción	77
Gráfico 4.20 % Conversión CH ₄ y CO ₂ para Ni-Mo/SiO ₂ y Ni-Sn/SiO ₂ , reducido a: a) 800°C y b) 700°C	80
Gráfico 4.21 % Selectividad H ₂ y CO para Ni-Mo/SiO ₂ y Ni-Sn/SiO ₂ , reducido a: a) 800°C y b) 700°C.	81
Gráfico 4.22 Relación H ₂ /CO para Ni-Mo/SiO ₂ y Ni-Sn/SiO ₂ reducidos a: a) 800°C b) 700°C	82
Gráfico 4.23 Conversión y selectividad para los sistemas Ni-Mo/SiO ₂ y Ni-Sn/SiO ₂ reducidos a 700°C, probados a 24h de reacción.	83
Gráfico 4.24 Análisis termogravimétrico de los sistemas Ni/SiO ₂ , Ni-Mo/SiO ₂ y Ni-Sn/SiO ₂ después de 24h de reacción.	86

ÍNDICE DE SÍMBOLOS Y ABREVIATURAS.

Análisis Termogravimétrico	ATG
Difracción de Rayos X	DRX
Microscopia Electrónica de transmisión	MET
Espectroscopia infrarroja con transformada de Fourier	FTIR
Grados Celsius	°C
Espectrometría de Masas	EM
Minutos	min
Angulo de Difracción	2θ
Longitud de onda	λ
Concentración Molar	M
Mililitros	mL
Gramos	g
Volumen	V
Metros cúbicos	M ³
Centímetros cúbicos	cm ³
Adsorbido	ads
Centímetro	cm
Manómetros	nm
Micrómetros	μm
Milímetro	mm
Microlitros	μL
Metros cuadrados	m ²
Brunauer, Emmet y Teller	BET
Grados Kelvin	K
Temperatura	T
Vibración de estiramiento	ν_E
Vibración de deformación	δ
Vibración flexión	ν_m
Vibración fuera del plano	ρ

1. INTRODUCCIÓN

1.1. RESUMEN

El reformado de metano con CO₂ o reformado en seco del metano es una alternativa interesante para la producción gas de síntesis (syngas), ya que teóricamente se puede obtener una relación molar H₂/CO de 1, la cual es la apropiada para la obtención de hidrocarburos oxigenado por medio de la síntesis de Fischer-Tropsch (FT). Dando además una posibilidad de uso del CO₂ que se desecha en las plantas industriales. Sin embargo, el proceso de reformado en seco(CH₄ + CO₂ = 2H₂ + 2CO) tiene asociadas restricciones termodinámicas que conducen al empleo de altas temperaturas, en donde se presenta una fuerte competencia por parte de otras reacciones no deseadas como la reacción de rompimiento de metano y la reacción de Boudouard en las cuales se produce carbón.

Estudios termodinámicos realizados llevaron al establecimiento de la temperatura de reacción para el reformado catalítico, determinándose un intervalo de temperatura entre 650°C a 850°C. Sin embargo debido a que termodinámicamente no es posible evitar la deposición de carbón sobre el lecho catalítico, se debe trabajar sobre el aspecto cinético en la búsqueda de nuevos sistemas catalíticos que sean más estables y ayuden a evitar la reacción de coquización.

En el presente trabajo, se realizó un análisis preliminar para la reacción de reformado en seco, a base de sólidos de níquel y cobalto soportados en óxido de circonio y óxido de silicio los cuales serán promovidos por molibdeno, estaño a un mismo porcentaje; con el fin de encontrar el mejor desempeño por parte del sólido catalítico para este tipo de reacción. El análisis de la relación molar entre H₂/CO se hizo por medio de un espectrómetro de masas, con referencia a la caracterización de los diferentes sólidos utilizados, para esto se recurrirá a la espectroscopia infrarroja, microscopia electrónica de transmisión, área superficial, análisis termogravimétrico y difracción de rayos X.

Se espera por medio de estos sistemas catalíticos la disminución de formación de coque sobre el catalizador, evitando así la desactivación del mismo frente a la reacción de reformado en seco. De esta forma se genera un sólido el cual puede ser utilizado a mayor escala para este tipo de procesos.

1.2. ABSTRACT

The methane reformed with CO₂ or dry methane reformed is an interesting alternative for the production of synthesis gas (syngas) because, theoretically, it can be obtained a molar H₂/CO relation of 1. This coefficient is the appropriated for the obtaining of oxygenated hydrocarbons using Fischer-Tropsch (FT) synthesis. It also gives the possibility of utilizing the remainder CO₂ from industrial plants. Nevertheless, the dry reformed process (CH₄ + CO₂ = 2H₂ + 2CO) has thermodynamic restrictions associated which lead to the use of high temperatures, where it shows a strong competition with another unwished reactions such as the methane breaking reaction and the Boudard reaction in which coal is produced.

Thermodynamic studies lead to the establishment of the reaction temperature for reformed catalytic. It can be determined a temperature interval between 650°C and 850°C. However, because it is thermodynamically not possible to avoid coal deposition on the catalytic bed, It must be worked with kinetic aspect in the searching of new catalytic systems, more stable and which help to avoid coking reactions.

In this work, It was realized a preliminary analysis for the dry reformed reaction based on nickel and cobalt solids supported in zirconium oxide and silicon oxide which will be promoted with molybdenum and tin at the same percentage, with the aim of finding the best catalytic solid performance for this kind of reaction. The analysis of molar reaction between H₂/CO was done using a spectrometer of masses. In reference of the characterization of the used solids It will done using infrared spectroscopy, microscope of electronic transmission, superficial area, thermo-gravimetric analysis and x-rays diffraction.

The diminution of coke formation is expected by means of these catalytic systems. In this way the deactivation from the same in front of the reaction of the dry reformed can be avoided. By this way it is generated a solid that can be used in a higher scale for this kind of process.

1.3. PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA

Se ha venido observando la creciente problemática generada por el efecto invernadero, causante del aumento paulatino en la temperatura de la tierra produciendo un sobrecalentamiento global. Este efecto a pesar de ser en un principio un equilibrio natural, se ha perdido debido a las elevadas emisiones de CO₂ y CH₄ principalmente, los cuales son producidos por el uso de combustibles derivados del petróleo, combustibles no renovables, residuos gaseosos industriales, tala y quema indiscriminada de bosques.

A nivel mundial se ha trabajado en la síntesis de combustibles renovables, con el fin de disminuir las emisiones de estos gases a la atmósfera, de esta manera se logra por medio de este tipo de fuente de energía reducir las emisiones de CO₂ en un 50%^[3-4]. Algunos de estos combustibles son obtenidos por medio de la síntesis de Fischer-Tropsch, principalmente biodiesel^[1]; industrialmente se trabaja en la reacción de reformado catalítico en seco ($\text{CH}_4 + \text{CO}_2 = 2\text{H}_2 + 2\text{CO}$) y reformado de vapor ($\text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O} = 3\text{H}_2 + \text{CO}$) entre otras. Para la obtención de este tipo de combustibles es necesario alimentar los reactores industriales con una mezcla llamada syngas o gas de síntesis (H₂/CO), el cual se obtiene de la reacción de reformado catalítico, en este caso reformado catalítico en seco, este tipo de reacciones corresponden a la catálisis heterogénea.

A nivel industrial se ha observado una desactivación o envenenamiento de estos catalizadores por deposición de coque o carbón sobre la superficie del catalizador, generando problemas en la obtención de una relación óptima de syngas. Se ha reportado en la literatura que la adición de óxidos de molibdeno, calcio, potasio, estaño, entre otros, ayuda a la no deposición de coque en la superficie catalítica generando mayor estabilidad como actividad catalítica^[22-25].

Por lo tanto en este proyecto se plantea la aplicación de sistemas catalíticos iniciales a un porcentaje de fase metálica activa definido de níquel y cobalto, dopados con estaño y molibdeno, soportados en óxido de silicio y óxido de circonio para la reacción de reformado en seco. Con el fin de obtener el catalizador que promueva la mejor conversión, generando la mejor relación de H₂/CO a partir de metano y dióxido de carbono y a su vez evite en gran parte la deposición de coque en la superficie catalítica.

1.4. JUSTIFICACIÓN

A nivel industrial, los procesos de reformado, se realizan con alta eficiencia por catálisis heterogénea, por medio de sólidos en los cuales su fase activa son metales nobles (Ir, Rh, Pt, Re, Ru), debido a su alto costo y su baja disponibilidad estos metales han sido reemplazados en su mayoría por níquel y cobalto, gracias a su alto rendimiento en este tipo de reacciones. Sin embargo esta fase metálica presenta una desactivación por envenenamiento superficial debido a la producción de coque en el transcurso de la reacción.

Una manera de enfrentar este problema, es mediante el desarrollo de catalizadores heterogéneos bimetálicos que ofrezcan los mismos rendimientos de producción, como una disminución en el fenómeno de coquización de la superficie del catalizador.

Para ello, se han realizado diversos estudios acerca de la adición de pequeñas cantidades de metales como magnesio, potasio, calcio, molibdeno, estaño, entre otros; con el fin de evitar la deposición de coque así como el envenenamiento por azufre sobre los catalizadores para la reacción de reformado.

Este trabajo pretende evaluar el comportamiento de sistemas catalíticos bimetálicos de níquel y cobalto promovidos con estaño y molibdeno en la reacción de reformado en seco ($\text{CH}_4 + \text{CO}_2 = 2\text{H}_2 + 2\text{CO}$) así como la resistencia a la desactivación por coquización de los diferentes sistemas elaborados.

1.5. OBJETIVOS

1.5.1 OBJETIVO GENERAL

- Implementar los sistemas catalíticos de níquel y cobalto promovidos con estaño y molibdeno, en la reacción de reformado en seco, con el fin de obtener una relación adecuada de hidrógeno y monóxido de carbono.

1.5.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Sintetizar sistemas catalíticos por el método de impregnación de tipo metal-óxido, a partir de níquel y cobalto promovidos con estaño y molibdeno soportados en SiO_2 y ZrO_2 ; con el fin de probarlos en la reacción de reformado catalítico en seco.
- Caracterizar los catalizadores sintetizados por medio de diferentes técnicas tales como Difracción de rayos X, (DRX), microscópica electrónica de transmisión (TEM), espectroscopia infrarroja (IRFT), área superficial (BET), y Análisis termogravimétrico (ATG).
- Establecer las condiciones experimentales en el laboratorio para la reacción de reformado catalítico en seco, de esta forma poder obtener una relación adecuada de syngas(H_2/CO) por medio de los diferentes catalizadores preparados.
- Identificar los compuestos obtenidos en la reacción y poder encontrar la relación molar de hidrogeno y monóxido de carbono por medio de espectrometría de masas.

2. MARCO TEORICO

El petróleo es desde finales del siglo XIX la fuente de energía más importante del mundo, además de servir de base para un número casi infinito de productos derivados, también puede tener, en consecuencia, un impacto medioambiental, tanto en lo que respecta a la atmósfera (gases de efecto invernadero) y otros como a la generación de residuos sólidos como los plásticos o líquidos como los aceites.

Los contaminantes gaseosos son sin duda los que han merecido un estudio con profundidad. Existen infinidad de gases que se liberan a la atmósfera y que pueden ser calificados como contaminantes. Los principales contaminantes se clasifican como primarios y secundarios.

Los contaminantes primarios son los que permanecen en la atmósfera tal y como fueron emitidos por la fuente. Para fines de evaluación de la calidad del aire se consideran: óxidos de azufre, monóxido de carbono, dióxido de carbono, óxido de nitrógeno, hidrocarburos y partículas. Los contaminantes secundarios son los que han estado sujetos a cambios químicos, o bien, el producto de la reacción de dos o más contaminantes primarios en la atmósfera. Entre ellos se destacan los oxidantes fotoquímicos y algunos radicales de corta existencia.

A nivel mundial la contaminación atmosférica se limita a las zonas de alta densidad demográfica o industrial. Las emisiones anuales de contaminantes en el mundo son superiores a 200 millones de toneladas, de las cuales el 65% es de origen vehicular^[1-2]. Para la disminución de este tipo de contaminantes atmosféricos se ha trabajado en nuevas fuentes de energía, una alternativa energética es la utilización de combustibles renovables o biodiesel, los cuales no generan contaminación por compuestos nitrogenados ni azufrados y sus emisiones de dióxido de carbono a la atmósfera son menores que los combustibles fósiles, este tipo de combustibles son producidos por medio de un proceso llamado síntesis de Fischer-Tropsch^[3-4], dicho proceso utiliza como alimentador para los reactores, gas de síntesis (H_2/CO) a una relación molar establecida.

2.1. PETROQUÍMICA EN EL MUNDO

2.1.1. GENERALIDADES DEL PETRÓLEO ^[5]

El petróleo es un líquido oleoso de origen natural compuesto por diferentes sustancias orgánicas. Se encuentra en grandes cantidades bajo la superficie terrestre y se emplea como combustible y materia prima para la industria química. El petróleo y sus derivados se usan para fabricar medicinas, fertilizantes, productos alimenticios, objetos de plástico, materiales de construcción, pinturas o textiles y para generar electricidad. Todos los tipos de petróleo se componen de hidrocarburos, aunque también suelen contener compuestos de azufre y de oxígeno, su viscosidad y densidad varían dependiendo de su composición química y su olor depende del contenido de azufre. El petróleo contiene elementos gaseosos, líquidos y sólidos.

El petróleo es hoy en día la principal fuente de energía. Actualmente el 40% de la demanda energética mundial es cubierta por dicho combustible. Una de las ventajas del petróleo es su empleo adicional como materia prima para la síntesis de productos químicos, ya sean orgánicos o inorgánicos. Al ser un combustible fósil siempre se ha especulado sobre las reservas disponibles llegándose a predecir en 1960 su agotamiento para el siglo XX. Esta predicción queda totalmente anulada con el último estudio de la "Oil and Gas Journal" que estimó una reserva mundial de 143 gigatoneladas de crudo^[1].

2.1.2. RESERVAS MUNDIALES, PRODUCCIÓN Y DURACIÓN

A finales de 2004, las reservas mundiales probadas de petróleo ascendían a 157.000 millones de toneladas, equivalentes a 1,15 billones de barriles. El 77% de esas reservas se encuentran en los 11 países pertenecientes a la Organización de Países Productores de Petróleo (OPEP), Arabia Saudita, Emiratos Árabes Unidos, Argelia, Indonesia, Irak, Irán, Kuwait, Libia, Nigeria, Qatar y Venezuela. El 7,5% del total mundial se encuentra en países pertenecientes a la OCDE (Organización para la Cooperación y el Desarrollo Económico), formada por 30 países entre los que se encuentran los económicamente más potentes del mundo. El resto, un 15,6%, está repartido en los demás países del mundo (entre éstos se destacan, por sus reservas, Rusia y China).

Esto quiere decir que el 86,3% de las reservas actualmente existentes de petróleo en el mundo se encuentran en esos 12 países.(tabla 2.1)

Tabla 2.1 Países del mundo con más petróleo en el subsuelo.

PAÍS	PORCENTAJE SOBRE EL TOTAL DE RESERVAS MUNDIALES
Arabia Saudita	22.9
Irán	11.4
Irak	10.0
Emiratos Árabes Unidos	8.5
Kuwait	8.4
Venezuela	6.8
Rusia	6.0
Libia	3.1
Estados Unidos	2.7
China	2.1
México	1.4

Fuente: BP statistical review of world energy June 2004 (Datos de 2004)

En el 2004 se produjeron 3.723 millones de toneladas de petróleo, prácticamente la misma cantidad que en 2003 (3.697 toneladas). El dato sobre la producción de barriles de petróleo es de gran importancia en cuanto permite averiguar la duración de las reservas mundiales si no se efectuasen nuevos descubrimientos.

De esta forma, si la producción de petróleo (tabla 2.2) siguiera en el futuro al mismo ritmo que en 2004, las reservas mundiales, salvo que se encontrasen nuevos yacimientos durarían 41 años. En los últimos 30 años, la capacidad máxima de reservas de petróleo se alcanzó en 1989, cuando se estimó que éstas durarían 44 años más.

Tabla 2.2 Datos de producción.

AÑO	MILLONES DE TONELADAS	MILES DE BARRILES DIARIOS
2004	3723	78265
2003	3697	76777
2002	3562	74487
2000	3586	74669
1999	3468	72063

Fuente: BP statistical review of world energy June 2004 (Datos de 2004)

2.1.3. REFINADO Y OBTENCIÓN DE PRODUCTOS

El petróleo, tal como se extrae del yacimiento no tiene aplicación práctica alguna, por ello, se hace necesario separarlo en diferentes fracciones que sí son de utilidad. El petróleo bruto contiene todos estos productos en potencia porque está compuesto casi exclusivamente de hidrocarburos, cuyos dos elementos son el carbón y el hidrógeno. Ambos elementos al combinarse entre sí pueden formar infinita variedad de moléculas y cadenas de moléculas, este proceso se llevan a cabo en las refinerías.

Una refinería es una instalación industrial en la que se transforma el petróleo crudo en productos útiles para las personas, el conjunto de operaciones que se realizan en las refinerías para conseguir estos productos son denominados procesos de refinado, los cuales se pueden clasificar por orden de operación y de forma general en, destilación, conversión y tratamiento.

2.1.3.1. DESTILACIÓN

La destilación es la operación fundamental para el refinado del petróleo. Su objetivo es conseguir, mediante calor, separar los diversos componentes del crudo. Cuando el crudo llega a la refinería es sometido a un proceso denominado “destilación fraccionada”. En éste, el petróleo calentado es alimentado a una columna, llamada también “torre de fraccionamiento o de destilación”. El petróleo pasa primero por un calentador que alcanza una temperatura de 370°C y posteriormente es introducido en una torre, donde comienza a circular y a evaporarse (Figura 2.1). De esta forma se separan los productos ligeros y los residuos.

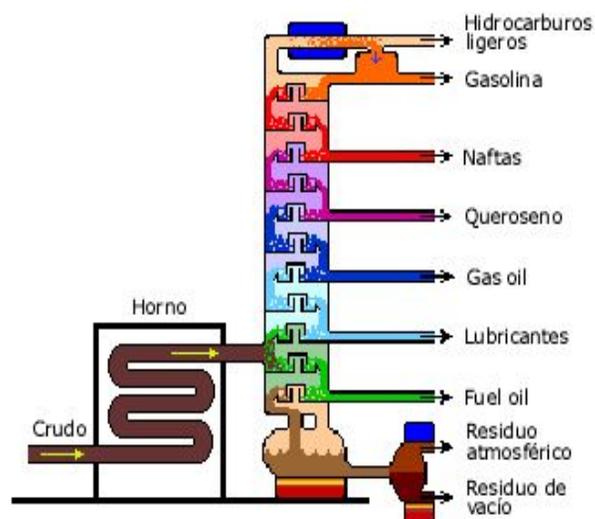


Figura 2.1 Destilación Fraccionada del Petróleo.

Los hidrocarburos con menor masa molecular son los que se vaporizan a temperaturas más bajas y a medida que aumenta la temperatura se van evaporando las moléculas más grandes. Las fracciones más ligeras del crudo, como son los gases y la nafta, ascienden hasta la parte superior de la torre. A medida que descendemos, nos encontramos con los productos más pesados: queroseno, gasoil ligero, gasoil pesado, en último lugar, se encuentra el residuo de fuelóleo atmosférico.

Esta destilación es continua, el crudo calentado entra en la torre y las fracciones separadas salen a los diferentes niveles. Esta operación, no obstante, sólo suministra productos en bruto que deberán ser mejorados (convertidos) para su comercialización, dado que los procesos de destilación no dan productos en la cantidad ni calidad demandadas por el mercado.

2.1.3.2 CONVERSIÓN

Para hacer más rentable el proceso de refinación y adecuar la producción a la demanda, es necesario transformar los productos, utilizando técnicas de conversión. Los principales procedimientos de conversión son el craqueo y el reformado. Los procedimientos de craqueo consisten en una ruptura molecular y se pueden realizar, en general, con dos técnicas: el craqueo térmico, que rompe las moléculas mediante calor, o el craqueo catalítico, que realiza la misma operación mediante un catalizador, que es una sustancia que causa cambios químicos sin que ella misma sufra modificaciones en el proceso. Las técnicas de conversión también se pueden aplicar a componentes más ligeros, en el caso del reformado, gracias a este proceso, la nafta puede convertirse en presencia de platino^[6] (que actúa como catalizador), en componentes de alta calidad para las gasolinas.

En general, los productos obtenidos en los procesos anteriores no se pueden considerar productos finales. Antes de su comercialización deben ser sometidos a diferentes tratamientos para eliminar o transformar los compuestos no deseados que llevan consigo. Estos compuestos son, principalmente, derivados del azufre^[7]. Con este último proceso, las refinerías obtienen productos que cumplen con las normas y especificaciones del mercado. La fabricación de estos productos ha dado origen a una gigantesca industria petroquímica que produce alcoholes, detergentes, caucho sintético, glicerina, fertilizantes, azufre, disolventes, materias primas para fabricar medicinas, nylon, plásticos, pinturas, poliésteres, aditivos, complementos alimenticios, explosivos, tintes y materiales aislantes, así como otros componentes para la producción de abonos.

2.2. RECURSOS ENERGÉTICOS ALTERNATIVOS Y CONTAMINACIÓN ATMOSFÉRICA

Las fuentes de energía son elaboraciones naturales más o menos complejas de las que el hombre puede extraer energía para realizar un determinado trabajo u obtener alguna utilidad. Desde la prehistoria, cuando la humanidad descubrió el fuego para calentarse y asar los alimentos, pasando por la Edad Media en la que construía molinos de viento para moler el trigo, hasta la época moderna en la que se puede obtener energía eléctrica fisionando el átomo para ver la televisión, el hombre ha buscado incesantemente fuentes de energía de las cuales sacar algún provecho.

2.2.1. RECURSOS ENERGÉTICOS

Las fuentes de energía principalmente usadas, desde la Revolución Industrial hasta nuestros días, han sido los combustibles fósiles; por un lado el carbón para alimentar las máquinas industriales a vapor y el ferrocarril, así como los hogares, y por otro, el petróleo y sus derivados en la industria y el transporte (principalmente el automóvil), si bien éstas convivieron con aprovechamientos a menor escala de la energía eólica, hidráulica, la biomasa, entre otras.

Dicho modelo de desarrollo, sin embargo, está abocado al agotamiento de los recursos fósiles, sin posible reposición pues serían necesarios períodos de millones de años para su formación.

La búsqueda de fuentes de energía inagotables y el intento de los países industrializados de fortalecer sus economías nacionales reduciendo su dependencia de los combustibles fósiles, concentrados en territorios extranjeros tras la explotación y casi agotamiento de los recursos propios, les llevó a la adopción de la energía nuclear y en aquellos con suficientes recursos hídricos, al aprovechamiento hidráulico intensivo de sus cursos de agua.

A finales del siglo XX se comenzó a cuestionar el modelo energético imperante por dos motivos:

- Los problemas medioambientales suscitados por la combustión de combustibles fósiles, como los episodios de smog [(anglicismo formado de la unión de las palabras *smoke* (humo) y *fog* (niebla)] que son una forma de contaminación del aire originada a partir de la incorporación del humo a la niebla en las grandes urbes y el calentamiento global del planeta.

- Los riesgos del uso de la energía nuclear, puestos de manifiesto en accidentes como Chernóbil. Así como el manejo inadecuado de los residuos tóxicos producidos.

Se propone entonces el uso de energías limpias, es decir, aquellas que reducen drásticamente los impactos ambientales producidos, entre las que cabe citar el aprovechamiento de:

- La energía solar: Es la energía obtenida directamente del Sol. La radiación solar incidente en la tierra puede aprovecharse por su capacidad para calentar o directamente a través del aprovechamiento de la radiación en dispositivos ópticos. Es un tipo de energía verde.
- El viento: La energía eólica es la energía que tiene el viento. El término *eólico* viene del latín *Aeolicus*, relativo a Éolo o Eolo, Dios de los vientos en la mitología griega y, por tanto, perteneciente al viento. La energía eólica ha sido aprovechada desde la antigüedad para mover los barcos impulsados por velas o hacer funcionar la maquinaria de molinos al mover sus aspas. Es un tipo de energía verde.
- Los ríos y corrientes de agua dulce: Se denomina energía hidráulica a aquella que se obtiene del aprovechamiento de las energías cinética y potencial de la corriente de ríos, saltos de agua o mareas. Es un tipo de energía verde.
- Los mares y océanos: La energía mareomotriz es la que resulta de aprovechar las mareas, es decir, la diferencia de altura media de los mares según la posición relativa de La Tierra y La Luna, y que resulta de la atracción gravitatoria de esta última sobre las masas de agua de los mares. Esta diferencia de alturas puede aprovecharse interponiendo partes móviles al movimiento natural de ascenso o descenso de las aguas, junto con mecanismos de canalización y depósito, para obtener movimiento en un eje. Mediante su acoplamiento a un alternador se puede utilizar el sistema para la generación de electricidad, transformando así la energía mareomotriz en energía eléctrica, una forma energética más útil y aprovechable. Es un tipo de energía renovable limpia.
- El átomo: La energía nuclear es aquella que resulta del aprovechamiento de la capacidad que tienen algunos isótopos de ciertos elementos químicos para experimentar reacciones nucleares y emitir energía en su transformación. Una reacción nuclear consiste en la modificación de la composición del núcleo atómico de un elemento, que muta y pasa a ser otro elemento como consecuencia del proceso. Este proceso se da

espontáneamente entre algunos elementos y en ocasiones puede provocarse mediante técnicas como el bombardeo neutrónico.

- La materia orgánica: biomasa y gas natural. Éstas son energías renovables, de carácter limpio.

Todas estas formas de energía son renovables y su explotación se está fomentando por tener una combustión más limpia que los derivados del petróleo o el carbón. Con respecto a las llamadas energías alternativas (viento, agua, sol y biomasa), cabe señalar que su explotación a escala industrial es motivo de controversia incluso por grupos ecologistas, dado que los impactos medioambientales de estas instalaciones y las líneas de distribución de energía eléctrica que precisan pueden llegar a ser grandes edificaciones provocando un alto impacto ambiental, lo que ocurre con frecuencia (caso de la energía eólica) es la ocupación de espacios naturales que habían permanecido ajenos al hombre.

2.2.2. CONTAMINACIÓN ATMOSFÉRICA

El hombre ha contaminado la atmósfera con gases perniciosos y polvo. Cuando se empezó a utilizar el carbón como combustible en el siglo XIX este problema comenzó a ser una preocupación general. El aumento del consumo de los combustibles por la industria, las grandes concentraciones humanas en las áreas urbanas y la aparición del motor de explosión ha empeorado el problema año tras año, se debe tener en cuenta que la principal causa de contaminación atmosférica es la producida por los motores a base de gasolina, generando compuestos gaseosos arrojados directamente a la atmósfera. A pesar que el petróleo es un recurso natural no renovable que aporta el mayor porcentaje del total de la energía que se consume en el mundo con una alta contaminación, su importancia no ha dejado de crecer desde sus primeras aplicaciones industriales a mediados del siglo XIX y ha sido el responsable de conflictos bélicos en algunas partes del mundo (Oriente Medio).

Los combustibles fósiles son aquellos sindicados como responsables de la emisión desmedida a la atmósfera de CO₂ y, por tanto, responsables del cambio climático antropogénico^[8] o aquel producido por el hombre. Actualmente, el agotamiento de las reservas de petróleo constituye un grave problema, pues al ritmo actual de consumo las reservas mundiales conocidas se agotarían en menos de 41 años^[9]. Por ello, los países desarrollados buscan nuevas formas de energía más barata.

Para prevenir de alguna forma el cambio climático inducido por la actividad humana, las emisiones de gases que producen el efecto invernadero deben ser

reducidas drásticamente. La energía renovable (solar, viento y biomasa) podría desempeñar un papel importante. Los combustibles renovables son una fuente de energía que produce menos contaminación por gases perniciosos, este tipo de energía renovable se puede obtener de diferentes fuentes como: Carbón, biomasa, gas natural, refinerías, entre otras; solamente del gas natural hay una amplia gama de posibilidades de producir gases líquidos y una infinidad de hidrocarburos, etanol, metanol y los hidrocarburos sintéticos^[10-11].

2.3 COMBUSTIBLES RENOVABLES

Para la disminución de contaminantes atmosféricos se ha trabajado en nuevas fuentes de energía, una alternativa energética es el uso de combustibles renovables o biodiesel, los cuales no generan contaminación por compuestos nitrogenados ni azufrados y sus emisiones de dióxido de carbono a la atmósfera son menores que los combustibles fósiles, de esta forma se intenta disminuir las emisiones de gases causantes del efecto invernadero.

Los combustibles renovables son aquellos que provienen de fuentes diferentes al petróleo, como el carbón, el gas natural, la biomasa, los compuestos derivados de la industria química, entre otros; el desarrollo en este tipo de combustibles se originó por la necesidad de obtener energía diferente a la originada por el petróleo, entre los combustibles más conocidos tenemos^[3]:

- Biodiesel que proviene de la esterificación de aceites vegetales.
- Biosyngas un gas rico en hidrógeno y monóxido de carbono obtenido por gasificación de biomasa.
- Biogas proviene de la digestión de materia orgánica, principalmente de metano y dióxido de carbono.
- Bioetanol consiste en fermentación de materia orgánica.
- Diesel verde el cual es producto de la síntesis de Fischer-Tropsch (F-T).
- Syngas, una mezcla de hidrógeno y monóxido de carbono de origen fósil.

Las ventajas de este tipo de combustibles frente al combustible fósil son: su renovabilidad, la baja producción de dióxido de carbono, la ausencia de dióxido de azufre, aromáticos y compuestos nitrogenados, el tamaño de las partículas emitidas siendo 40% más pequeñas^[3-5], además las reservas no se agotan en comparación con los combustibles fósiles.

Para la obtención de este tipo de combustibles renovables se recurre a la síntesis de Fischer-Tropsch (F-T), que consiste en la síntesis de cadenas largas de hidrocarburos promovidos por H_2 y CO (gas de síntesis). Para llevar a cabo esta reacción se necesita la presencia de un catalizador, a nivel industrial los catalizadores empleados son de hierro y cobalto, además para este tipo de reacciones son necesarias presiones entre 20 y 30 barrs^[3-4].

2.4 SÍNTESIS DE FISCHER-TROPSCH (F-T)

La síntesis de Fischer-Tropsch es el proceso que convierte el gas de síntesis, es decir una mezcla del monóxido de carbono y de hidrógeno molecular, en una amplia gama de hidrocarburos con cadena larga y oxigenada^[12-13].

La conversión del gas de síntesis a hidrocarburos alifáticos fue descubierta por Franz Fischer y Hans Tropsch en el instituto de KaiserWilhelm para la investigación del carbón en Mullheim en 1923. ^[1-2]

Probaron que sistemas de hierro, cobalto y níquel podrían hidrogenar el monóxido de carbono, en un intervalo de temperatura entre 180 y 250°C a presión atmosférica, obteniéndose una mezcla de hidrocarburos lineales^[4,10]. El espectro del producto de Fischer-Tropsch consiste en una mezcla de varios hidrocarburos lineales, ramificados y compuestos oxigenados. Los productos principales son parafinas lineales y olefinas. Las reacciones totales de la síntesis de Fischer-Tropsch se resumen en la tabla 2.3.

Tabla 2.3 Reacciones totales de la síntesis de Fischer-Tropsch.

Reacciones Principales

- | | |
|--------------------------------------|---|
| 1. Parafinas | $(2n + 1)H_2 + nCO \rightarrow C_nH_{2n+2} + nH_2O$ |
| 2. Olefinas | $2nH_2 + nCO \rightarrow C_nH_{2n} + nH_2O$ |
| 3. Reacción de Water gas Shift (WGS) | $CO + H_2O \rightarrow CO_2 + H_2$ |

Reacciones laterales

- | | |
|----------------------------|--|
| 4. Alcoholes | $2nH_2 + nCO \rightarrow C_nH_{2n+2}O + (n - 1)H_2O$ |
| 5. Reacciones de Boudouard | $2CO \rightarrow C + CO_2$ |

Modificaciones del catalizador

- | | |
|--|---|
| 6. Oxidación/reducción del catalizador | a. $M_xO_y + yH_2 \rightarrow yH_2O + xM$ |
| | b. $M_xO_y + yCO \rightarrow yCO_2 + xM$ |
| 7. Formación de agregados carbonosos | $yC + xM \rightarrow M_xC_y$ |

Como tal, la síntesis de Fischer-Tropsch constituye una manera práctica para la licuefacción química de los recursos sólidos (carbón) o gaseosos (gas natural). En lo referente a la refinación clásica del petróleo crudo, la licuefacción de estas fuentes del carbón vía síntesis de Fischer-Tropsch proporciona rutas alternativas para la producción de los combustibles renovables como de materias primas para la petroquímica^[14].

Mientras que la operación comercial de las plantas de Fischer-Tropsch se limita a dos compañías: Sasol(syngas derivado del carbón) en África del sur^[15] con una capacidad total de 125.000 barriles/día y Shell(syngas derivado del gas natural) en Malasia^[16] con una capacidad de 12.500 barriles/día, el interés en la tecnología de Fischer-Tropsch está aumentando^[17]. La importancia del incremento de la síntesis de Fischer-Tropsch para un futuro cercano se ilustra por medio de los siguientes criterios:

- Las reservas de gas natural aumentan en el mundo cada día, gracias a nuevos descubrimientos^[4-6].
- La localización geográfica de estas reservas ayudan a su transporte, el cual se hace de la misma manera que la del petróleo.
- Los productos de dicha síntesis son de carácter más limpio, con respecto a los derivados del petróleo.
- La reducción de las emisiones del CO₂.

2.4.1. PROCESO DE SÍNTESIS DE FISCHER-TROPSCH (F-T)

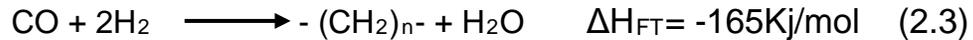
A escala industrial algunos reactores son alimentados con carbón o gas natural para la obtención de los combustibles renovables. La conversión de gas natural a hidrocarburos tiene un futuro promisorio en la industria energética, debido a los bajos costos y al desarrollo de combustibles ultra limpios, alternativamente la utilización de carbón y residuos industriales son una vía viable de bajo costo^[18].

Las reacciones de síntesis de Fischer-Tropsch sobre catalizadores comerciales de hierro o cobalto están acompañadas de la reacción de Water Gas Shift (WGS), la cual es una limitante para la obtención de porcentajes de rendimiento adecuados, esto se puede simplificar de la siguiente forma^[4]:



Donde **n** es el porcentaje del número de átomos de carbono y **m** es el porcentaje del número de átomos de hidrógeno, el agua es el producto primario de la reacción de síntesis de Fischer-Tropsch.

La reacción principal de la reacción de Fischer-Tropsch es:



En la síntesis catalítica de Fischer-Tropsch un mol de CO reacciona con dos moles de H₂ para formar hidrocarburos alifáticos de cadena larga, principalmente de la forma C_xH_y. El CO es rápidamente fijado o adsorbido, así como rápidamente desorbido, de modo que no altera la concentración de los gases del alimentador (H₂/CO), es decir, que la concentración superficial no cambia el cociente de los gases.

Por otra parte, la formación de intermediarios de metano es lenta debido a una disociación obstaculizada del CO como a una formación tardía de los iniciadores de las diferentes cadenas alifáticas (-CH₂)_n, lo anterior esta ligado a un impedimento por el bloqueo de diferentes especies monoméricas^[19-20]. La disociación del CO da lugar a un tipo de carbón elemental y su subsiguiente hidrogenación genera los intermediarios del metano, posiblemente esta vía es reversible^[21]. La superficie del catalizador es cubierta principalmente por los intermedios de CO y de metano, con un porcentaje de cobertura global del 90%^[22-25]. Para esto se presentan cuatro modelos indistinguibles con los cuales se busca la explicación de la formación de los hidrocarburos de cadena larga, aunque incluso la formación de estos compuestos a llevado a numerosas investigaciones, de las cuales se describen tres modelos acordes con los resultados experimentales, compartiendo una característica común de adsorción y desorción de especies carbonosas.^[19-30]

La distribución del producto demuestra el carácter de polimerización en la síntesis de Fischer-Tropsch, la controversia aún existe en la identificación del fenómeno de bloqueo por parte de las diferentes especies monoméricas y en lo referente a esto, en la cadena creciente del hidrocarburo generado. De la literatura se extraen tres mecanismos principales de la reacción de síntesis de Fischer-Tropsch:

1. El mecanismo de carburos.
2. El mecanismo hidroxí-Carbeno.
3. El mecanismo de inserción de CO.

Para cada mecanismo se divulgan algunas variantes, debido a las extensa revisión bibliográfica.

2.4.1.1. MECANISMO DE CARBUROS^{[22][23] [24] [25] [26][27][28]}

En el mecanismo de carburos la adsorción de CO, seguido por su disociación, genera intermediarios carbonosos adsorbidos(ads) y un oxígeno libre en la superficie del catalizador. El crecimiento de la cadena alifática se da vía inserción de especies $\text{CH}_{x,\text{ads}}$, a especies metal-carbón generando nuevas especies $\text{C}_x\text{H}_y,\text{ads}$. Este mecanismo fue propuesto por Fischer y Tropsch en 1926 vía hidrogenación de carburos a grupos metileno, estos grupos metileno se polimerizan generando especies alquil que terminan en los productos de la reacción. Hay un número extenso de estudios que apoyan este mecanismo y se refieren a menudo como el mecanismo más probable de Fischer-Tropsch^[29].

MECANISMO DE CARBUROS

MECANISMO DE HIDROXICARBENO

MECANISMO DE INSERCIÓN DE CO

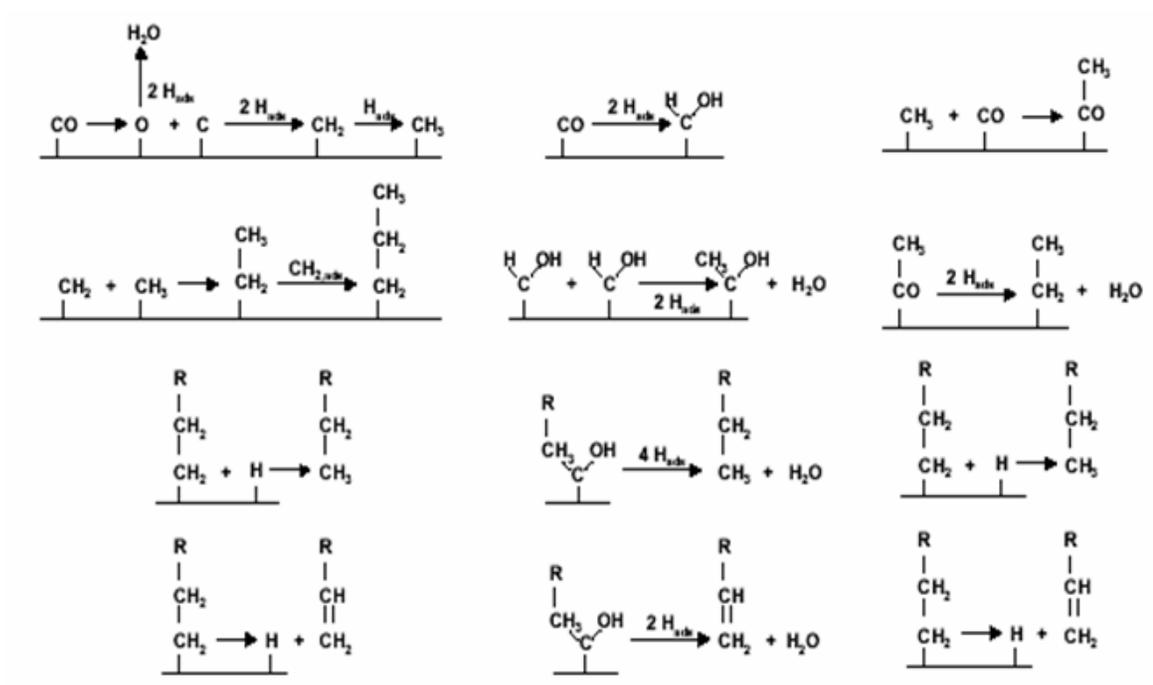


Figura 2.2 Mecanismos propuestos para la síntesis de Fischer-Tropsch

2.4.1.2. MECANISMO DE HIDROXICARBENO

En el mecanismo del hidroxicarbeno, el crecimiento de la cadena alifática procede vía condensación de dos especies hidroxicarbenos CHOH_{ads} mas la eliminación de agua. La clave esta en la formación de las especies hidroxicarbeno, la cual se forma a partir de la hidrogenación de CO adsorbido. El mecanismo explica fácilmente la formación de alcoholes vía hidrogenación, aldehidos vía desorción e hidrocarburos vía deshidrogenación por parte del grupo hidroxilo(OH^-).El mecanismo esta propuesto por observaciones de Cofeeding et al. el cual propuso

la partición de especies alcohólicas para el crecimiento de la cadena alifática; sin embargo, estos fenómenos no hacen evidente el crecimiento de la cadena carbonada sobre la superficie del catalizador, por otra parte la formación del doble enlace carbono-carbono entre dos especies electrofílicas de hidroxicarbenos no es clara.

2.4.1.2. MECANISMO DE INSERCIÓN DE CO

En el mecanismo de inserción de CO, el crecimiento de la cadena procede vía inserción de un intermediario carbonilo adsorbido (CO_{ads}) en el enlace metal-alquil.

Para que la reacción de acople del doble enlace carbono-carbono ($\text{C}=\text{C}$) ocurra, la especie inicial se hidrogena formando una cadena alquilica. Este mecanismo explica la formación de alcoholes, aldehídos y de hidrocarburos. Pichler y Schulz^[30] propusieron el mecanismo de inserción de CO en 1970, el cual está basado en trabajos sobre complejos organometálicos. Si se asume que la superficie activa durante la catálisis es heterogénea, se debe considerar que estos sitios activos individuales poseerán una coordinación específica, los complejos organometálicos representan los sitios donde la cadena está en crecimiento durante la síntesis de Fischer-Tropsch. De hecho, la inserción de CO en un complejo metálico metal-alquil se observa con frecuencia con los complejos de Fe^[31] y Ru^[32]. Sin embargo, la inserción del metileno según el mecanismo de carbeno, también se divulga para los sistemas organometálicos.^[33-34] Todavía no hay evidencia experimental exclusiva para el mecanismo de inserción de CO en la formación de hidrocarburos vía síntesis de Fischer-Tropsch.

2.5 PERSPECTIVAS DE LA SÍNTESIS DE FISCHER-TROPSCH

El promedio de reservas probadas de gas natural en el mundo se estiman en 156 millones de m^3 [5500 trillones de pies cúbicos (Tpc)]^[35]. Esto, traducido en reservas potenciales, se aproxima a 372 trillones de m^3 [13000 Tpc]^[36]. La incorporación de reservas de fuentes no convencionales, tales como: el metano, capas de carbón y fuentes alternativas especulativas como los hidratos de gas natural, arrojan un total general de unos 20000 trillones de m^3 [700000 Tpc]^[37].

Algunas de estas reservas remotas de gas son explotadas y enviadas por gasoductos a las plantas de gas natural licuado (GNL), donde se les baja la temperatura hasta -162°C , luego se transfieren a costosas embarcaciones de GNL aisladas y o presurizadas y se despachan a las terminales donde se devuelve a su estado gaseoso natural. Desde estas terminales el gas es utilizado para generar electricidad o distribuirlo por gasoducto como combustible de uso

doméstico, calefacción y uso industrial. La viabilidad económica del transporte de GNL depende del gas natural entrante a bajo costo de instalación, operacionalidad eficaz desde el punto de vista de infraestructura de licuefacción y condensación, todo esto produce una alta cotización al colocarlo en el mercado final.

Una clase diferente de tecnología de conversión de gas a hidrocarburo líquido denominada conversión de gas a líquido (GTL, por sus siglas en inglés) esta a punto de cambiar el mundo del transporte. Varias de las grandes compañías de petróleo y gas están desarrollando conocimientos especializados relacionados con este prometedor negocio. Este exitoso proceso de síntesis de Fischer-Tropsch permite convertir el gas natural en combustible diesel de alta calidad, el cual tiene una combustión más limpia y produce emisiones con cantidades insignificantes de partículas de azufre^[38]. Hoy Sudáfrica es líder mundial en producción de combustibles líquidos a partir de gas natural, produciendo 25.400 m³/d [160000 B/d]^[39]. Uno de los aspectos renombrantes de la tecnología GTL es el fácil transporte de los combustibles líquidos a partir del gas natural, despertando desde hace más de una década el interés de grandes compañías.

2.6 RESERVAS MUNDIALES DE GAS NATURAL

El tema del Gas a nivel mundial a tomado gran importancia. En el mundo existen 5.304 Trillones de Pies Cúbicos como reserva de gas, es importante comentar que algunos estudios señalan que el nivel de reservas de gas alcanzarían aproximadamente para 70 años con los niveles de consumo existentes; mientras que otros estudios señalan que las reservas alcanzarán para 40 años (ver tabla 2.4).

Tabla 2.4 Reservas mundiales de gas natural

CONTINENTE	PORCENTAJE SOBRE EL TOTAL DE RESERVAS MUNDIALES
Rusia	38
Medio Oriente	35
África	7
Asia pacífico	7
América del Norte	5
América Central y Sudamérica	5
Europa	3

Fuente: Thackeray F. y Leckie G.^[40]

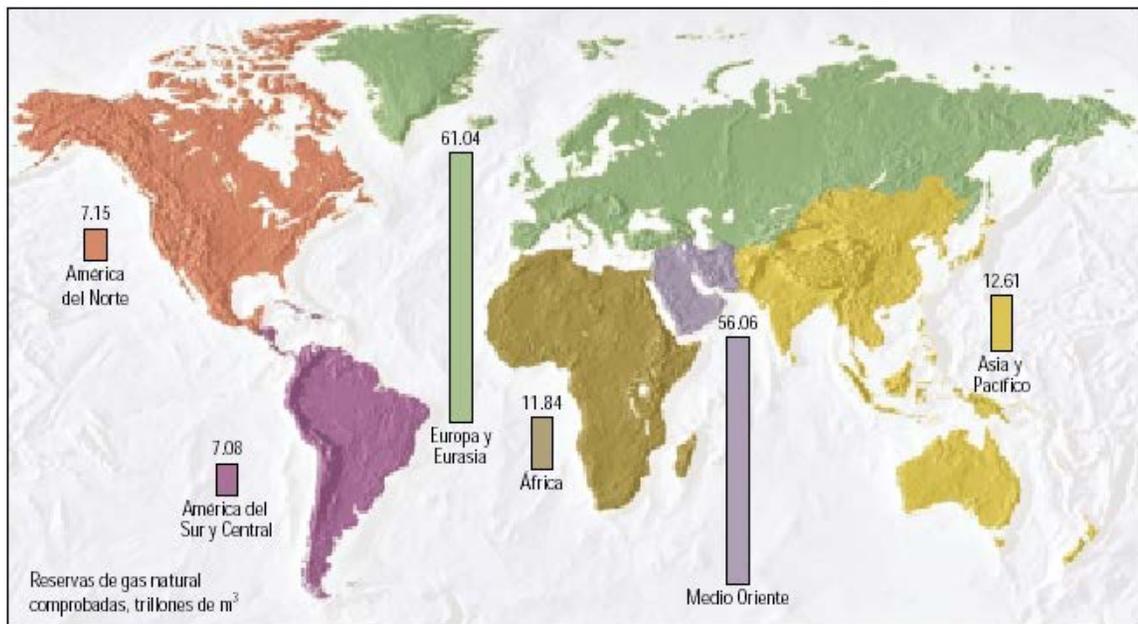


Figura 2.3 Reservas de gas natural comprobadas a finales del 2004, Rusia tiene aproximadamente el 78% de las reservas de Europa y Euroasia^[41].

El área de influencia del gas natural en Latinoamérica dentro del mercado mundial se concentraría especialmente en Venezuela, en conjunto Sudamérica tiene un 10% de las reservas mundiales (ver tabla 2.5).

Tabla 2.5 Reservas de gas natural en Latinoamérica

PAÍS LATINO AMERICANO	TRILLONES DE PIES CÚBICOS (TCF)	PORCENTAJE DE RESERVAS A NIVEL LATINOAMERICANO
Venezuela	169.51	42.84
México	77.69	19.63
Bolivia	54.90	13.87
Argentina	31.78	8.03
Trinidad y Tobago	24.72	6.25
Perú	14.13	3.57
Brasil	7.06	1.78
Colombia	6.36	1.61
Ecuador	5.30	1.34
Chile	4.24	1.07
TOTAL	396.68	100

Fuente: Elaboración propia con base en información de ECOPETROL, 2004.

El consumo del gas natural en el mundo tiende a incrementar por ser un combustible ecológico que no produce tanto daño al medio ambiente, además, si lo comparamos con otros combustibles su precio es bajo en relación con los altos precios del petróleo; debido a la incertidumbre que se generó en el Medio Oriente, donde se encuentran los principales países productores. Adicionalmente, hay que tomar en cuenta que las reservas de petróleo en el mundo alcanzarán para aproximadamente 40 años. En el futuro cercano, la utilización del carbón y especialmente el gas natural llegará a ser cada vez más importantes en el sector de la energía, como se ha mencionado la síntesis de Fischer-Tropsch^[17-18] es uno de los procesos dominantes para resolver la demanda energética futura.

2.7 GAS NATURAL COMO RECURSO ENERGÉTICO

El gas natural es la materia base más limpia de los tres recursos energéticos mencionados(carbón, gas natural y petróleo). Utilizando el gas natural en la síntesis de Fischer-Tropsch se generan hidrocarburos limpios, los cuales están libres de sulfuros y compuestos nitrogenados, aromáticos y metales pesados.

El petróleo crudo y el carbón contienen cantidades considerables de azufre, compuestos nitrosos y metales pesados, los cuales son retirados por procesos de hidrodesulfuración e hidrodesnitrificación. El sulfuro se recupera por el proceso de Claus, para evitar las emisiones de este tipo de gases al ambiente.

Los contaminantes del gas natural consisten principalmente en sulfuro de hidrógeno(H_2S) y dióxido de carbono(CO_2) que se retiran fácilmente. La purificación del gas de síntesis (H_2/CO) generado a partir del carbón, consiste en retirar compuestos tales como H_2S , NH_3 , alquitranes y escoria; las técnicas son sencillas en comparación con los procesos necesitados para el refinado del petróleo^[24].

La Tecnología GTL aplicada al gas natural consiste en convertir este gas en hidrocarburos líquidos. Existen tres tipos de tecnologías básicas: gas natural a metanol, gas natural a dimetil éter(DME) y gas natural a hidrocarburos^[42], mejora conocido como el proceso de Fischer-Tropsch. Esta última tecnología consiste en los siguientes pasos: Fabricación de gas de síntesis, síntesis de Fischer-Tropsch y purificación del producto^[43] (ver figura 2.3).

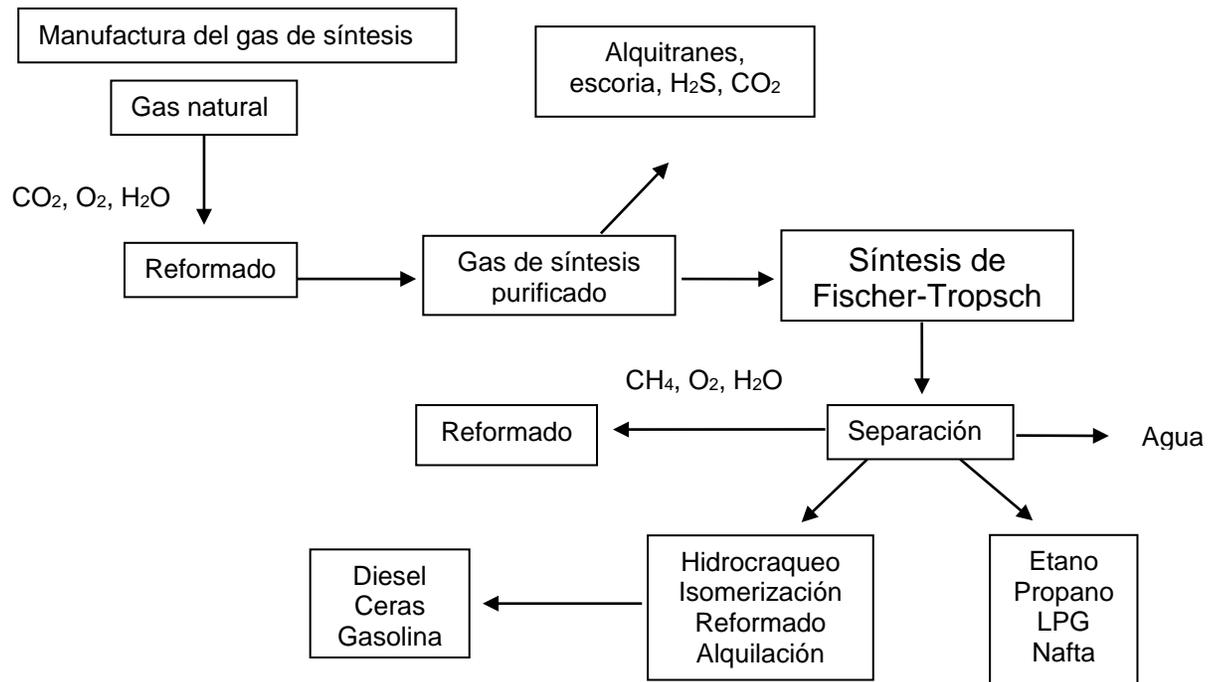


Figura 2.4 Representación de una planta de Síntesis de Fischer-Tropsch

Un estudio económico realizado en la planta de Sasol arrojó que el 70% del presupuesto total para la síntesis de Fischer-Tropsch se utiliza en la generación de gas de síntesis limpio a partir de carbón^[17]. Por otra parte, el capital utilizado en la preparación de gas de síntesis a partir de gas natural es cerca de 66 % de los costos totales^[44], la recirculación como recuperación de gas de síntesis resultante, la hidrogenación y la obtención de hidrocarburos tienen un costo total de 22%, finalmente la purificación de los productos es del 12%. A pesar que los costos de producción de gas de síntesis son altos, esto no impide que sea económicamente viable^[45].

2.8 GAS DE SÍNTESIS (SYNGAS)

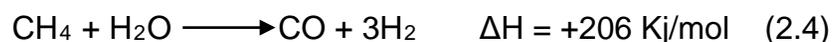
La producción de hidrógeno es de gran importancia debido a su uso en la industria química, en especial a nivel de combustibles^[46-47]. Actualmente, el método dominante de producción del hidrógeno es la reducción de CH₄ con vapor ($\text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O} = \text{CO} + 3\text{H}_2$), en las últimas dos décadas^[48] el reformado en seco ($\text{CH}_4 + \text{CO}_2 = 2\text{H}_2 + \text{CO}$) despertó el interés de la comunidad científica debido a su relación estequiométrica de 1, la cual es apta para la producción de combustibles líquidos por medio de la síntesis de Fischer-Tropsch.

En la industria^[4] la reacción se realiza a altas temperaturas (1073 – 1103 K) y altas presiones (20 - 40 barras), para obtener altos porcentajes de los productos^[2] deseados. Las aplicaciones del hidrógeno son numerosas y variadas. Como producto puro el hidrógeno tiene muchas aplicaciones: por ejemplo en procesos de refinería, síntesis del amoníaco, hidrogenación y células de combustible entre otras. Como mezcla con el CO llamado gas de síntesis, el hidrógeno también tiene aplicaciones extensas: por ejemplo en síntesis del metanol, en hidroformilación y en la síntesis de hidrocarburos de cadena larga vía reacción de síntesis de Fischer-Tropsch.

En años recientes, el reformado de CH₄ con CO₂ ha generado gran atención como método alternativo para la producción de gas de síntesis, puesto que esta reacción utiliza un gas generador del efecto invernadero(CH₄, CO₂)^[49]. Sin embargo, las reacciones de reformado son altamente endotérmicas, para poder generar una alta conversión (alta producción de H₂) se aplican condiciones drásticas de operación, elevadas temperaturas y presiones.

2.8.2 TERMODINÁMICA DE LAS REACCIONES DE LA OBTENCIÓN DEL GAS DE SÍNTESIS

El reformado de metano con vapor de agua es el método utilizado principalmente a nivel industrial en la producción de hidrógeno en el mundo^[50-51-52-53], debido al gran volumen de metano producido anualmente. El reformado con vapor se lleva a cabo por medio de la siguiente reacción: (2.4)



Este proceso es altamente endotérmico y se ejecuta generalmente en un reactor tubular, a una temperatura de 1173 K y 15 - 30 barras de presión^[54]. En la industria, éste proceso es catalizado por sólidos de níquel soportados en alumina, óxidos de magnesio-aluminio, circonia y sílice^[45]. Sin embargo, se presentan algunos problemas al trabajar a elevadas temperaturas: el vapor tiende a promover la sinterización del catalizador, se ve afectada la estabilidad térmica del sólido utilizado y el principal problema es la formación de coque^[43]: (2.5) (2.6) y (2.7)





De hecho, la necesidad de reducir al mínimo la deposición de coque sobre el catalizador es uno de los factores limitantes más grandes para el uso del reformado de vapor a escala industrial. Considerando la reacción (2.8), la manera más obvia de reducir al mínimo la coquización es aumentar el cociente de vapor de agua para favorecer la reacción inversa, este método es utilizado en los procesos industriales. Sin embargo, la disposición del vapor conlleva a un gasto energético, lo cual incrementa los costos^[43].

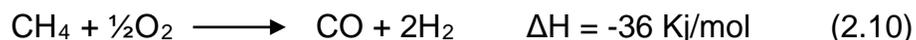
Aunque el reformado de metano con vapor es utilizado ampliamente en la industria para la producción de syngas, son necesarios cocientes más bajos de $\text{H}_2/\text{CO} \geq 3$ ^[55] para la producción de compuestos oxo, alcanos, diesel y metanol por síntesis de Fischer-Tropsch. El reformado de metano con dióxido de carbono ofrece ventajas tales como: la producción de syngas con un cociente más bajo de $\text{H}_2/\text{CO} \leq 2$ ^[56], evita la vaporización de agua, un proceso de consumo de energía, y logra eliminar parte de CH_4 y CO_2 , dos gases generadores del efecto invernadero: (2.8)



Las reacciones presentadas son controladas termodinámicamente: la producción de hidrógeno es favorecida a altas temperaturas (700-800°C); sin embargo, estas temperaturas generan los problemas ya mencionados. Se puede observar que en la reacción (2.5) la producción de coque es favorecida a altas temperaturas mientras que la reacción (2.6) se favorece a bajas temperaturas^[57]. Por lo tanto, las condiciones experimentales se deben elegir cuidadosamente para reducir al mínimo la formación del coque.



Otra transformación para producir diferentes compuestos vía síntesis de Fischer-Tropsch, con cocientes bajos de H_2/CO , es la oxidación parcial de metano:



La oxidación parcial de metano a syngas es moderadamente exotérmica^[58], el reformado en seco combinado con la oxidación parcial de metano podría mejorar las relaciones de los productos deseado, así como el control frente a la reacción. Es decir, este proceso es una tecnología prometedora para convertir dos gases del efecto invernadero en materias primas valiosas.^[59-60]

2.8.3 PRODUCCIÓN DE GAS DE SÍNTESIS

El gas de síntesis o syngas puede ser obtenido por reformado de vapor, reformado en seco (utilización de CO₂) o la oxidación parcial de combustibles fósiles: carbón, gas natural, residuos de refinería, biomasa o residuos gaseosos industriales. La composición del gas de síntesis varía según el proceso y la sustancia de partida (alimentador). (Ver tabla 2.6)

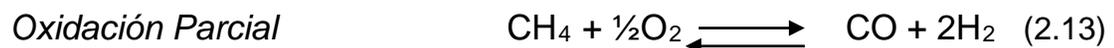
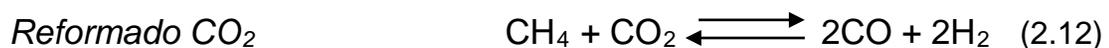
Tabla 2.6 Composición de Gas de Síntesis.

ALIMENTADOR	PROCESO	COMPONENTE (% volumen)			
		H ₂	CO	CO ₂	OTROS
Gas Natural, Vapor	SR ¹	73.8	15.5	6.60	4.10
Gas Natural, Vapor, CO ₂	CPO – SR ²	52.3	26.1	8.50	13.1
Gas Natural, O ₂ , Vapor, CO ₂	ATR ²	60.2	30.2	7.50	2.00
Carbón, Aceite, Vapor	Gasificación ¹	67.8	28.7	2.90	0.60
Carbón, Vapor, Oxígeno	Texaco	35.1	51.8	10.6	2.50
Carbón, Vapor, Oxígeno	Shell/Koppers	30.1	66.1	2.50	1.30
Carbón, Vapor, Oxígeno	Lurgi	39.1	18.9	29.7	12.3

SR = Reformado de vapor, CPO = Oxidación parcial catalítica, ATR = Reformado autotermal.

¹Datos de Cybulski u col.^[61], ²Datos de Basini y Piovesan^[62], ³Datos de Perry y Green^[63]

Las reacciones más importantes para la obtención del gas de síntesis son^[64- 65]



En las reacciones de reformado catalítico se necesitan altas temperaturas, por tal motivo se ve favorecida la reacción de Water gas Shift, la cual genera competencia entre los productos generados provocando una disminución en la relación molar(H₂/CO).



[♦] Termodinámicamente esta reacción está ligada al reformado catalítico, aunque ella no conlleva a los productos deseados.

Basini y Piovesan^[40] evaluaron el impacto económico de este tipo de proceso: el reformado con CO₂, el reformado autotermal o la combinación de diferentes procesos de reformado, por ello la utilización del gas natural es una vía importante para la obtención de GLP (gases líquidos o gases licuados de petróleo).

2.8.4. USOS DEL GAS DE SÍNTESIS

La conversión del gas natural a hidrocarburos vía gas a líquido (GLP o GL) es hoy en día una de las reacciones de mayor interés para la industria energética, debido a la utilización del gas natural para la producción de combustibles limpios para el medio ambiente^[66]; una alternativa es el empleo del carbón y residuos de la industria para la producción de gas de síntesis.

El desafío para la catálisis es poder encontrar el catalizador que promueva los mejores porcentajes de conversión del gas natural a gas de síntesis, teniendo alta conversión de los reactivos y bajas relaciones de los productos. Este syngas es un producto clave para la generación de metanol y combustibles más limpios, cumpliendo con las rigurosas demandas y especificaciones medio ambientales.

El syngas se puede sintetizar fácilmente a partir de gas natural y se puede transformar en combustibles por múltiples caminos (ver figura 2.4); la gasolina así como los éteres se pueden preparar a partir del metanol y el dimetil éter ha sido sugerido recientemente como el sustituto del combustible Diesel estándar por Amoco y Topsoe^[67]. Después de la producción a base de carbón de combustibles sintéticos durante la segunda guerra mundial en Alemania, y más adelante en África del sur (Sasol), la crisis de energía de los años 1970 y 1980 renovó el interés hacia la conversión del gas natural a los combustibles líquidos^[68-69]. Entre 1984 y 1988, IFP e Idemitsu Kosan demostraron su proceso modificado de Fischer-Tropsch para la producción de los alcoholes en Japón^[70]. En 1993, dos plantas pioneras de la conversión del gas comenzaron sus operaciones: una de Shell en Malasia y otra en África del sur (Mossgas). Otras compañías, tales como Exxon, Statoil, Sasol, Syntroleum e IFP están implicadas en el desarrollo de una nueva generación de los procesos de Fischer-Tropsch basados en el gas natural^[59]. Estos combustibles de alta calidad liberan menos sulfuro, no contienen compuestos aromáticos ni metales pesados. El gasoil preparado a través de la síntesis de Fischer-Tropsch contiene un número de cetano muy alto (sobre 75) y el keroseno con un punto de humo sobre 50.

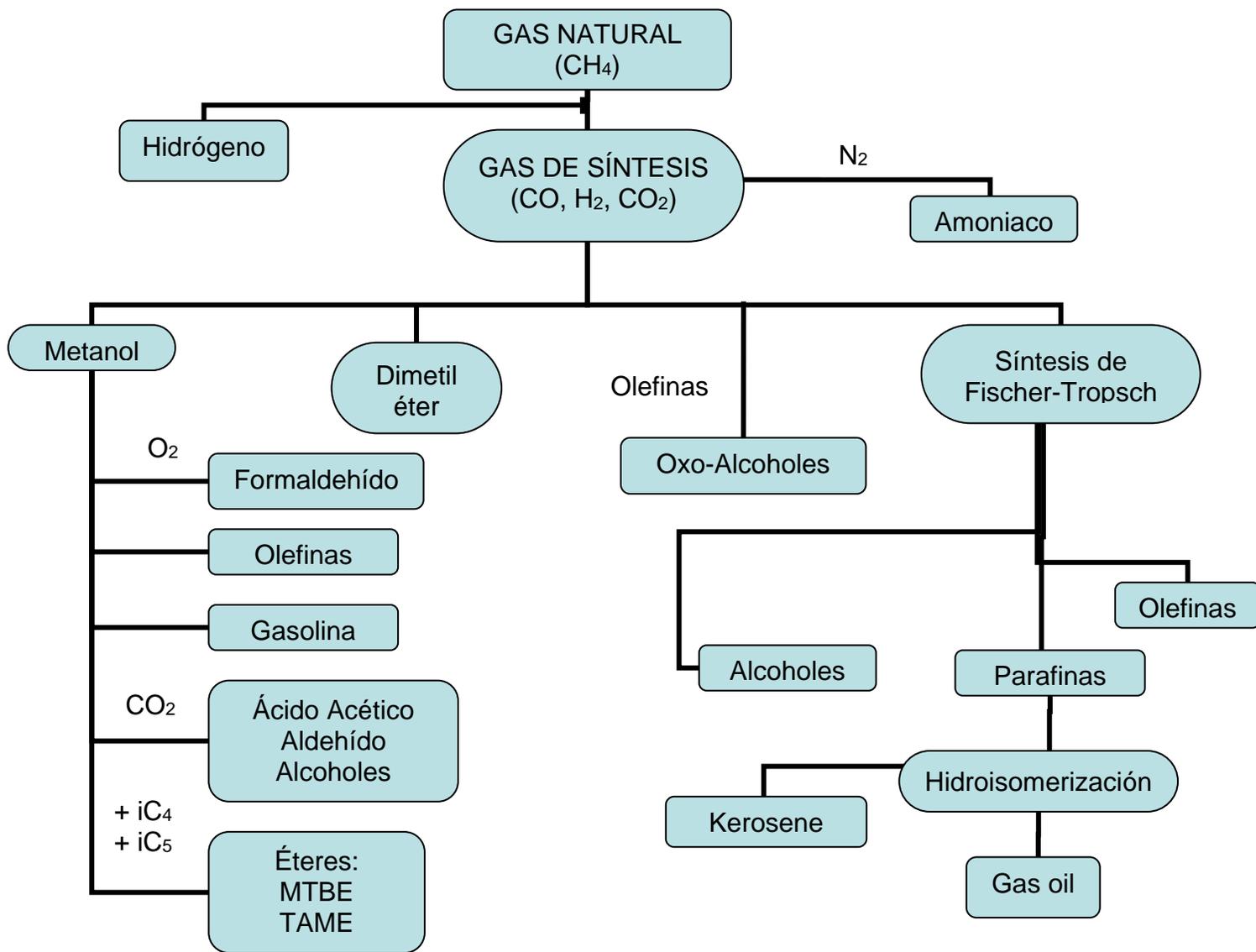


Figura 2.5 Conversión química del gas natural y sus diferentes usos.^[71]

2.8.5 PROBLEMAS PRESENTADOS EN LA REACCIÓN DE REFORMADO

Esta reacción se realiza en presencia de un catalizador, hasta el momento se han estudiado diversos sistemas catalíticos, se utilizaron los metales nobles: Ru, Rh, Pd, Cd, Ir, Pt, Ni, Co^[72-73], la utilización de estos sistemas conlleva algunos problemas como son: la baja disponibilidad de estos metales para su uso industrial así como sus elevados costos, un problema adicional es la tendencia a la sinterización y la deposición de carbón en la superficie, lo cual lleva a la desactivación del catalizador a medida que transcurre la reacción. Una forma de aumentar la resistencia del sólido es escoger correctamente el óxido a soportar,

este óxido provee una mejor actividad catalítica como la resistencia a la deposición de coque en la superficie. Se han encontrado una serie de óxidos óptimos para este tipo de reacción: Al_2O_3 , ZrO_2 , SiO_2 , TiO_2 , CeO_2 , SrO_2 .

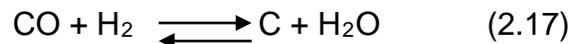
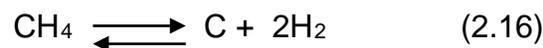
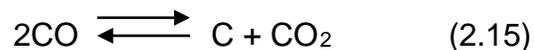
Comúnmente, a nivel industrial se utilizan catalizadores de níquel para la reacción de reformado con dióxido de carbono; sin embargo, estos catalizadores sufren desactivación por la generación de coque y envenenamiento por compuestos de azufre, provocando bajos rendimientos de producción^[74]. Estos problemas se pueden resolver impregnando el níquel con metales nobles^[75], la baja disposición de estos metales nobles y los altos costos de los mismos hace imposible la aplicación en este tipo de reacción a escala industrial^[76].

Por ello se han propuesto sistemas con nuevos metales, los cuales deben reducir la tendencia a la desactivación sin sacrificar los porcentajes de rendimiento, así mismo sistemas dopados de níquel con metales que promuevan la no desactivación del sistema catalítico.

2.8.6 CATALIZADORES PROMOVIDOS PARA LA REACCIÓN DE REFORMADO

Como se mencionó anteriormente, uno de los principales problemas de esta reacción es la desactivación por parte del catalizador debido a la formación de coque. Este coque es formado en la superficie del sólido, desactivando los sitios activos en los cuales se lleva a cabo la reducción del CO_2 a CO y la posterior oxidación del CO a cadenas carbonadas, esta coquización a su vez reduce el área superficial activa al taponar los poros del catalizador.

En este tipo de procesos se mencionan tres reacciones que pueden verse involucradas en la formación de carbón. (2.15) (2.16) (2.17).



La formación de coque en la superficie del catalizador ocurre de la siguiente forma: los hidrocarburos se disocian sobre la superficie del catalizador produciendo especies altamente activas, muchos de estos son desorbidos o gasificados pero algunas especies son menos activas, provocando la

polimerización o el rearrreglo con otras especies más activas, este puede ser gasificado o puede ser disuelto en los cristales de la fase metálica del catalizador.

La nueva especie disuelta en el catalizador permanece en la fase metálica y se precipita en la interfase metal-soporte, este proceso continuo conduce a la formación de filamentos carbonosos los que se localizan en la superficie del metal, provocando menos exposición de los sitios activos, el continuo crecimiento de los filamentos provoca una rápida desactivación del catalizador^[77-78].

El propósito es la disminución de la tendencia a la desactivación, por lo tanto algunos investigadores han estudiado la resistencia a la desactivación de algunos sistemas catalíticos a los cuales se les adiciona promotores de metales alcalinos, alcalino térreos, tierras raras, etc.^[79-80]

Borowiecki et al^[8]. observaron el efecto de la adición de óxidos de Mo(0.5%), W(2.0%), Ba(2.0%), K(1.0%), Sn(0.5%) y Ce(0.2, 0.5, 1.0 y 2.0%) sobre catalizadores de níquel alúmina comerciales utilizados en la reacción de reformado. Se observó que estos catalizadores en presencia de Ce presentaron un aumento en el área metálica, para los otros metales fue notoria la disminución en el área del catalizador. Con respecto a la reacción de coquización que se presentó, los catalizadores promovidos con K, Ba, Mo y W presentaron un proceso mas rápido de reacción con respecto al Ce, pero los efectos de formación de coque son menores, la tendencia a la desactivación era más baja, lo cual se acentuó en los compuestos de K y Mo. En otros trabajos Borowiecki mostró que la adición de pequeñas cantidades de Mo y W sobre estos catalizadores provocó un aumento significativo en la resistencia a la coquización en la reacción de reformado catalítico.

BIBLIOGRAFIA

- [1] Contaminación atmosférica, {Junio 2005}, en línea: www.contaminacioatmosferica.org
- [2] Ingeniería ambiental, {Mayo 2005}, en línea: www.scholar.google.com/ingenieria_ambiental/htm
- [3] BOERRIGTEN H., Green Diesel Production With Fischer & Tropsch Synthesys, platformg bio-energie, Alemania 2002.
- [4] MARETTO, C., PICCOLO, V., Fischer-Tropsch process with a multistage bubble column reactor, Bur. Patent EP 0823470 AL 1998, AGPI, Institut Francais du Petrole.
- [5] YANZA M, MARTINEZ M.J., TOLOSA L. Petróleo materia prima para la Industria, España, 2002.
- [6] J. H. Edwards, A. M. Maitra, Fuel process. Technol. 42 (1995) 265.
- [7] P. N. Ross, j. Vacuum Sci. Technol. 10 (1992) 2546.
- [8] Borowiecki. T., Golebiowski. A., Riczkowski. B., Stasinka. B., Studies in surface science and catalysis 119 (1999) 711.
- [9] Eisenberg, B.; Fiato, R.A., *Stud. Surf. Sci. Catal.*, **119**, (1998) 943-948.
- [10] Williams RH, Larson ED, Katofsky RE, Chen J. Methanol and hydrogen from Biomass for transportation. Princeton, New Jersey, USA: Princeton University, Center for energy and environmental studies, 1994.
- [11] Faaij A, Hamelinck C, Tijmensen M. Long term perspectives for production of fuels from biomass; integrated assessment and R&D priorities-preliminary results. In: Kyritsis S. et al., editors. Proceedings of the First World Conference on Biomass for Energy and Industry. London, UK: James & James Ltd., 2001, vol. 1,2, p. 687–90.

- [12] Larson ED, Jin H. Biomass conversion to Fischer-Tropsch liquids: preliminary energy balances. In: Overend R, Chornet E, editors. Proceedings of the Fourth Biomass Conference of the Americas. Kidlington, UK: Elsevier Science, 1999, vol. 1,2, p. 843–54.
- [13] Schulz H. Short history and present trends of FT synthesis. *Applied Catalysis A: General* 186 (1999) 1–16.
- [15] Espinoza RL, Steynberg AP. Low-temperature Fischer-Tropsch synthesis from a Sasol perspective. *Applied Catalysis A: General* 186 (1999) 13–26.
- [16] Sie ST, Krishna R. Fundamentals and selection of advanced FT-reactors. *Applied Catalysis A: General* 186 (1999) 55–70.
- [17] Agee MA. Studies in surface science. *Catalysis* 119 (1998) 931.
- [18] Tijm, P.J.A. Marriott, J.M. Hasenack, H. Senden, M.M.G. Van Herwijnen, Th., The Market for Shell Middle Distillate Synthesis products, *Alternate Energy* 1995, Vancouver, Canada, 1995.
- [19] Beitel, G.A.; Laskov, A.; Oosterbeek, H.; Kuipers, E.W., Polarised modulation infrared reflection absorption spectroscopy of CO adsorption on Co(0001) under a high pressure regime, *J. Phys. Chem.*, 100 (1996) 12494-12502
- [20] Beitel, G.A.; de Groot, C.P.M.; Oosterbeek, H.; Wilson, J.H., A combined in-situ PM-RAIRS and kinetic study of single crystal Cobalt under synthesis gas at pressures up to 300 mbar, *J. Phys. Chem.*, 101 (1997) 4035-4043.
- [21] Belambe, A.R.; Oukaci, R.; Goodwin, J.G. , Effect of pretreatment on the activity of a Ru promoted Co-Al₂O₃ Fischer-tropsch catalyst, *J. Catal.*, 166 (1997) 8-15.
- [22] Dry, M.E., The Fischer-Tropsch process-commercial aspects, *Catal. Today*, 6 (1990) 183-205.
- [23] Dry, M.E., Practical and theoretical aspects of the catalytic Fischer-Tropsch process, *Appl. Catal. A*, 138 (1996) 319-344.
- [24] Efsthathiou, A.M.; Bennett, C.O., The CO/H₂ reaction on Rh/Al₂O₃ II. Kinetic study by transient isotopic methods, *J. Catal.*, 120 (1989) 137-156.

-
- [25] Efstathiou, A.M.; Bennett, C.O., The CO/H₂ reaction on Rh/Al₂O₃ II. Kinetic study by transient isotopic methods, *J. Catal.* 120 (1989) 137-156.
- [26] Wilson, J.; de Groot, C., Atomic-scale reconstructing in High pressure catalysis, *J. Phys. Chem.* 99 (1995) 7860-7866.
- [27] Zhou, X.; Gulari, E., CO hydrogenation on Ru/Al₂O₃: selectivity under transient conditions, *J. Catal.*, 105 (1987) 499-510.
- [28] Van Barneveld, W.A.A.; Ponc, V., Reactions of CH_xCl_{4-x} with Hydrogen: Relation to the Fischer-Tropsch Synthesis of Hydrocarbons, *J. Catal.* 88 (1984) 382-387.
- [29] Wilson, G.R.; Carr, N.L., Natural gas to hydrocarbon liquids: Selection of process components, 2nd international conference on refinery processing, AIChE Spring National Meeting, Houston, 1999, p. 436-442
- [30] Pichler, H.; Schulz, H.; Eistner, M., Gesetzmässigkeiten bei der synthese von kolenwasserstoffen aus kolenoxid und wasserstoff, *Breenstoff-Chemie*, 3 (1967) 78-87.
- [31] Brown, S.L.; Davies, S.G., Reductive polymerization of carbon monoxide: Synthesis of entirely CO-derived pentanoic acid, *J. Chem. Soc. Chem. Comm.*, (1986) 84-85.
- [32] Gafoor, M.A.; Hutton, A.T.; Moss, J.R., Synthesis, characterization and structure of the ethylene bridged dimer [Cp(CO)₂RuCH₂CH₂Ru(CO)₂Cp] and comparison of its reactivity with that of [Cp(CO)₂RuCH₂CH₃] and [Cp(CO)₂Ru(CH₂)₅Ru(CO)₂Cp]: Models for Fischer Tropsch surface intermediates, *J. Org. Chem.* 510 (1996) 233-241.
- [33] Zaera, F., Molecular approach to the study of the mechanism of alkyl reactions on metal surfaces, *J. Molec. Catal.*, 86 (1994) 221-242.
- [34] Hindermann, J.P.; Hutchings, G.J.; Kiennemann, A., Mechanistic aspects of the formation of hydrocarbons and alcohols from CO hydrogenation, *Catalysis Reviews: Science & Engineering*, 35 (1993)1-127.
- [35] BP Statistical Review of World Energy 2004, Londres, Inglaterra: BP (Junio 2004): 20. Factor de conversión BP utilizado para esta estadística.
- [36] US Energy Information Administration, Internacional energy Outlook, informe no. DOE/EAI-0484 (1 de mayo de 2004, http://www.eai.doe.gov/oiaf/ieo/nat_gas.html)

- [37] Kvenvolden K: " Gas Hydrates-Geological Perspectiva and Global Change," Review of Geophysics 31, no. 2, (Mayo de 1993): 173-787.
- [38] Jager B: "The Development of Comercial Fishcer-Tropsch reactors" presentado en el encuentro Nacional del Instituto Americano de Ingenieros químicos, Sección Primavera, Neva Orleáns, Luisiana, EUA, 2 de Abril de 2003
- [39] Cottill A: "Gas-To-liquids Makes Move to spot Up a League: World-Scale Proposals Stara to Drive Forward", Upstream (8 de marzo de 2003):26
- [40] Thackeray F., Leckie G., "Stranded Gas: A Vital Resource", Petroleum Economist (mayo de 2003):10.
- [41] Kvenvolden K: "Gas Hydrates-Geological Perspectiva and Global Change, "Reviews of Geophysics 31, no 2, (mayo de 2003): 173-187.
- [42] Benham, C.B.; Bohn, M.S., Maximization of diesel fuel production from a Iron-based Fischer-Tropsch catalyst, 2nd international conference on refinery processing, AIChE Spring National Meeting, Houston, 1999, 431-435
- [43] Bennett, C.O., Experiments and processes in the transient regime for heterogeneous catalysis, *Adv. Catal.*, 44 (2000) 329-416.
- [44] Thackeray F., "GTL in 2007", Petroleum review (Enero de 2003): p. 18-19
- [45] Choi, J.G., Reduction of supported Cobalt catalysts by Hydrogen, *Catal. Lett.*, 35 (1995) 291-296.
- [46] S. P. Goff, S. I. Wang, Chem. Eng. Prog. 1987, Aug, 46.
- [47] R. Ramachandran, R. K. Menon, Int. J. Hydrogen energy, 1998, 23, 593.
- [48] De Smet, C.R.H., Partial oxidation of methane to synthesis gas: Reaction kinetics and reactor modelling, Ph.D.dissertation, Eindhoven, 2000
- [49] M. C. Bradford, M. A. Vannice, Catal. Rev.-Sci. Eng. 1999, 41, 1.
- [50] S. Ayabe, H. Omoto, T. Utaka, R. Kikuchi, K. Sasaki, Y. Teraoka, K.Eguchi, Appl. Catal. A: Gen. 241 (2003) 261.
- [51] D.L. Trimm, Catal. Today 49 (1999) 3–10.

-
- [52] E. Kikuchi, Y. Nemoto, M. Kajiwara, S. Uemiya, T. Kojima, *Catal. Today* 56 (2000) 75.
- [53] S. Freni, G. Calogero, S. Cavallaro, *J. Power Sources* 87 (2000) 28–38.
- [54] V.V. Chesnokov, V.I. Zaikovskii, R.A. Buyanov, V.V. Molchanov, L.M. Plyasova, *Catal. Today* 24 (1995) 265.
- [55] M. R. Goldwasser, M. E. Rivas, E. Pietri, M. J. Pérez-Zurita, M. L. Cubeiro, A. Grivobal-Constant, G. Leclercq. *J. Catal.* 228 (2005) 325-331
- [56] A. C. Joelmir, J. M. Assaf. *J. Power Sources* 137 (2004) 264-268
- [57] K. Tomishige, O. Yamazaki, Y. Chen, K. Vokoyama, X. Li, K. Fujimoto, *Catal. Today* 45 (1998) 35.
- [58] Matsuo, Yuichi, Yoshinaga, Yusuke, Sekine, Yasushi, Tomishige, Keiichi, Fujimoto, Kaoru. Autothermal CO₂ reforming of methane over NiO–MgO solid solution catalysts under pressurized condition : effect of fluidized bed reactor and its promoting mechanism. *Catal Today* 63 (2000) 439–45.
- [59] Ruckenstein E, Hu Y. Combination of CO₂ reforming and partial oxidation of methane over NiO/MgO solid solution catalysts. *Ind Eng Chem Res.* 37 (1998) 1744.
- [60] Ruckenstein E, Wang HY. Combined catalytic partial oxidation and CO₂ reforming of methane over supported cobalt catalysts. *Catal Lett.* 73 (2001) 99–105.
- [61] Cybulski, A.; Edvinsson, R.; Irandoust, S.; Andersson, B., Liquid-phase methanol synthesis: modelling of a monolithic reactor, *Chem. Eng. Sci.* 48 (1993) 3463–3478.
- [62] Basini, L.; Piovesan, L., Reduction on synthesis gas costs by decrease of steam/carbon and oxygen/carbon ratios in the feedstock, *Ind. Eng. Chem. Res.* 37 (1998) 258–266.
- [63] Perry, R.H.; Green, D., *Perry's chemical engineers' handbook*, McGraw-Hill, New York, 6th edn. 1984.
- [64] Krishna, R.; De Swart, J.W.A.; Ellenberger, J.; Martina, G.B.; Maretto, C., Gasholdup in slurry bubble columns: effect of column diameter and slurry concentrations, *AIChE J.* 1997, 43, 311–316.

- [65] Graaf, G.H., The synthesis of methanol in gas-solid and gas-slurry reactors, Ph.D. Tesis, Universidad de Groningen, Países Bajos 1988.
- [66] G. P. Van der Laan, Kinetics, Selectivity and Scale Up of the Fischer-Tropsch Synthesis, Thesis University of Groningen, Alemania 2000.
- [67] Sorenson, S.C. and Mikkelsen, S.E. (1995) SAE technicalpaper series, No. 950064. *International SAE Congress*, Detroit, February 27-March 2, 1995.
- [68] Chaumette, P. (1996) *Revue de l'Institut francais du petrole*, 51, 711, septembre-octobre 1996.
- [69] Sanfilippo, D. (1998) Preprints of *13th Gas convention PDVSA Quimica - AVPG Valencia*, May 6-8, 1998.
- [70] Courty, Ph., Chaumette, P., Raimbault, C. and Travers, Ph. 1990) *Revue de Institut francais du petrole*, 45, 561.
- [71] Ph. Courty, P. Chaumette, C. Raimbault., Oil and Gas Science and Technology-Rev. IFP, Vol 54 (1999), 3, p. 357-363
- [72] Z. Zhang, X. E. Verykios, J. Chem. Soc. Commun. (1995) 71.
- [73] V. C. H. Kroll, H. M. Swaan, C. miradotos, J. catal. 161 (1996) 409.
- [74] J. R. Rostrup-Nielsen, J-H, Bak Hansen, J. catal. 144 (1993) 38-49.
- [75] E. Ruskenstein, H.Y. Wang, Appl. Catal. 204 (2000) 257.
- [76] K. Kusakabe, K-I. Sotowa, T. Eda, Y. Iwamoto, Fuel Proces. Tech. 86 (2004) 319-326.
- [77] Quincoces. C., Vargas. S., Grange. P., González. G., Mater. Lett. 56 (2002) 698-704.
- [78] Maluf. S., Assaf. E., Assaf. J., Quim. Nova vol.26 No.2 (2003).
- [79] Trimm. D., Catal. Today (1999) 49, 3.
- [80] Borowiecki. T., Golebiowski. A., Riczkowski. B., Stasinka. B., Studies in surface science and catalysis (1999) 119, 711.

3. PARTE EXPERIMENTAL

En la siguiente tabla se muestra la relación de los reactivos utilizados en este trabajo, tanto para la preparación de los diferentes catalizadores como para el montaje de la reacción de reformado en seco.

Tabla 3.1 Lista de reactivos

Reactivo	Marca	Pureza
$\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	BAKER ANALYZED	97%
$\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	BAKER ANALYZED	100.5%
$(\text{NH}_4)_2\text{MoO}_7 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	CARLO ERBA	83%
ZrO_2	ACROS	99%
$\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	CARLO ERBA	99%
SiO_2	SIGMA	99%
NH_4OH	MERCK	28%
Hidrógeno	AGA	99.999%
Helio	AGA	99.999%
Metano	AGA	99.9%
Monóxido de carbono	AGA	99.999%
Dióxido de carbono	AGA	99.999%

3.1 SELECCIÓN DE LOS CATALIZADORES

La preparación de los sólidos se realizó por el método de impregnación insipiente, también llamada impregnación húmeda de las sales de los metales, seguida de una calcinación con flujo de aire. A continuación se relacionan los sólidos preparados (tabla 3.2).

Tabla 3.2 Catalizadores preparados

CATALIZADORES	Ni	Mo	Sn
Ni/SiO ₂	7%	-	-
Ni/ZrO ₂	7%	-	-
Ni-Mo/SiO ₂	7%	0.5%	-
Ni-Mo/ZrO ₂	7%	0.5%	-
Ni-Sn/SiO ₂	7%	-	0.5%
Ni-Sn/ZrO ₂	7%	-	0.5%
Co/SiO ₂	7%	-	-
Co/ZrO ₂	7%	-	-
Co-Mo/SiO ₂	7%	0.5%	-
Co-Mo/ZrO ₂	7%	0.5%	-
Co-Sn/SiO ₂	7%	-	0.5%
Co-Sn/ZrO ₂	7%	-	0.5%

3.2 PREPARACIÓN DE LOS CATALIZADORES MONOMETÁLICOS

La preparación de los catalizadores soportados se realiza por el método de impregnación, donde el soporte* es puesto en contacto con las soluciones acuosas de las sales metálicas (precursor) a una concentración de 0.1 M. El agua es evaporada por calentamiento sobre una plancha a 60°C. El sólido así obtenido es sometido a operaciones de secado, de calcinación y de activación.

- Se prepara una solución 0.1M de las sales precursoras de los metales níquel y cobalto (tabla 3.2), la cual se adiciona gota a gota sobre el soporte previamente humedecido (SiO₂ o ZrO₂) hasta obtener 7% del metal en peso, esto se lleva acabo con agitación mecánica constante. En este proceso se obtiene una solución homogénea de la sal del metal y del soporte, posteriormente se procede a calentar la solución a 60°C hasta llegar a sequedad, con el fin de impregnar el metal en el soporte, finalizando este parte, la solución pastosa es llevada a un horno a 110°C por doce horas, con el fin de obtener un secado total del catalizador.

* los soportes utilizados son SiO₂ y ZrO₂, para esta metodología se tomará de forma particular el SiO₂.

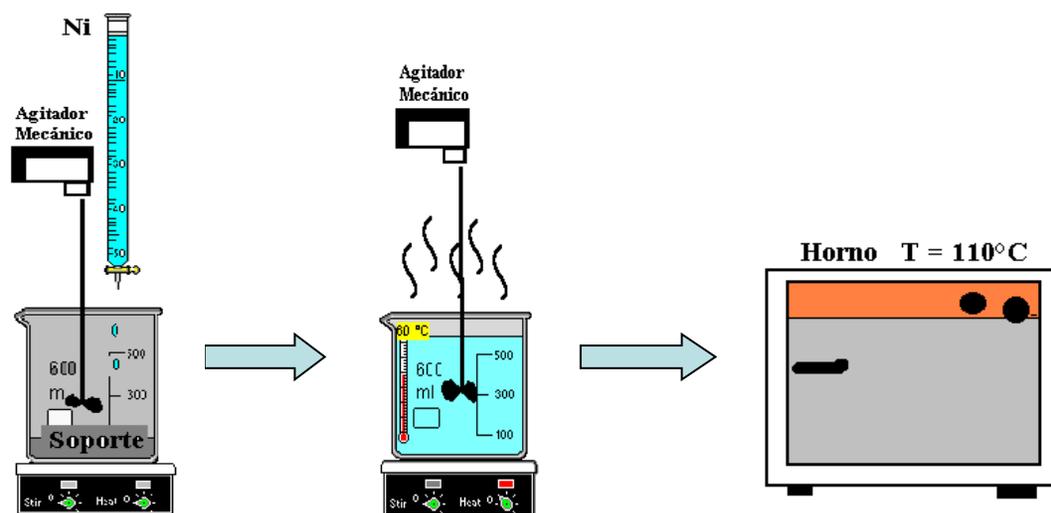
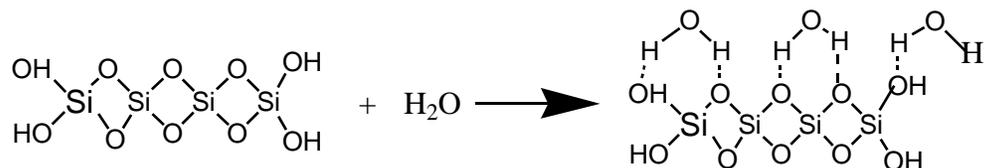
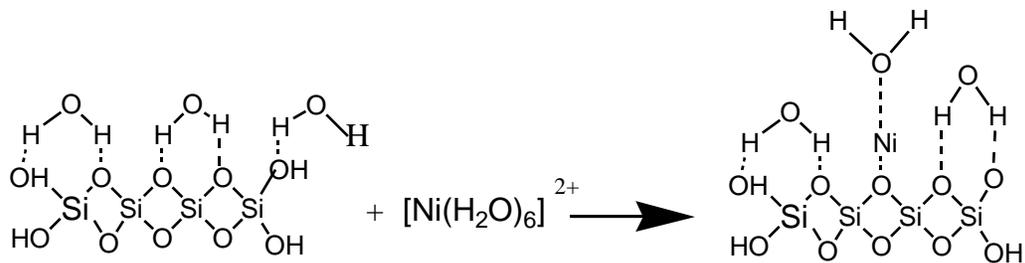


Figura 3.1 Preparación de los catalizadores por impregnación.

Inicialmente el soporte se humedece para que haya una mejor difusión de las sales metálicas que se adicionan a continuación y así se presente una mejor impregnación.

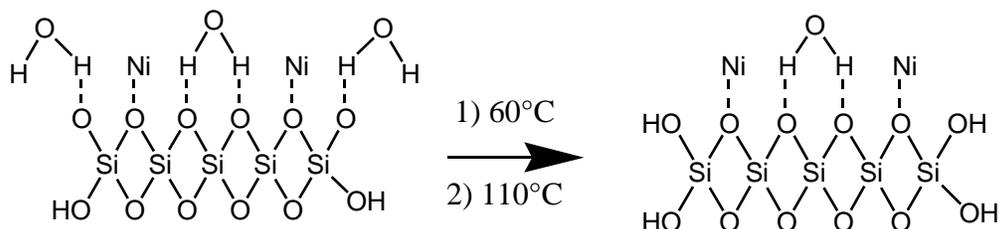


A continuación se adiciona, gota a gota, la solución de las sales metálicas. En este caso se tomará como ejemplo el cloruro de níquel, el cual en solución se encuentra como el ion hexaacuoníquel $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$.



Posteriormente se realizan dos procesos de secado: el primero es a 60°C, y garantiza una eliminación lenta de las moléculas de agua encontradas tanto en el

soporte como las que están acomplejadas a los metales; aquí empieza a formarse la estructura cristalina. El segundo secado a 110°C elimina por completo el agua presente en la superficie del material catalítico.



- b. El sólido obtenido es macerado y se hace pasar por un tamiz (malla de 200 μ m) para ser calcinado en un horno circular (marca scala), con flujo de aire constante (10L/h) y utilizando la rampa de temperatura que se presenta en la figura 3.2.

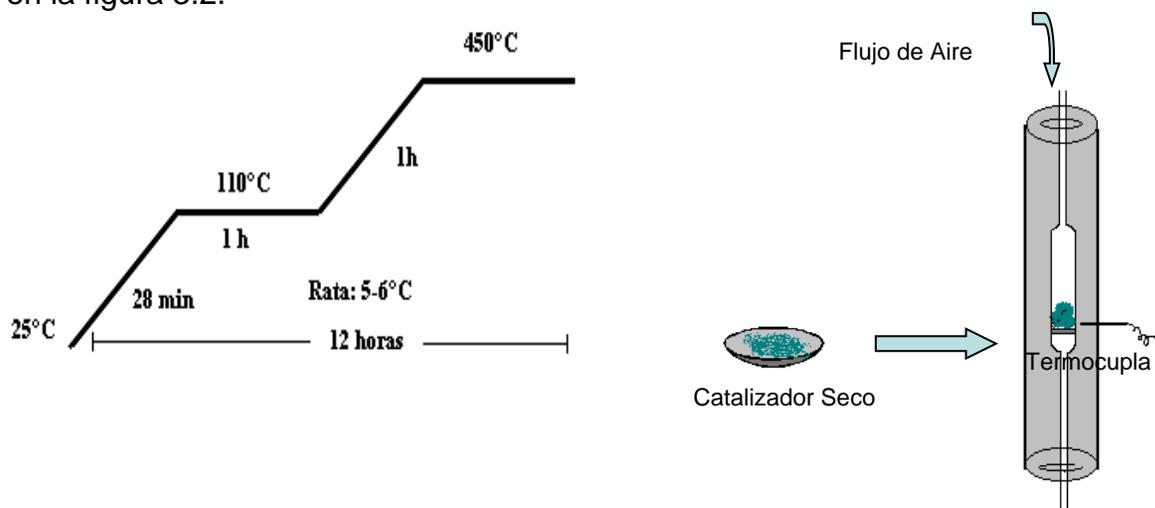
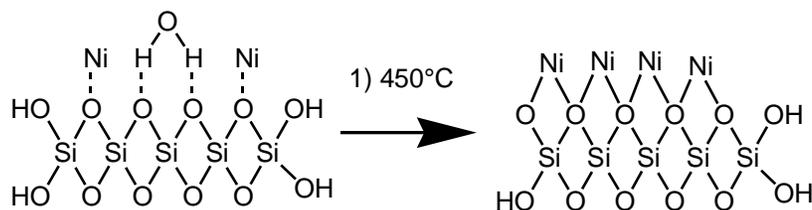


Figura 3.2 Calcinación de los catalizadores

La calcinación tiene como objetivo fijar los metales al soporte, es decir, que los enlaces sean fuertes y no simples interacciones electrostáticas, además de eliminar la contaminación proveniente de la sal metálica gracias al flujo constante de aire.



3.2.1 PREPARACIÓN DE LOS CATALIZADORES BIMETÁLICOS

Este tipo de catalizadores son dopados por sales de molibdeno y estaño, las cuales siguen la metodología anterior teniendo una pequeña variación en el orden de impregnación de las sales, para ello se gotea en primer lugar la sal metálica de molibdeno o estaño (dopante) con un porcentaje del 0.5% seguido del precursor (níquel o cobalto) a un porcentaje del 7%, a partir de este punto la metodología utilizado es la misma.

3.3 CARACTERIZACIÓN DE LOS SÓLIDOS

Los catalizadores preparados se caracterizaron por las siguientes técnicas:

3.3.1 INFRAROJO (IRFT)

Esta técnica permite detectar los grupos presentes en el catalizador de acuerdo a las vibraciones de los enlaces formados cuando se irradia la muestra con luz infrarroja. Estos análisis se llevaron a cabo en un equipo de Infrarrojo con transformada de fourier Termo Electronics Modelo IR200 espectrómetro del laboratorio de Catálisis de la Universidad del Cauca. Las muestras fueron analizadas por el método de pastilla de KBr.

3.3.2 DIFRACCIÓN DE RAYOS X (DRX)

La técnica de difracción de rayos X se fundamenta en la incidencia, con un determinado ángulo θ , de un haz de rayos X sobre una muestra plana. La intensidad de la radiación difractada resultante de la interacción del haz con el sólido es función de la distancia entre los planos cristalinos que configuran la estructura y del ángulo de difracción θ . La forma de proceder en los experimentos consiste en realizar un barrido, partiendo de ángulos 2θ bajos hasta altos. Esta técnica nos permite identificar la cristalinidad del sólido y como están interactuando las diversas fases existentes. Con esta técnica se caracterizaron los sólidos para ver como cambiaban de fase y así poder concluir acerca de su comportamiento en la reacción. Este análisis se realizó en un equipo Philips Pw 1830/40 con fuente de radiación $\text{Co } \alpha$ ($\lambda = 1.7902 \text{ \AA}$) con una corrida de $2^\circ/\text{min}$, pesando 0.5g de muestra. Estas mediciones se realizaron en la división de cerámicos de la Universidad de Mar del Plata, Argentina.

3.3.3 MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE TRANSMISIÓN (MET)

Esta técnica permite observar la morfología y tamaño de las partículas de los cristales obtenidos del sólido y ver la distribución de los dopantes en su superficie. La muestra se dispersa por ultrasonido en etanol y luego se preparan las rejillas por impregnación. Este análisis se realizó por medio de un microscopio JEOL JEM-1200 EX electron microscope de la Unidad de Microscopía de la Universidad del Cauca.

3.3.4 ÁREA SUPERFICIAL (BET)

Se utilizó el modelo de BET para determinar el área superficial de los distintos catalizadores. Las mediciones se hicieron en un aparato Micrometrics ASAP 2000, mediante la adsorción y posterior desorción de nitrógeno a $-196\text{ }^{\circ}\text{C}$. El tratamiento previo de la muestra incluye una desgasificación con vacío a 373 K. Este análisis se realizó en el laboratorio de Catálisis de la Universidad de Mar del Plata, Argentina.

3.3.5 ANÁLISIS TERMOGRAVIMÉTRICO (ATG)

Esta técnica se fundamenta en la variación de peso de una muestra cuando se somete a un determinado tratamiento térmico en una atmósfera en particular (O_2 , N_2). A partir de la representación de la variación del peso en función de la temperatura (termograma) se pueden identificar las diferentes etapas que tienen lugar durante la descomposición del sólido. La termobalanza se cargo con 50mg de catalizador en presencia de aire, con una velocidad de calentamiento de $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ y una isoterma a 700°C por 30 minutos. Este análisis se realizó en el laboratorio de recursos energéticos y medio ambiente de la universidad de Antioquia, Colombia.

3.3.6 ANÁLISIS ELEMENTAL

Para conocer el contenido de Molibdeno soportado presente en el catalizador se empleo un espectrómetro de emisión atómica (OES) Perkin Elmer Optima 2000 DV con plasma de acoplamiento inductivo (ICP) y detector CCD. Antes de su introducción, la muestra (0.01-0.02g) es tratada previamineto con HNO_3 , HCl y HF .

3.4 REACCIÓN DE REFORMADO EN SECO

Los sólidos estudiados fueron probados en el laboratorio de recursos energéticos y medio ambiente (QUIREMA) de la Universidad de Antioquia, para lo cual se realizó una pasantía de 3 meses de duración, bajo la tutoría del coordinador del grupo, profesor Ph.D Fanor Mondragón.

Para encontrar la relación de la productos (H_2/CO) se utilizo la técnica de espectrometría de masas con un analizador de cuadrupolo, en un equipo Pro Lab thermo Onix asignado al laboratorio de recursos energéticos y medio ambiente de la Universidad de Antioquia, en donde se identifica el área de cada compuesto generado en la reacción y como de los reactivos utilizados.

La reacción de reformado se llevo acabo en el siguiente montaje:

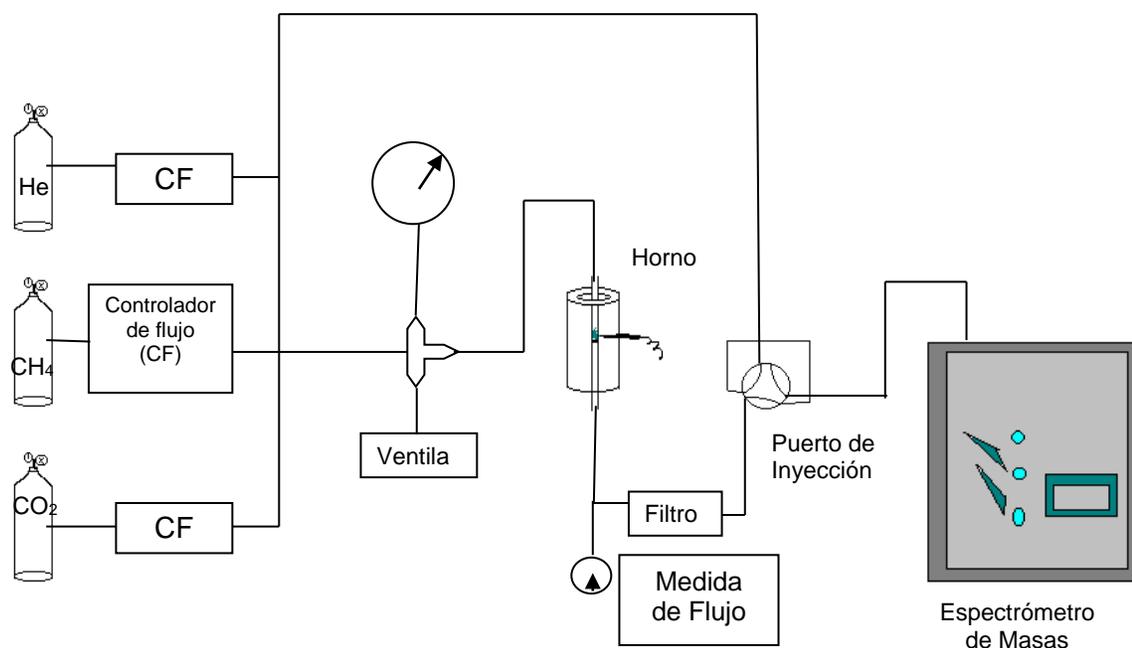


Figura 3.3 Esquema de la reacción de reformado

Las condiciones del análisis son las siguientes:

- Temperatura de la interfase (EM): 80°C
- Temperatura de horno de reacción: 700°C
- Flujo de metano: 20mL/min
- Flujo de dióxido de carbono: 20mL/min
- Flujo de helio: 60mL/min
- Flujo total: 100 mL/min
- Gas de dilución: Helio
- Flujo gas vector (EM): 18mL/min
- Volumen de inyector: 9μL
- Peso catalizador: 50mg
- Velocidad espacial: 48.000 mL/g.h
- Diámetro interno del micro-reactor de cuarzo = 4 mm
- Longitud del micro-reactor de cuarzo = 273mm

El porcentaje de conversión del metano y dióxido de carbono esta dado por las ecuaciones (3.1 y 3.2).

$$\% \text{ Conversión } \text{CH}_4 = \frac{F\text{CH}_{4,\text{entra}} - F\text{CH}_{4,\text{sale}}}{F\text{CH}_{4,\text{entra}}} \times 100\% \quad (3.1)$$

$$\% \text{ Conversión } \text{CO}_2 = \frac{F\text{CO}_{2,\text{entra}} - F\text{CO}_{2,\text{sale}}}{F\text{CO}_{2,\text{entra}}} \times 100\% \quad (3.2)$$

El porcentaje de selectividad hacia el hidrógeno y monóxido de carbono se determina con las ecuaciones (3.3 y 3.4).

$$\% \text{ Selectividad } \text{H}_2 = \frac{F\text{H}_{2,\text{entra}}}{2(F\text{CH}_{4,\text{entra}} - F\text{CH}_{4,\text{sale}})} \times 100\% \quad (3.3)$$

$$\% \text{ Selectividad } \text{CO} = \frac{F\text{CO}_{,\text{entra}}}{[(F\text{CH}_{4,\text{entra}} - F\text{CH}_{4,\text{sale}}) - (F\text{CO}_{,\text{entra}} - F\text{CO}_{,\text{sale}})]} \times 100\% \quad (3.4)$$

4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En este apartado analizaremos los resultados obtenidos en la reacción de reformado de metano con dióxido de carbono, a partir de los catalizadores probados. Conforme avance la explicación se darán a conocer las diferentes técnicas de caracterización de los catalizadores.

4.1 ÓXIDOS EMPLEADOS

Los óxidos utilizados en el presente trabajo son de sílice y circonia, han sido estudiados en sistemas catalíticos donde la fase activa corresponde a metales nobles: níquel y cobalto. Como se ha mencionado, este tipo de reacción de reformado exhibe una problemática debido a las altas temperaturas utilizadas en el proceso (700 -1200 K), generando una desactivación catalítica. El óxido juega un papel importante^[80], por ello es fundamental la escogencia del soporte para el catalizador.

4.1.1 ESTUDIO DE LOS ÓXIDOS POR DRX

Se analizaron los óxidos por la técnica de difracción de rayos X con el fin de observar la fase cristalina existente. A continuación se muestra el difractograma correspondiente a la circonia utilizada. En el gráfico 4.1 se observa como los desplazamientos 2θ coinciden con el patrón de óxido de circonio (ZrO_2) correspondientes a la carta número 65-1022*, presentando una estructura cristalina monoclinica, con parámetros de red iguales a:

a: 5.145 b: 5.211 c: 5.312

En el gráfico 4.2 correspondiente a la sílice muestra una estructura que corresponde a la cristobalita, según carta número 39-1425*, la forma del difractograma indicó baja cristalización, tratándose de un sólido amorfo. Con referencia al circonio (grafico 4.1) su estructura monoclinica provee cierta resistencia a la temperatura, evitando cierto grado de sinterización por parte de este soporte^[81] a diferencia de la sílice de carácter amorfo.

* Según software PC PDF WIN 2002

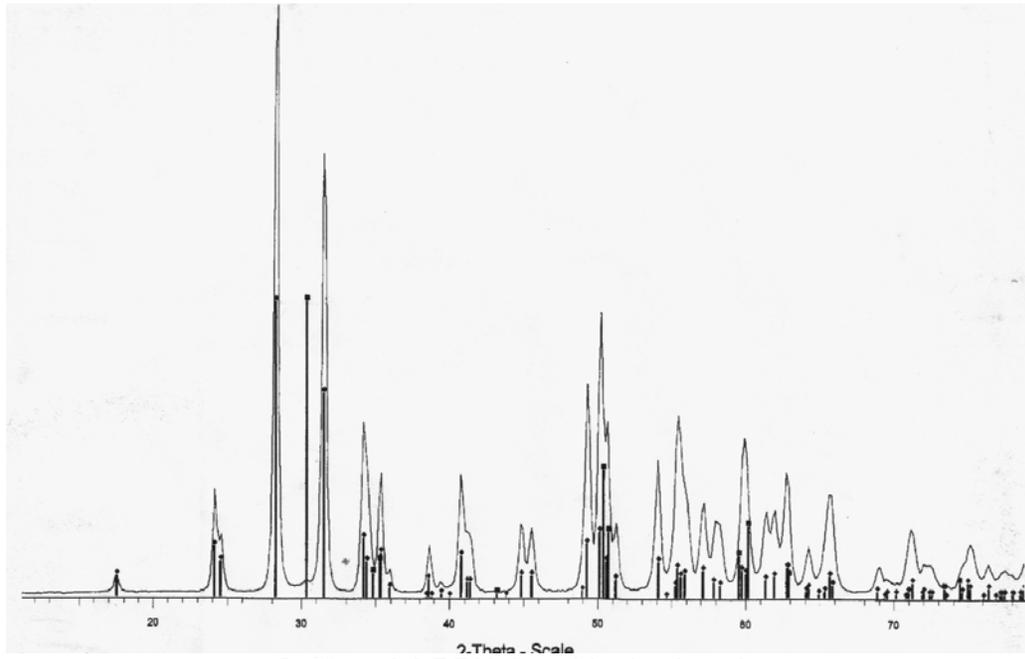


Gráfico 4.1 DRX de oxido de circonio

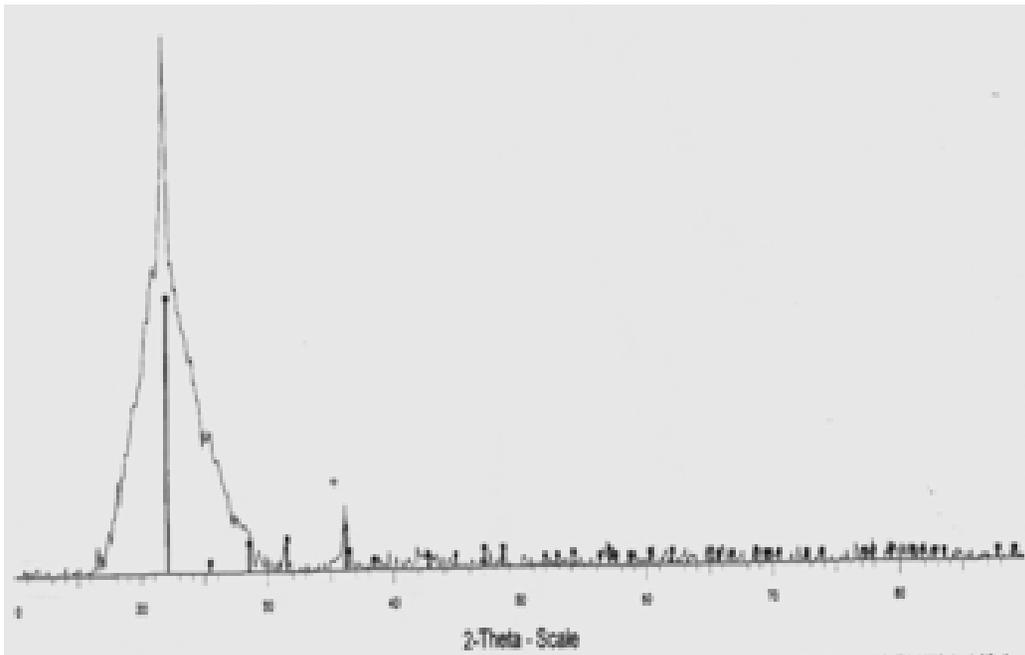


Gráfico 4.2 DRX de oxido de silicio.

4.1.2 ESTUDIO DE LOS ÓXIDOS POR FTIR

Como se puede observar en el gráfico 4.3 el espectro IR del circonio exhibe señales características de este sistema, las bandas principales (tabla 4.1) se encuentran en un rango de: $740 - 410 \text{ cm}^{-1}$, a 738 cm^{-1} y 420 cm^{-1} encontramos la formación de enlaces $-\text{O}-\text{Zr}-\text{O}-$, la banda predominante corresponde a $-\text{Zr}-\text{O}-$ la cual está a una longitud de 515 cm^{-1} . Una banda sobresaliente se encuentra a 3431 cm^{-1} asociada a grupos $-\text{OH}$ y $\text{Zr}-\text{OH}$.

Tabla 4.1 Asignación de bandas correspondiente al óxido de circonio.

GRUPOS FUNCIONALES	FRECUENCIAS (cm^{-1})
Vibración $\text{Zr}-\text{O}-\text{H}^{[82]}$	3750.8
$\text{Zr}-\text{OH}$ tensión	3431.8
Vibración de flexión, Agua	1629.5
$\text{Zr}-\text{O}-\text{Zr}$, modo vibracional	738.3
$\text{Zr}-\text{O}$, modo vibracional	584.9
$\text{O}-\text{Zr}-\text{O}$, modo vibracional	515.4
$\delta \text{Zr}-\text{O}-\text{Zr}$	420.6

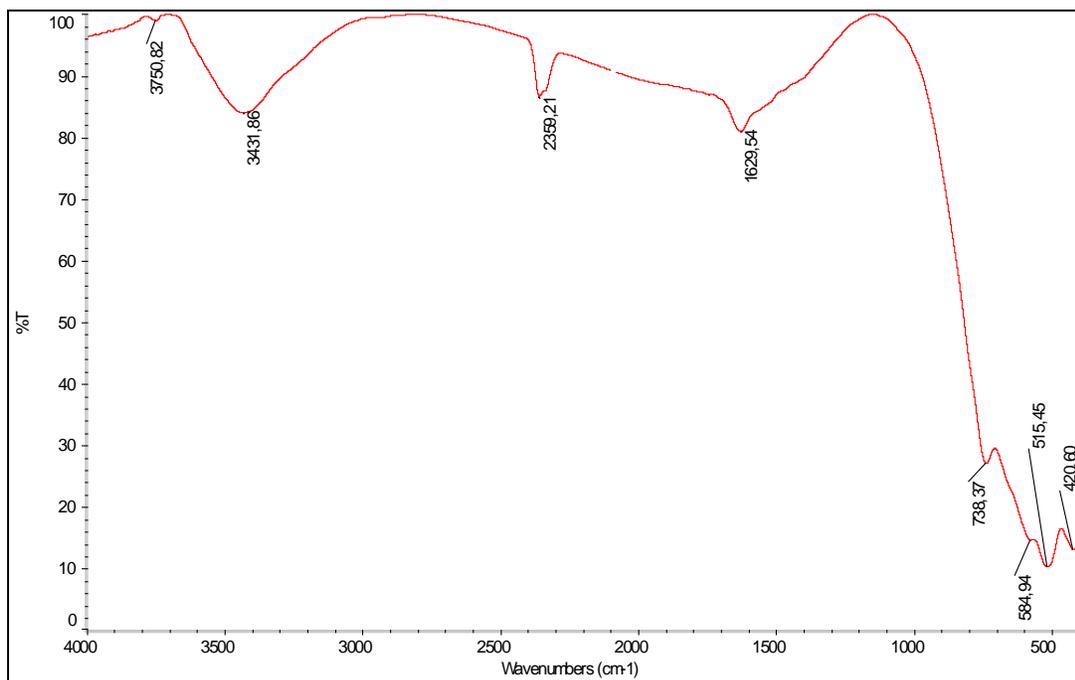


Gráfico 4.3 Espectro IR de óxido de circonio

Otras bandas presentes son la de flexión δ H-O-H del agua a 1629 cm^{-1} y la de formación del CO_2 a 2359 cm^{-1} , las cuales son debidas a la presencia de estos compuestos en el ambiente.

Referente a la sílice (tabla 4.2, gráfico 4.4), se observó un banda predominante a 1100 cm^{-1} correspondiente al estiramiento del enlace Si-O, a 809 cm^{-1} y 471 cm^{-1} se ajustan a vibraciones de doblamiento Si-O- y vibraciones de balanceo Si-O respectivamente^[83] y a 3441 cm^{-1} se encontraron los grupos hidroxilos correspondientes al soporte Si-OH. Nuevamente se observa la aparición de bandas asociadas al H_2O y CO_2 .

Tabla 4.2 Asignación de bandas correspondientes al óxido de silicio

GRUPOS FUNCIONALES	FRECUENCIAS (cm^{-1})
Si-OH tensión, silanoles	3441.2
O-H, vibración de tensión	2929.4
Vibración de flexión, Agua	1634.1
γ Si-O-Si del SiO_2	1100.8
Modo vibracional, Si-O	940.6
Vibraciones de tensión, Si-O	809.4
δ Si-O-Si,	471.3

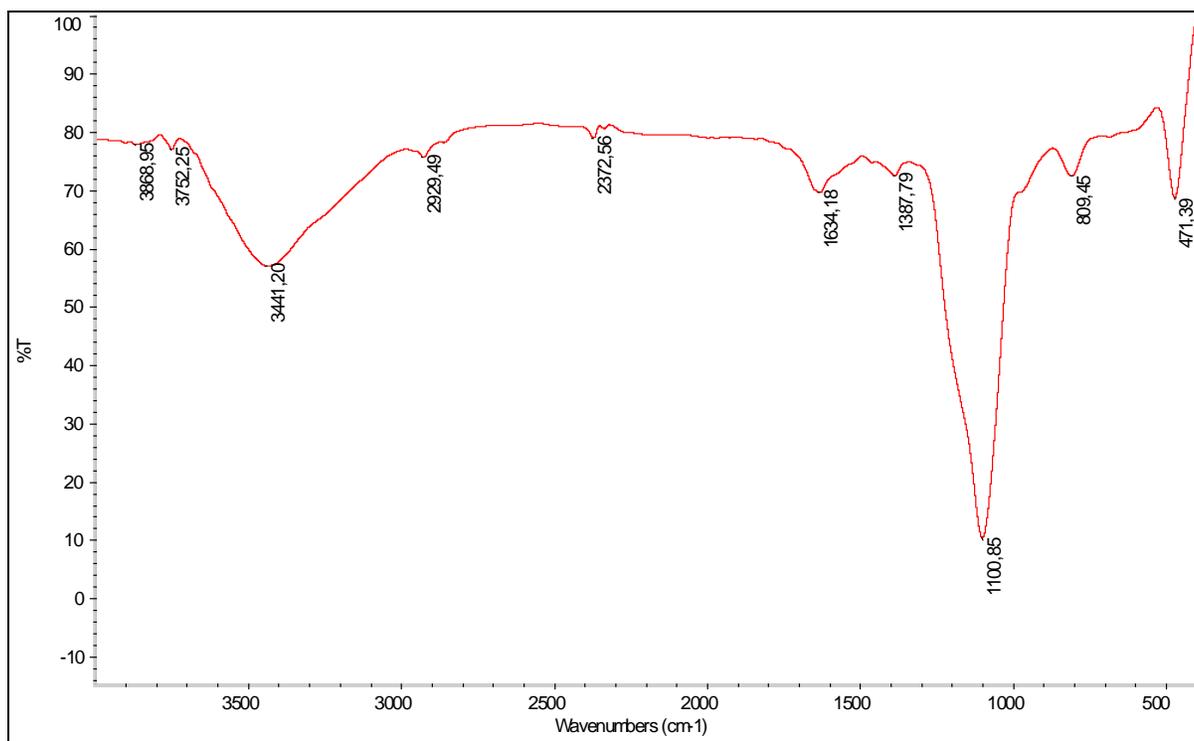


Gráfico 4.4 Espectro IR de óxido de silicio

4.1.3 ESTUDIO DE LOS ÓXIDOS POR ATG

En el gráfico 4.5 se muestran los análisis térmicos de los soportes utilizados, para la sílice (figura a) se observó una variación de peso (1.5%) con respecto a la temperatura, el punto de inflexión se encontró en un rango de temperatura entre 50 y 300°C, desde 50 a 120°C corresponde a pérdida de agua fisisorbida en la superficie del catalizador^[84], seguido de una segunda inflexión 120 - 310°C perteneciente a la pérdida de agua quimiadsorbida^[85], promoviendo el reacomodo de la estructura y favoreciendo un poco la cristalización. Este comportamiento fue encontrado por R. Rinaldi^[86] en la síntesis de óxido de silicio, teniendo en cuenta las diferentes temperaturas de calcinación del sólido, donde la variación de esta influye en la actividad catalítica.

El gráfico b representa el análisis térmico para la circonia, se observó un comportamiento uniforme con respecto al peso a medida que aumenta la temperatura, en la gráfica se observa el efecto Buoyancy o efecto de boya, debido al flujo de gas a través de la canastilla que contiene al soporte provocando un aumento leve de peso por el empuje hacia abajo del gas. Los resultados demostraron una alta estabilidad térmica de la circonia, lo cual hace pensar en una estructura cristalina bien definida, corroborando los resultados obtenidos por difracción de rayos X.

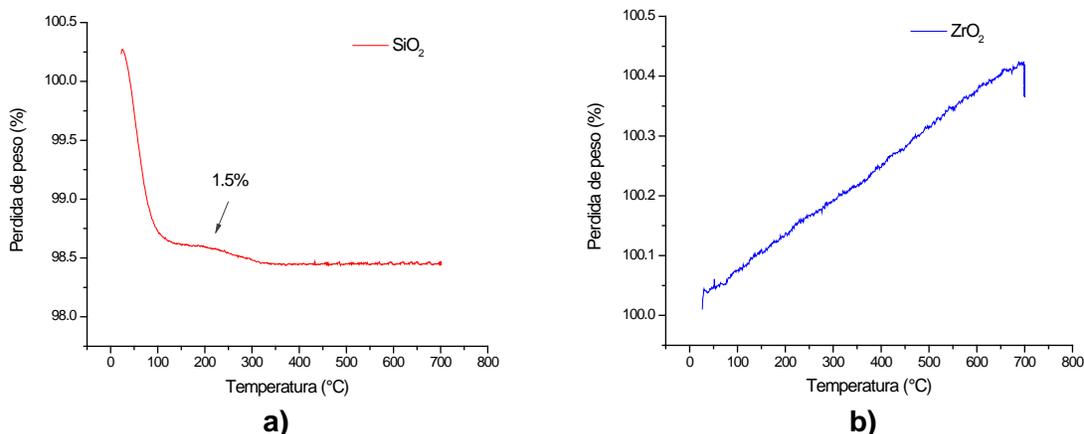


Gráfico 4.5 Análisis térmico de los soportes: a) SiO₂ y b) ZrO₂

4.1.4 ESTUDIO DE LOS ÓXIDOS POR MET

Las micrografías de los soportes sin calcinar se presentaron en la figura 4.1 y dan una idea de la forma de los sólidos, para nuestro caso, el circonio tiene un rango de partícula de 200 - 250 nm, su morfología corresponde a cristales bien definidos,

muy homogéneos y de gran tamaño. La sílice por el contrario presenta una gran porosidad y un tamaño de partícula en un rango 10 - 20 nm, esto genera aglomerados tipo esponja figura 4.1 b, llevando a una distribución heterogénea del material, esto produce una variedad en las capas de todo el material.

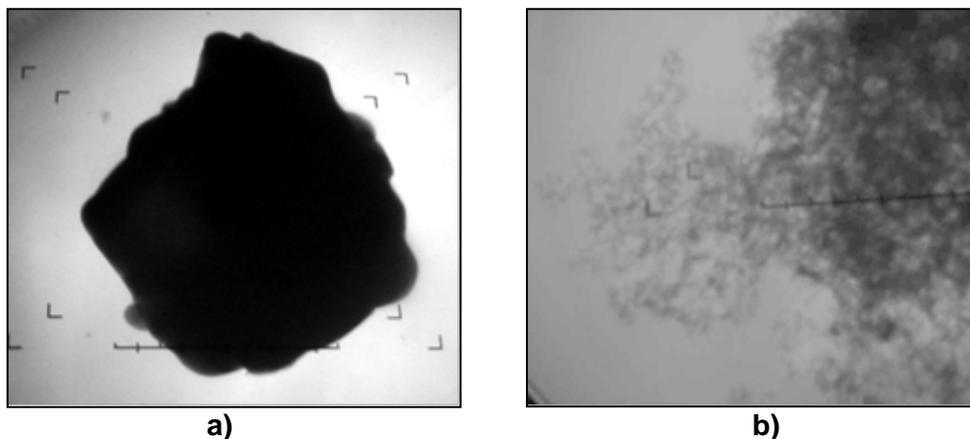


Figura 4.1 Micrografías de los soportes. a) Circonia b) Sílice

4.2 ENSAYOS PRELIMINARES DE IMPREGNACIÓN

Los metales son soportados por el método de impregnación insipiente (figura 3.1); las diferentes fases metálicas (ver tabla 3.2) soportadas en el óxido de circonio no presentaron problema alguno de impregnación (ver tabla 4.3) a diferencia del óxido de silicio, en este caso se observaron dos fases sólidas al final del secado a 110°C, correspondientes a cristales de sílice de color blanco y cristales amarillos atribuidos a polimolibdatos hidratados^[87], por lo tanto se recurrió a la variación del pH de toda la solución a un medio básico, con el fin de mejorar la impregnación y formar un sólido homogéneo a la hora del secado.

Diferentes reportes en la literatura^[88-89-90] han demostrado que el aumento en el pH de la solución ayuda a la dispersión de las especies de molibdeno, de igual forma actúa sobre las especies de níquel, lo anterior está dado por un ataque de los grupos hidroxilos al silicio, esto genera los sitios donde se puede anclar el metal para interactuar con el soporte.



4.2.2 INFLUENCIA DEL CAMBIO DE pH EN LA IMPREGNACION ANALIZADO POR FTIR

En este apartado se mencionará un ejemplo en particular (Ni-Mo/SiO₂), con el fin de hacerlo más simple para el lector. Al finalizar la impregnación del metal en el soporte la solución resultante se llevo a pH de 9.5 con NH₄OH, con el fin de mejorar la impregnación de la fase metálica. El espectro IR de uno de los catalizadores preparados (Ni-Mo/SiO₂) evidenció un aumento de la banda a 3439 cm⁻¹ correspondiente al agua de hidratación, así como un ensanchamiento de la banda a 1097 cm⁻¹ asociada al enlace Si-O-Si, el ensanchamiento de esta banda esta influenciado por los grupos hidroxílicos generados por el aumento del pH, lo cual proporciona una mayor cantidad de sitios posibles (-O-Si) donde el metal pueda interactuar con el soporte y así facilitar su impregnación. En el gráfico 4.7 es evidente que a medida que se aumentó el pH las bandas son más pronunciadas, probando de esta forma la influencia en el aumento del pH.

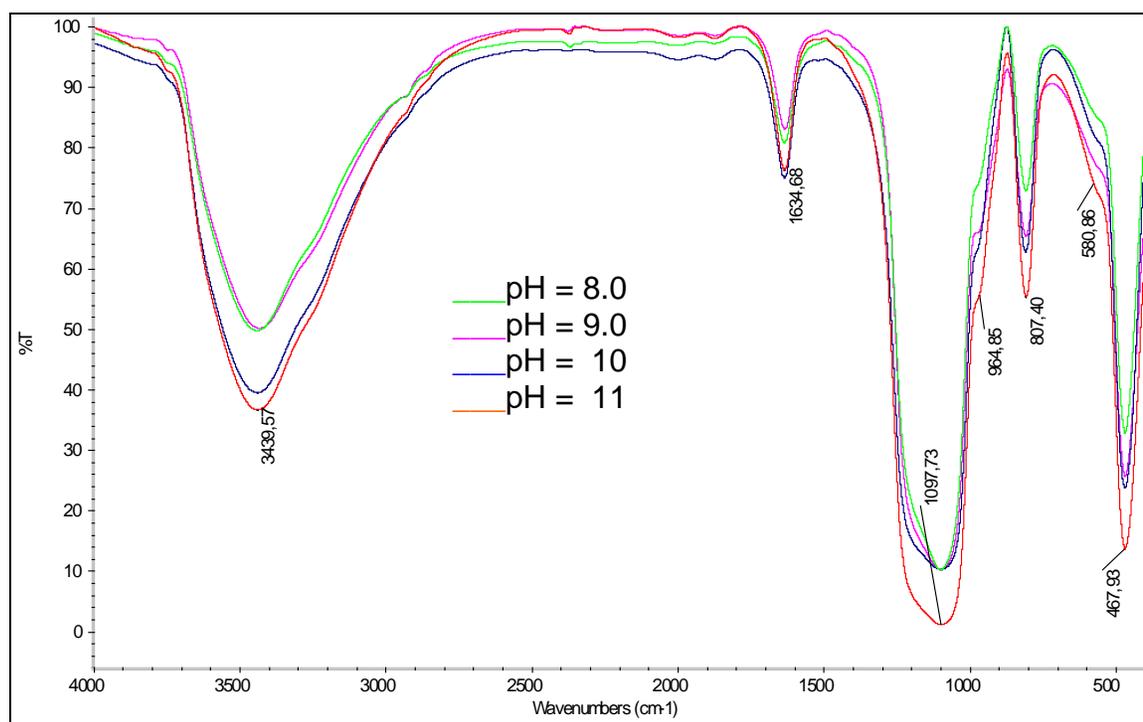


Gráfico 4.7 Espectro IR de Ni/SiO₂ a diferentes valores de pH

En el gráfico 4.8 se observa como al calcinar el sólido a 450°C disminuye la banda a 3401 cm⁻¹, correspondiente al agua de hidratación del soporte, lo cual se puede correlacionar por medio del estudio termogravimétrico (gráfico 4.5). La presencia de níquel y molibdeno soportados provoca un leve desplazamiento en la banda principal del soporte a 1100 cm⁻¹ asociados a nuevos grupos hidroxílicos

intersticiales en el soporte, lo cual permitió la creación de enlaces Ni-O-Si o MoO_x-Si, indicando interacciones entre el metal adicionado y el soporte, se debe tener en cuenta que estos resultados no son concluyentes y sería necesario un estudio mas profundo con otro tipo de técnicas que ayuden a entender estos procesos.

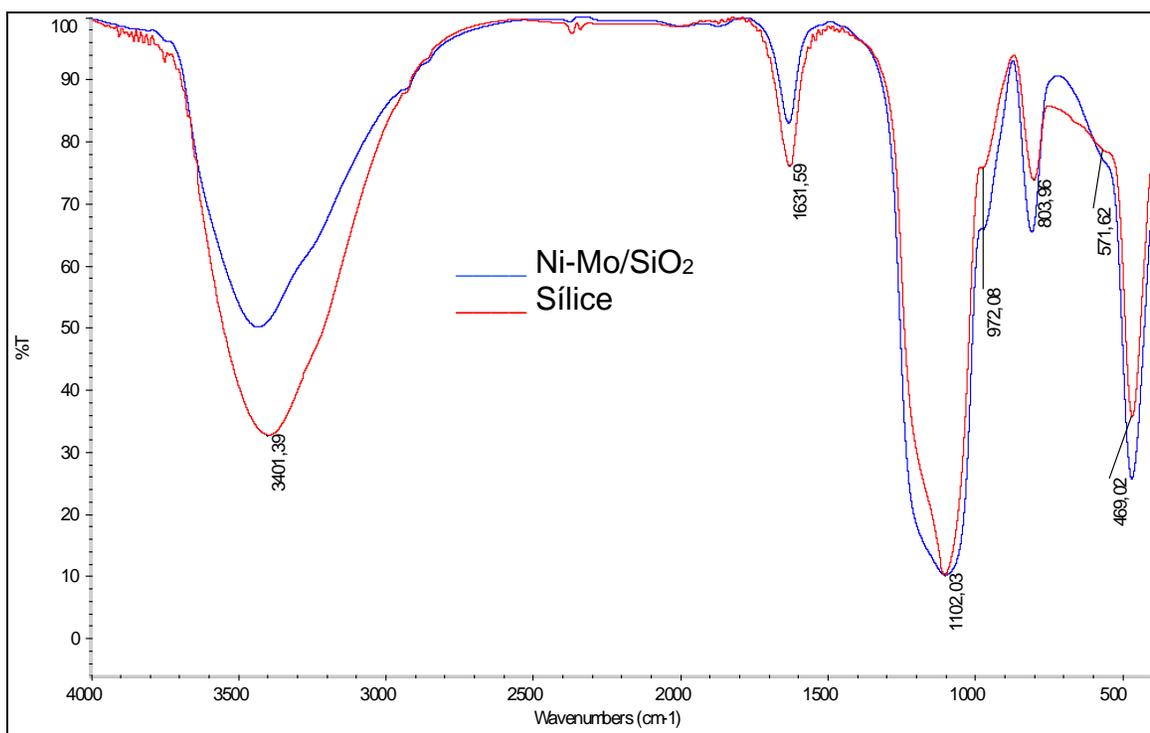


Gráfico 4.8 Espectros IR. Sílice a pH = 9.5, Ni/SiO₂ calcinado a 450°C

4.2.1 VERIFICACIÓN DE IMPREGNACIÓN POR ICP

Los sistemas catalíticos M₁ⁿ⁺/SiO₂, M₁ⁿ⁺-M₂ⁿ⁺ /SiO₂, donde M₁ = Ni, Co y M₂ = Mo, Sn, fueron trabajados en un intervalo de pH 8-11. Al secar la solución pastosa a 110°C se observó un sólido homogéneo de color blanco a diferencia de los sólidos sin variación de pH los cuales no presentaban homogeneidad, estos sólidos fueron calcinados a 450°C. Se encontró para todos los rangos de pH una buena impregnación (tabla 4.3). Teniendo este parámetro los catalizadores fueron soportados a un pH de 9.5, este es un valor intermedio donde se observa la correlación entre los valores experimentales con respecto a los teóricos. En dicha tabla se puede notar como la variación del pH mejora la impregnación del molibdeno sobre la sílice para los valores de carga del metal (0.5 y 1.0%), para este mismo metal en circonia no es necesario la variación del pH ya que su impregnación no presenta problemas, igual comportamiento se observa para el estaño a valores bajos de carga metálica, los cuales son utilizados en este trabajo.

Tabla 4.3 Análisis elemental de los dopantes en el catalizador

CATALIZADOR	%METAL	
	TEÓRICO	ENCONTRADO POR ICP
Mo/SiO ₂ pH: 8	1.0	0.8001
Mo/SiO ₂ pH: 9	1.0	1.2630
Mo/SiO ₂ pH: 10	1.0	1.0920
Mo/SiO ₂ pH: 11	1.0	1.3980
Mo/SiO ₂ pH: 8	0.5	0.5060
Mo/SiO ₂ pH: 9	0.5	0.5120
Mo/SiO ₂ pH: 10	0.5	0.5650
Mo/SiO ₂ pH: 11	0.5	0.5960
Mo/ZrO ₂	0.5	0.5310
Mo/ZrO ₂	1.0	1.1310
Mo/ZrO ₂	2.0	2.0450
Sn/ZrO ₂	0.1	0.1930
Sn/ZrO ₂	0.5	0.5080
Sn/ZrO ₂	1.0	0.7730
Sn/ZrO ₂	2.0	1.8600

4.3 CARACTERIZACIÓN DE LOS SISTEMAS CATALÍTICOS

Teniendo en cuenta los resultados preliminares de impregnación descritos en el apartado 4.2, se procedió a la preparación de los catalizadores monometálicos y bimetalicos utilizados en la reacción de reformado, los cuales fueron caracterizados por DRX, FTIR, BET, MET y ATG.

4.3.1 ESTUDIO DE LOS SISTEMAS CATALÍTICOS POR DRX

Las muestras trabajadas por difracción de rayos x se relacionan con los difractogramas de los soportes correspondientes, para hacer una comparación y observar la aparición de la fase cristalina de la sal del metal soportado, con el fin de evidenciar su existencia.

Se encontró para el níquel soportado en sílice (gráfico 4.9 b) los desplazamientos 2θ correspondientes al patrón de óxido de níquel (NiO). La forma aguda de los picos indicó una buena cristalización por parte del óxido metálico así, como una gran cantidad de óxido del metal generado por la calcinación a 450°C. A pesar del porcentaje del metal (7%) no se observó cambio en la estructura cristalina del soporte.

Para la circonia (gráfico 4.9 a) se presentaron los picos más representativos para la fase cristalina monoclinica (tabla 4.4), la aparición de los desplazamientos asociados al níquel se hacen presentes, lo que indicó la impregnación del metal en el soporte, en este caso hay cierta evidencia por medio del estudio difractográfico de la intervención del níquel en la estructura cristalina del óxido de circonio. Con respecto a la disminución de intensidad de los picos, se asoció a un porcentaje más bajo de cristalización por parte del óxido del metal, ligado a nuevos picos atribuidos a la formación de nuevas fases cristalinas (Zr-Ni-O).

Tabla 4.4 Desplazamiento 2θ para los sistemas monometálicos

CATALIZADOR	ESPECIE	DESPLAZAMIENTO 2θ PATRÓN	DESPLAZAMIENTO 2θ MUESTRA
Ni/SiO ₂	NiO	50.723	50.668
		43.548	43.487
		74.587	74.639
Ni/ZrO ₂	(ZrO ₂)	32.847	32.652
		36.892	36.421
		58.920	58.815
	NiO	39.892	39.426
		50.725	50.689
		43.523	43.563
		74.236	74.241
		47.621	47.542
		67.802	67.762
(Zr-Ni-O)	76.245	76.235	
Co/SiO ₂	Co ₂ O ₃	43.126	43.188
		70.321	70.018
		77.637	77.831
		50.725	50.736
Co/ZrO ₂	ZrO ₂	32.847	32.881
		36.892	36.970
		58.920	59.013
	Zr-O-Co	39.892	39.963
		47.102	47.310
		63.999	63.369
		74.536	74.606
		77.930	77.831

Para el cobalto soportado (SiO₂ y ZrO₂) se encontró el óxido correspondiente asociado a Co₃O₄, esta especie se genera cuando se trabaja en rangos de temperatura entre 400 - 500°C en presencia de aire^[91]. En la sílice (gráfico 4.10 a) se observó la formación de picos poco agudos, representando una baja cristalización por parte del óxido del metal, esto se relacionó con aglomeraciones

del óxido metálico. En el caso de la circonia (gráfico 4.10 b) los valores de 2θ correspondientes a la estructura monoclinica; sin embargo, se observaron especies Co-Zr-O debido a la aparición de picos representativos de dichas especies, los cuales comparados con su respectivo patrón se pueden asociar. En este caso en particular, se notó un leve desplazamiento de los picos con mayor intensidad 2θ (32.847 y 59.013), esto podría indicar la participación del cobalto en la estructura del soporte, modificando su red cristalina. A continuación se muestran los difractogramas correspondientes a los sistemas en discusión.

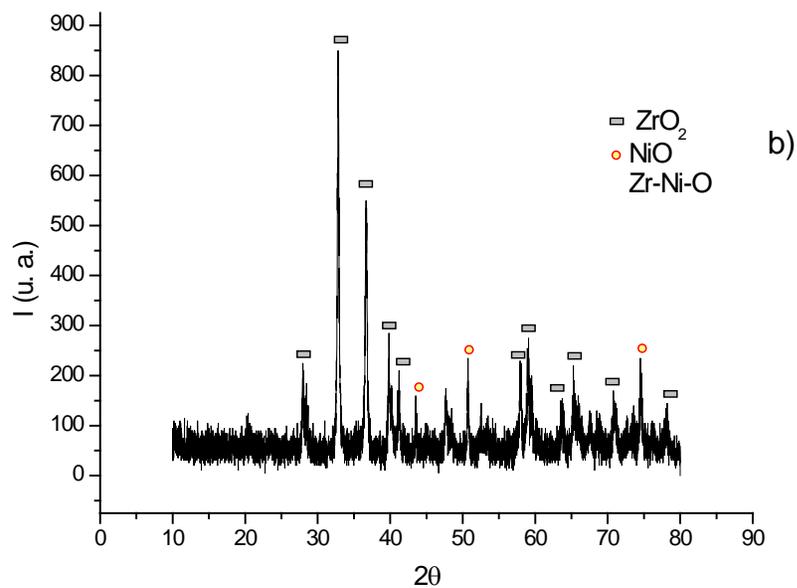
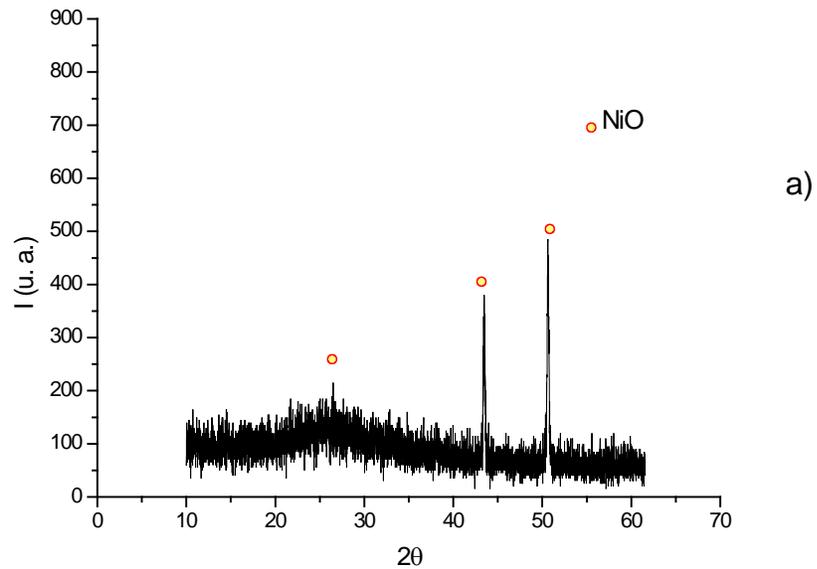
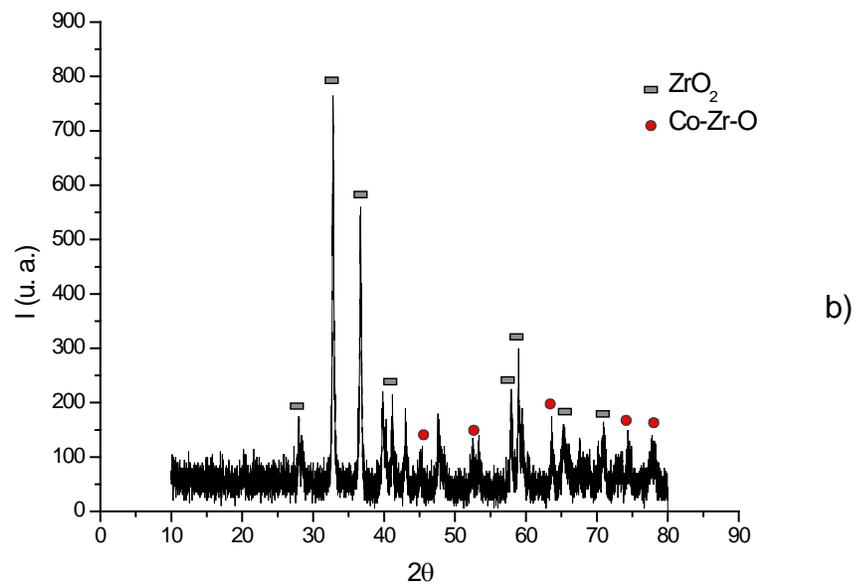
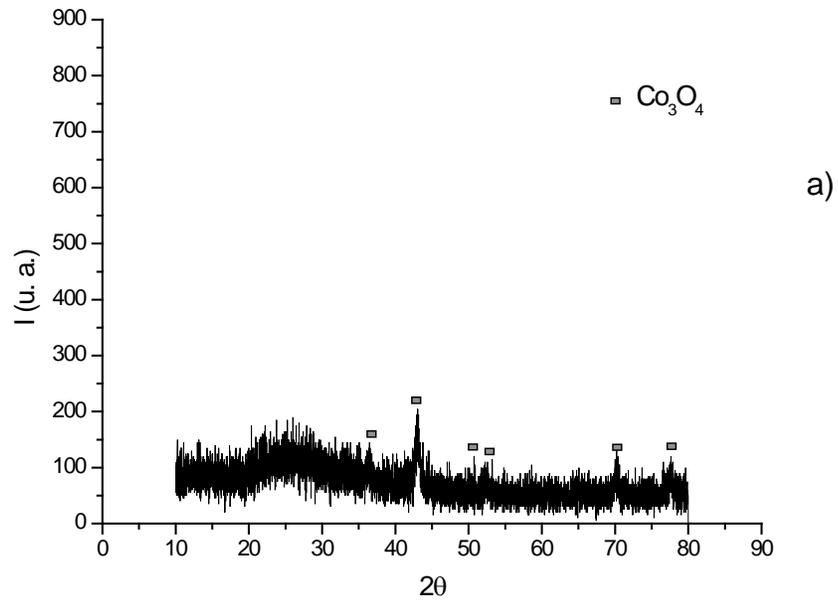


Gráfico 4.9 Difractograma para los sistemas: a) Ni/SiO₂ b) Ni/ZrO₂**Gráfico 4.10** Difractograma para los sistemas: a) Co/SiO₂ y b) Co/ZrO₂

Los sistemas bimetálicos, los cuales son dopados con molibdeno y estaño, no presentaron los picos característicos de sus óxidos, debido a su bajo porcentaje, lo anterior lo hace indetectable para el equipo de difracción. Los picos de níquel, cobalto, sílice y circonia están presentes en los difractogramas (ver tabla 4.4).

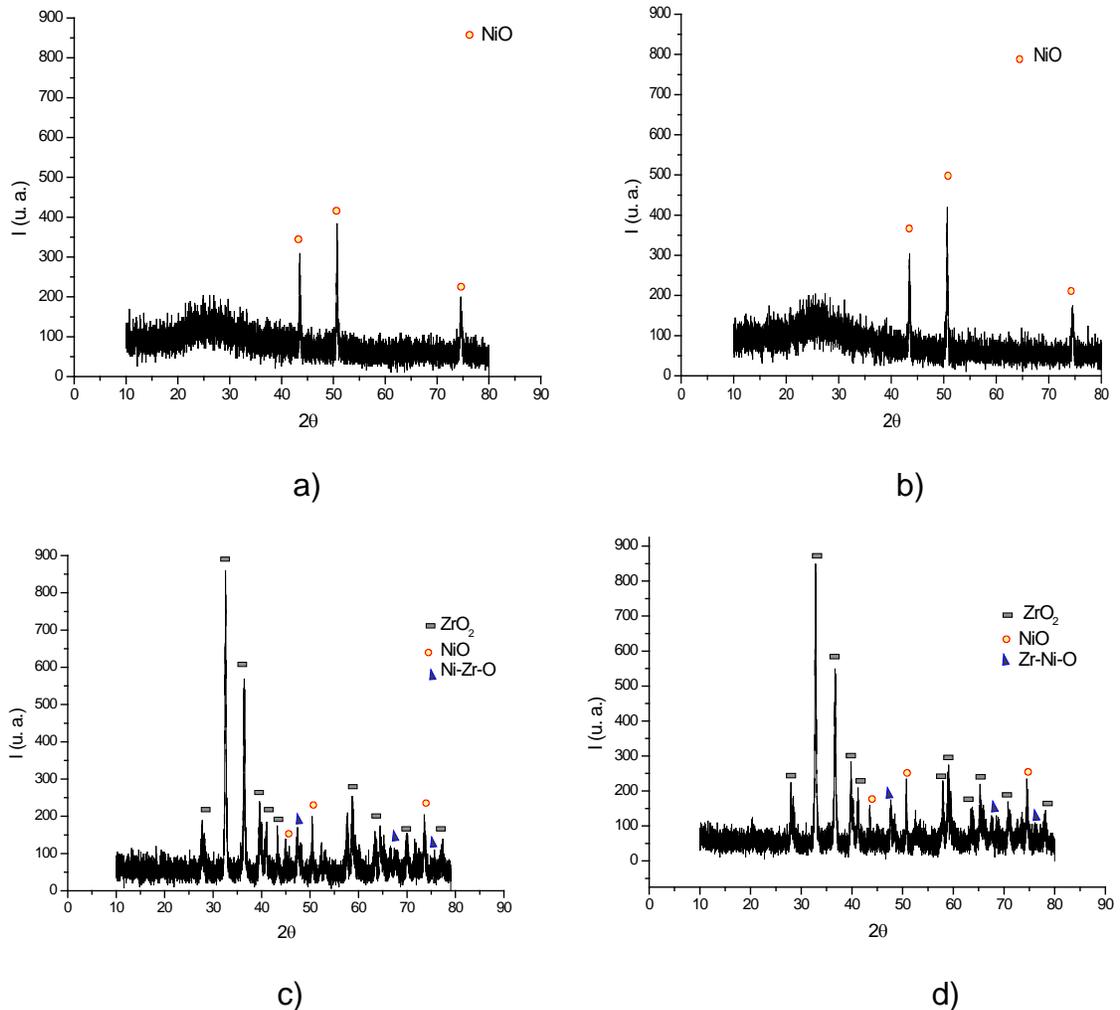


Gráfico 4.11 Difractogramas de los sistemas: a) Ni-Sn/SiO₂, b) Ni-Mo/SiO₂, c) Ni-Mo/ZrO₂ y d) Ni-Sn/ZrO₂.

A pesar de la ausencia de los picos asociados a los dopantes no se puede descartar la interacción de los mismos tanto con la fase activa como con el soporte, debido a su gran importancia respecto al comportamiento del sólido frente a la reacción. Brito y Laine^[92] atribuyen a la presencia del molibdeno una mayor dispersión por parte del níquel así como la formación de especies Ni_xMo_yO_z las

cuales son muy estables térmicamente y proveen ciertas propiedades al nuevo sistemas catalítico.

4.3.2 ESTUDIO DE LOS SISTEMAS CATALÍTICOS POR FTIR

A continuación se muestran los espectros IR de los catalizadores soportados (gráfico 4.12), en estos se hacen evidentes las bandas correspondientes a los soportes las cuales solapan las bandas de los óxidos de los metales impregnados. En este caso se tienen los sólidos calcinados a dos temperaturas: 450°C y 700°C.

Se observó en los espectros de los soportes la disminución de la banda a 3403 cm^{-1} por efecto del aumento en la temperatura, la cual hace referencia al agua de hidratación, al igual que la banda a 1633 cm^{-1} correspondiente a su flexión. En la sílice se notó un pequeño hombro a 963 cm^{-1} asociado al enlace Ni-O, a 700°C este desaparece por una mayor interacción metal-soporte desplazándose a la izquierda y generando el solapamiento. Además, se evidenció nuevamente la estabilidad térmica de los óxidos al conservar su estado cristalino inicial.

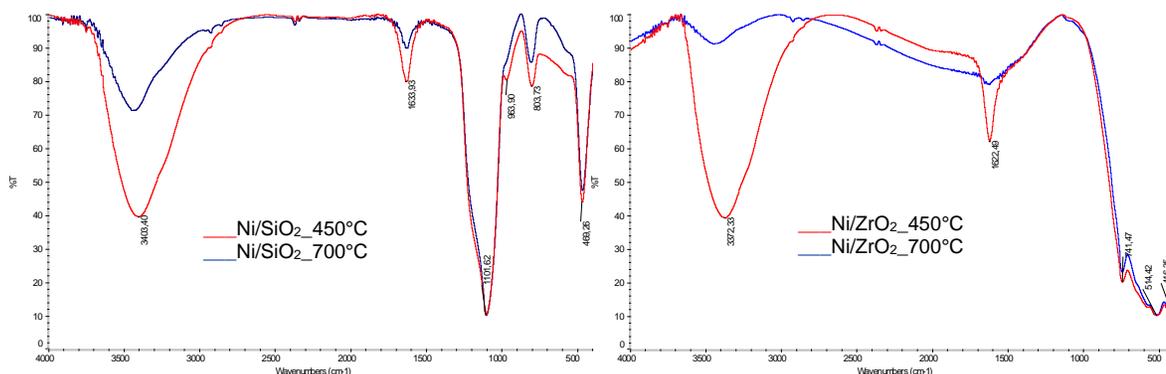


Gráfico 4.12 Espectros IR de Ni soportado en Sílice y circonia, calcinados a 450°C y 700°C

Para los sólidos bimetálicos se observa un comportamiento similar a los sistemas monometálicos: hay pérdida de agua de hidratación, y desaparece el hombro asociado al enlace Ni-O debido al aumento de la temperatura. Las señales correspondientes a los dopantes se encuentran solapadas con las bandas de los soportes, se debe tener en cuenta la baja cantidad de estos metales impregnados en el óxido, lo cual los hace poco detectables (ver gráfico 4.13).

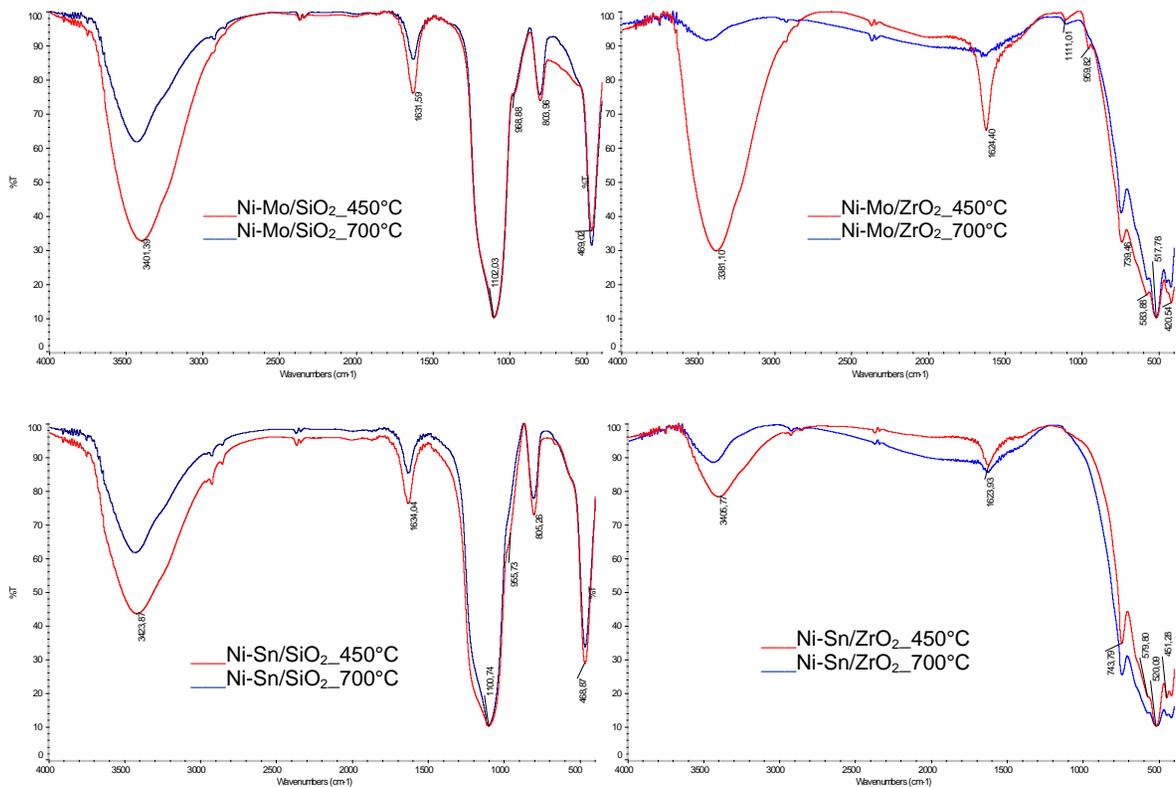


Gráfico 4.13 Espectros IR de Ni-Mo, Ni-Sn soportado en sílice y circonia, calcinados a 450°C y 700°C

4.3.3 ESTUDIO DE LOS SISTEMAS CATALÍTICOS POR BET

El área superficial de la sílice es de 368.2 m²/g y de la circonia es de 17.2 m²/g (tabla 4.5), como se sabe este parámetro es de suma importancia en la catálisis heterogénea debido a que a mayor área más sitios activos se presentarán y esto se verá reflejado en la actividad del catalizador.

Una vez adicionada la fase activa de níquel 7% en peso el área superficial disminuye para los dos óxidos utilizados; en un porcentaje de 4.3% para la sílice y 4.1% en la circonia. La disminución del área es baja teniendo en cuenta el porcentaje de metal soportado, es debido a la interacción entre el metal y el soporte, provocando la eliminación de rugosidad y cavidades o la generación de agregados de la fase metálica por acción de la temperatura, en consecuencia se generaron compuestos de níquel (NiO) de mayor estabilidad térmica provocando la disminución en el área superficial.

Tabla 4.5 Resultados del área superficial de algunos sistemas catalíticos usados en la reacción de reformado

CATALIZADOR	ÁREA SUPERFICIAL (m ² /g)
SiO₂ (soporte)	368.232
Ni/SiO ₂	352.225
Ni-Mo/SiO ₂	327.548
Ni-Sn/SiO ₂	348.442
ZrO₂(soporte)	17.2353
Ni/ZrO ₂	16.5214
Ni-Mo/ZrO ₂	10.2547
Ni-Sn/ZrO ₂	14.4718

Para los sistemas bimetálicos de níquel-molibdeno sobre sílice el área superficial disminuye en un 11.1%, esta disminución es mayor debido a la formación de polimolibdatos^[9-10] (MoO_x) que son moléculas de mayor tamaño. Además, puede ocurrir una segregación de partículas de NiO por la acción del molibdeno agregado, provocando la formación de partículas de mayor tamaño^[14], reduciendo área superficial o la dispersión de las partículas en el soporte. Se ha reportado^[93-94] que la adición de molibdeno lleva a la pérdida de área superficial por la cobertura de sitios activos Ni por especies MoO_x. Con referencia al circonio, el porcentaje en pérdida de área es de 40.5% debido a las partículas de níquel y molibdeno soportadas. Se pudo observar en las micrografías del soporte (figura 4.1) un gran tamaño de partícula, lo cual genera poca dispersión y la formación de agregados de las fases metálicas adicionadas, lo que representa mayor pérdida de área superficial.

Para los sistemas níquel-estaño soportados en sílice como en circonia se encontró un porcentaje en pérdida de área de 5.3% y 16.4%, respectivamente. Los nuevos sistemas presentan disminución en sus áreas provocado por el aumento de tamaño o formación de aglomerados por parte de las nuevas partículas. Se entiende que estas nuevas fases interactúan con los oxígenos del soporte o incluso forman enlaces con otras partículas presentes.

4.4 ESTUDIO DE LOS SISTEMAS CATALÍTICOS POR MET

En este ítem vemos la influencia de la temperatura en la forma de las partículas de algunos de los sólidos trabajados, de esta manera se tendrá una idea de la morfología de los sistemas catalíticos.

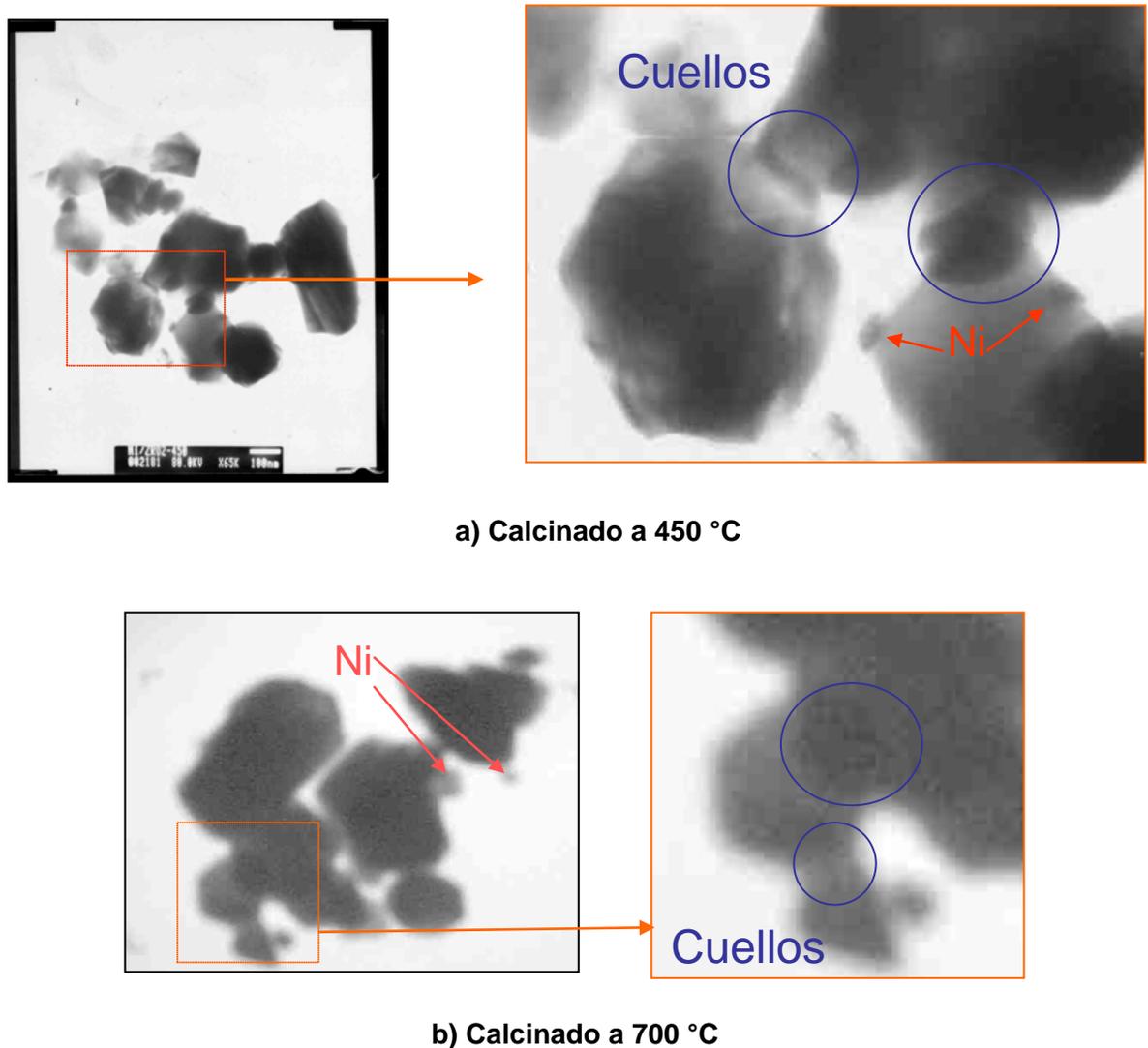


Figura 4.2 Micrografía de Ni/ZrO₂ calcinado a diferentes temperaturas.

El sistema Ni/ZrO₂ (ver figura 4.2) presentó partículas en un rango de tamaño de 200 - 220nm, se observó un alto grado de sinterización para las dos temperaturas de calcinación (especialmente a 700°C), lo cual se manifestó en la formación de cuellos debido al flujo superficial por parte del soporte. Este fenómeno provoca pérdida de níquel quedando atrapado entre las partículas del soporte y siendo inaccesible para los gases que alimentan el reactor. Son notorios los agregados tanto del soporte como del níquel en el sistema representando una baja dispersión de la fase metálica.

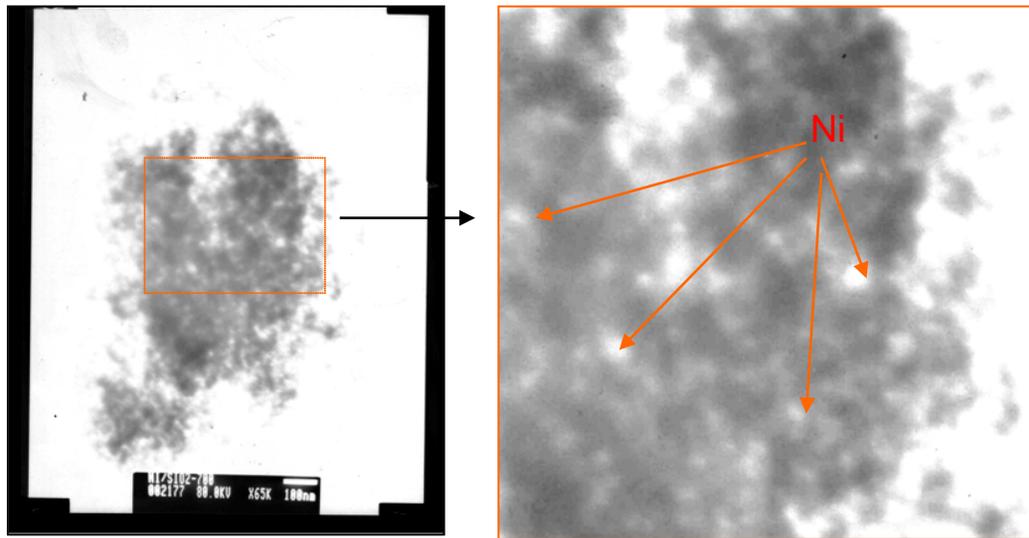


Figura 4.3 Micrografía de Ni/SiO₂, calcinado a 450°C.

En contraste la sílice soportada presentó un alto grado de dispersión del metal (figura 4.3), un tamaño de partícula en un rango de 5 - 20 nm, así como la formación de aglomerados tipo esponja donde el material no tiene una distribución homogénea, provocada por la temperatura. Una vez más se observa como el aumento de la temperatura afecta al soporte, generando un mayor grado de sinterización y la formación de aglomerados, haciendo más notoria la forma de esponja del soporte (figura 4.4).

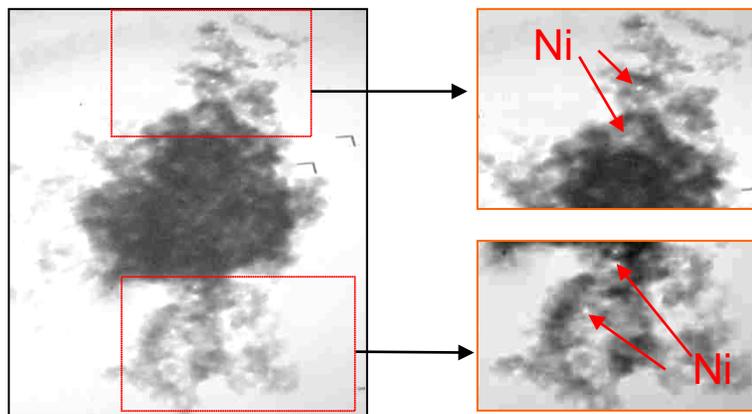


Figura 4.4 Micrografía de Ni/SiO₂, calcinado a 700°C.

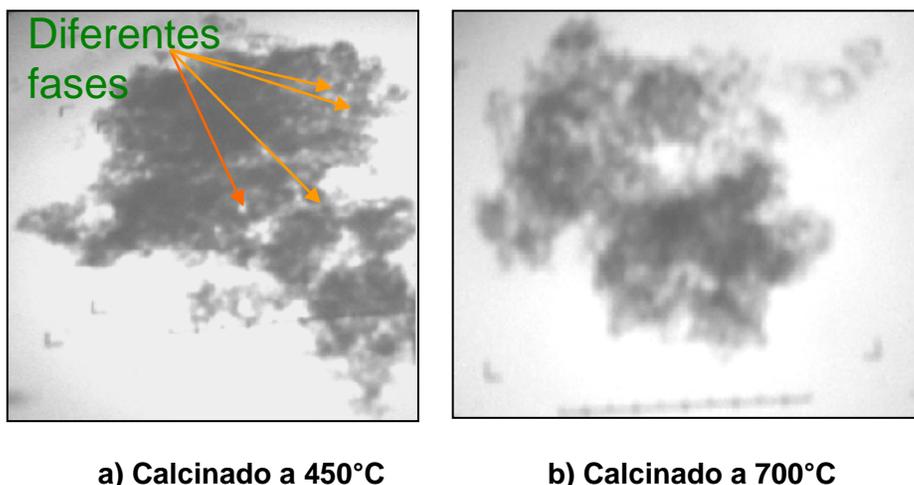


Figura 4.5 Micrografía de Ni-Mo/SiO₂, calcinado a diferentes temperaturas.

Por otra parte el comportamiento al agregar molibdeno al sistema es similar a los anteriores (figura 4.5 a), se notó la aparición de una nueva fase la cual está señalada con flechas de color naranja que es atribuida a los polimolibdatos. Nuevamente el aumento de la temperatura conlleva a una mayor sinterización, perdiendo la distribución de las diferentes fases metálicas (figura 4.5 b). En los sistemas Ni-Sn/SiO₂ el comportamiento es el mismo y se ve igualmente afectado por la temperatura. Con respecto a estas fases metálicas Ni-Mo y Ni-Sn soportadas en circonia se determinó un tamaño de partícula de 200 - 250nm, así como la formación de cuellos y un alto grado de sinterización con una muy baja dispersión, provocada por la temperatura.

En las micrografías referentes a la sílice se pudo observar una buena dispersión de las partículas de níquel, lo cual es muy importante para la actividad del catalizador frente a la reacción de reformado. Se evidenció además la acción de la temperatura en la formación de agregados por parte del soporte, lo cual no es bueno para el sistema catalítico, puesto que se pierden sitios activos, por la aglomeración del soporte sobre la fase metálica, traducido en una fuerte sinterización.

4.5 ESTUDIO DE LOS SISTEMAS CATALÍTICOS POR ATG

El análisis térmico realizado suministró información acerca del comportamiento del sólido con respecto a la temperatura (gráfico 4.14), para los sistemas Ni/SiO₂, Ni-Sn/SiO₂ y Ni-Mo/SiO₂ hay una pérdida de peso de 2.0%, 1.55%, 1.33% respectivamente, mostrando una baja nivel de hidratación. Conforme se incrementó la temperatura se hizo más evidente la pérdida de peso, llegando a un

punto de inflexión cercano a 450°C donde se observan pérdidas de masa, correspondiente a la eliminación de agua por deshidroxilación, con valores de 1.38%, 1.78% y 2.48% respectivamente. Por otro lado se observó la acción de la nueva fase metálica en el sistema, generando mayor estabilidad térmica y menor pérdida de peso.

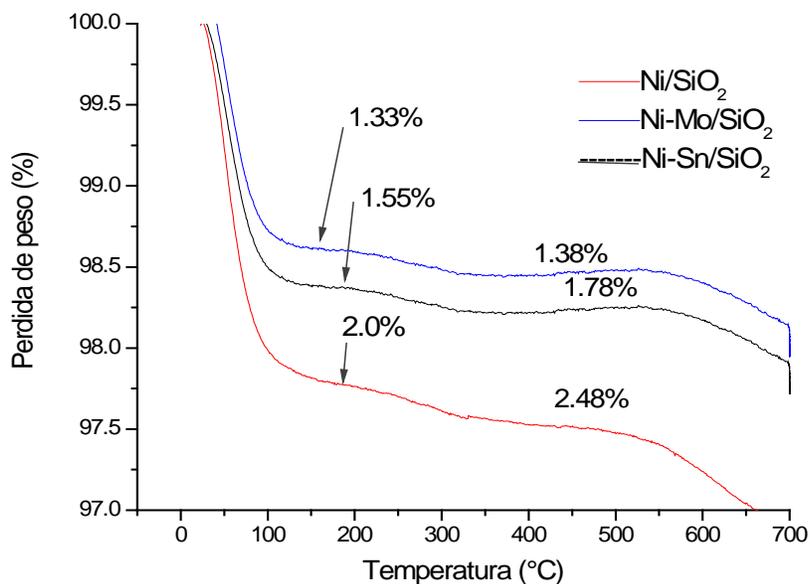


Gráfico 4.14 Curvas ATG para los sistemas soportados en sílice.

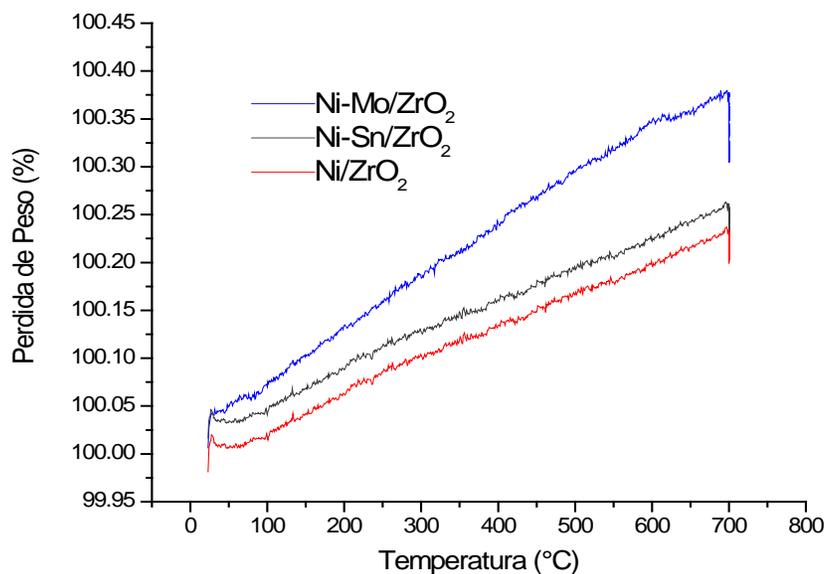


Gráfico 4.15 Curvas ATG para los sistemas soportados en circonia.

Los tres puntos de pérdida en peso de los sistemas los podemos describir de la siguiente manera: entre 50 y 130°C se trató de pérdida de agua superficial fisisorbida provocando colapso en la superficie; entre 130 y 320°C correspondió a pérdida de agua entre las capas, provocando un colapso en la estructura; finalmente entre 450 y 700°C se produce una reacción de deshidroxilación lo cual provocó cambios en la estructura del soporte, también se puede atribuir a pérdida de oxígenos y descomposición interlaminar^[95].

Por otra parte, el comportamiento de los sólidos soportados en circonia es totalmente diferente (gráfico 4.15), se observó una alta estabilidad térmica lo cual está representado en las curvas obtenidas, a medida que aumenta la temperatura no se observa cambio alguno en los diferentes sistemas. La tendencia ascendente de las gráficas se debe al efecto Buoyancy explicado en el apartado 4.1.3.

4.6 ESTUDIO DE LA REACCIÓN DE REFORMADO CATALÍTICO DE METANO

En esta sección se realizará el estudio de los sistemas monometálicos: Ni/SiO₂ y Ni/ZrO₂. Para la segunda parte se tomaron los sistemas bimetálicos: Ni-Mo/SiO₂, Ni-Mo/ZrO₂ y Ni-Sn/SiO₂ y Ni-Sn/ZrO₂.

4.6.1 INFLUENCIA DE LA TEMPERATURA DE CALCINACIÓN

Como se ha mencionado anteriormente, los sólidos se calcinaron a dos temperaturas: 450°C y 700°C, sin embargo, la actividad catalítica fue nula para los sólidos calcinados a 700°C.

Tabla 4.6 Influencia de la temperatura de calcinación en la conversión.

CATALIZADOR	TEMPERATURA DE CALCINACION (°C)	% CONVERSIÓN	
		CH ₄	CO ₂
Ni/SiO ₂	450	39.5	28.9
	700	0.0	0.0
Ni-Mo/SiO ₂	450	87.5	86.2
	700	0.0	0.0
Ni-Sn/SiO ₂	450	20.1	8.1
	700	0.0	0.0
Ni/ZrO ₂	450	15.5	8.5
	700	0.0	0.0
Ni-Mo/ZrO ₂	450	0.0	0.0
	700	0.0	0.0
Ni-Sn/ZrO ₂	450	0.0	0.0
	700	0.0	0.0

En la tabla 4.6 se observan los porcentajes de conversión para los diferentes sistemas de níquel soportados. Este comportamiento se debe a un menor grado de sinterización por parte tanto del soporte como de la fase metálica, el aumento de la temperatura generó un movimiento másico que produjo pérdidas de sitios activos, lo cual se evidenció claramente en las micrografías para los dos soportes: a mayor temperatura mayor formación de cuellos, produciendo aglomerados (SiO_2) y agregados (ZrO_2) que ocasionan la pérdida de área superficial por parte del sólido. En estos cuellos quedan atrapadas partículas de níquel perdiendo así sitios activos^[96]. Por medio del análisis termogravimétrico se observó que a una temperatura mayor de 450°C se produce una reacción de deshidroxilación; generando un rearrreglo cristalino y disminuyendo la actividad catalítica.

Los sistemas bimetálicos soportados en circonia, no presentaron actividad catalítica, es probable que se haya presentado una fuerte interacción con la nueva fase (Ni-Mo-O o Ni-Sn-O) generada por la adición del dopante, inhibiendo la actividad catalítica, debido a una baja dispersión y a un mayor fenómeno de sinterización, a diferencia de los sistemas de sílice los cuales presentaron en todas sus formas buena dispersión y actividad. Se debe tener en cuenta que a medida que se aumenta la temperatura de calcinación se está generando un mayor arreglo cristalino y una mayor interacción con el soporte, lo cual ocasiona que la nueva fase sea difícil de reducir.

En el caso de los sistemas de cobalto soportados no presentaron actividad frente a la reacción de reformado. Este comportamiento puede deberse a la formación de aglomerados por parte del metal y una fuerte interacción con el soporte. Se ha encontrado información en la literatura acerca de la formación de silicatos de cobalto^[97-98] en este tipo de sistemas, los cuales son prácticamente inactivos a la reacción de reformado por estar fuertemente enlazados al soporte. Estos silicatos son debidos a periodos prolongados de calcinación provocando sólidos de bajos niveles de reducción^[99].

4.6.2 INFLUENCIA DE LA TEMPERATURA DE REDUCCIÓN

La reducción se realizó a 700°C y 800°C , en la tabla 4.7 se observa como a mayor temperatura de reducción la conversión disminuye con respecto a los productos generados: hidrógeno y monóxido de carbono; una vez más es evidente el efecto de la temperatura sobre el sólido, generando pérdida de sitios activos por difusión superficial, promoviendo la sinterización y la formación de aglomerados que reducen el número de sitios activos, produciendo disminución en la actividad

catalítica, se ha demostrado que las altas temperaturas de reducción provocan pérdida de área superficial^[100].

Tabla 4.7 Influencia de la temperatura de reducción en la conversión de CH₄ y CO₂.

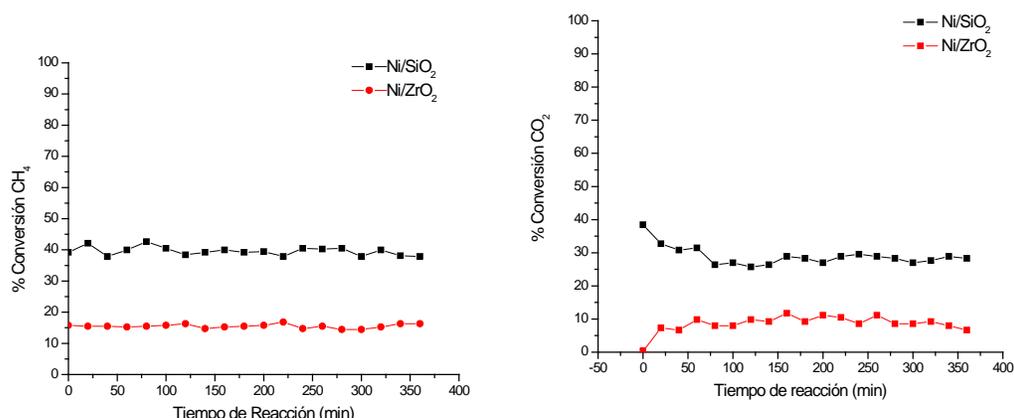
CATALIZADOR	TEMPERATURA DE REDUCCIÓN (°C)	% CONVERSIÓN	
		CH ₄	CO ₂
Ni/SiO ₂	700	76.4	77.3
	800	39.5	28.9
Ni-Mo/SiO ₂	700	80.6	89.4
	800	87.5	86.2
Ni-Sn/SiO ₂	700	33.8	20.5
	800	20.1	8.1
Ni/ZrO ₂	700	18.6	9.9
	800	15.5	8.5
Ni-Mo/ZrO ₂	700	0.0	0.0
	800	0.0	0.0
Ni-Sn/ZrO ₂	700	0.0	0.0
	800	0.0	0.0

Estas elevadas temperaturas de reducción producen la formación de una solución sólida, la cual se manifiesta por las fuertes interacciones entre la fase metálica y el soporte, haciéndola prácticamente irreducible, para lograr la reducción de estas especies se debe recurrir a elevadas temperaturas^[100].

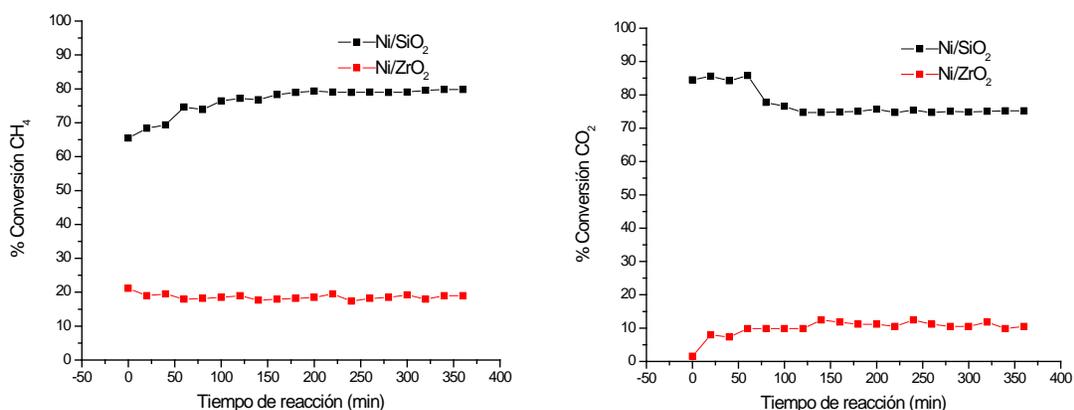
4.6.3 COMPORTAMIENTO DE LOS SISTEMAS MONOMETÁLICOS

Rostrup-Nielsen y colaboradores^[101-102] mencionaron en trabajos a base de catalizadores de níquel que la naturaleza endotérmica de la reacción y las altas temperaturas requeridas para favorecer la conversión, promueven la desactivación del catalizador por sinterización de la fase metálica y del soporte.

En el gráfico 4.16 se presentan los porcentajes de conversión para los sistemas Ni/SiO₂ y Ni/ZrO₂ a dos temperaturas de reducción y a condiciones constantes de reacción.



a) Reducción a 800°C



b) Reducción a 700°C

Gráfico 4.16 % Conversión CH₄ y CO₂ para Ni/SiO₂ y Ni/ZrO₂, reducido a: a) 800°C y b) 700°C.

Es notorio el cambio de conversión para los dos sistemas tratados a diferente temperatura (tabla 4.7): la conversión de metano y dióxido de carbono por parte de Ni/SiO₂ es de 76.4% y 77.3% a 700°C a diferencia del sistema tratado a 800°C, generando una conversión de 39.5% y 28.9%, respectivamente. El aumento de temperatura ocasionó un fenómeno difusional, provocando la formación de agregados entre el soporte y la fase metálica, lo cual se manifestó en la pérdida de actividad catalítica por la disminución de sitios activos del catalizador. Un comportamiento similar se observó para el sistema Ni/ZrO₂ con porcentajes de conversión a 700°C de 18.6% y 9.9% para metano y dióxido de carbono,

respectivamente. Una vez más el aumento de temperatura disminuyó la conversión a 15.5% y 8.5%, provocado por los fenómenos ya descritos.

La diferencia en los porcentajes de conversión para los dos sistemas está relacionada con el área superficial, la dispersión del metal en el soporte y la forma cristalina del soporte, los cuales han sido descritos en apartados anteriores.

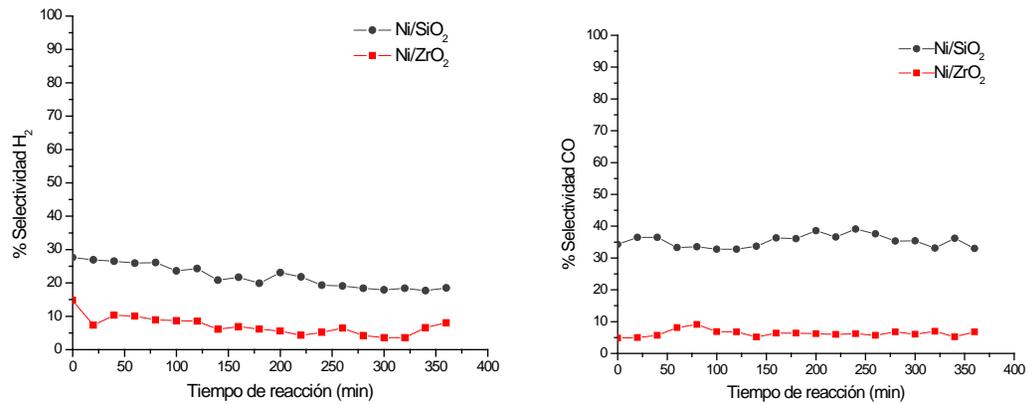
En la tabla 4.8 se asignan los valores de porcentaje de selectividad para los sistemas ya mencionados.

Tabla 4.8 Selectividad de hidrógeno y monóxido de carbono para Ni/SiO₂ y Ni/ZrO₂

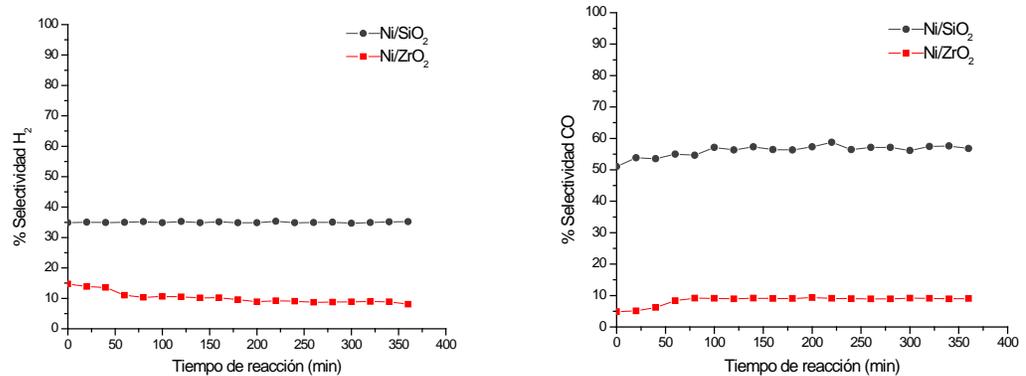
CATALIZADOR	TEMPERATURA DE REDUCCIÓN (°C)	% SELECTIVIDAD H ₂	% SELECTIVIDAD CO	RELACIÓN H ₂ /CO
Ni/SiO ₂	700	35.5	56.1	0.6
	800	21.9	35.2	0.6
Ni/ZrO ₂	700	10.2	8.4	1.3
	800	7.1	6.3	1.1

La selectividad se ve afectada por la temperatura la cual está directamente relacionada con el porcentaje de conversión, el sistema de Níquel soportado en sílice presentó mejor conversión y selectividad. Según el gráfico 4.17 la selectividad se vio mejorada al disminuir la temperatura, lo cual es justificable por medio de los datos de caracterización obtenidos. Este sistema, con respecto al catalizador de circonia, está en una relación de 3:1 en conversión y selectividad, gracias al tamaño de partícula del soporte, al grado de dispersión de níquel en la superficie y al área superficial del soporte, lo cual generó que el sistema actuara satisfactoriamente en la reacción.

La estructura monoclinica de la circonia no es favorable para este tipo de reacción debido a su alta estabilidad térmica lo cual la hace poco activa. La formación de agregados limita la interacción de los reactivos con la fase metálica diezmada por la sinterización. A la vez, se encontró que la aparición de la fase monoclinica en mayor cantidad que la fase tetragonal del óxido de circonio desfavorece la reacción de reformado promoviendo la sinterización y disminuyendo su actividad^[103-104-105].



a) Reducción a 800°C



b) Reducción a 700°C

Gráfico 4.17 % Selectividad H₂ y CO para Ni/SiO₂ y Ni/ZrO₂, reducido a: a) 800°C y b) 700°C.

4.6.3.1 RELACIÓN HIDRÓGENO Y MONÓXIDO DE CARBONO (H₂/CO)

La relación de los productos generados ($H_2/CO \approx 1$) es un parámetro importante y ya que se busca que sea igual o cercana a la unidad, por ello el gran interés que se ha despertado en los últimos años por el reformado en seco o también llamado reformado de metano con CO₂, para su aplicación en la síntesis de Fischer-Tropsch en obtención hidrocarburos oxigenados y combustibles sintéticos libres de azufre^[106].

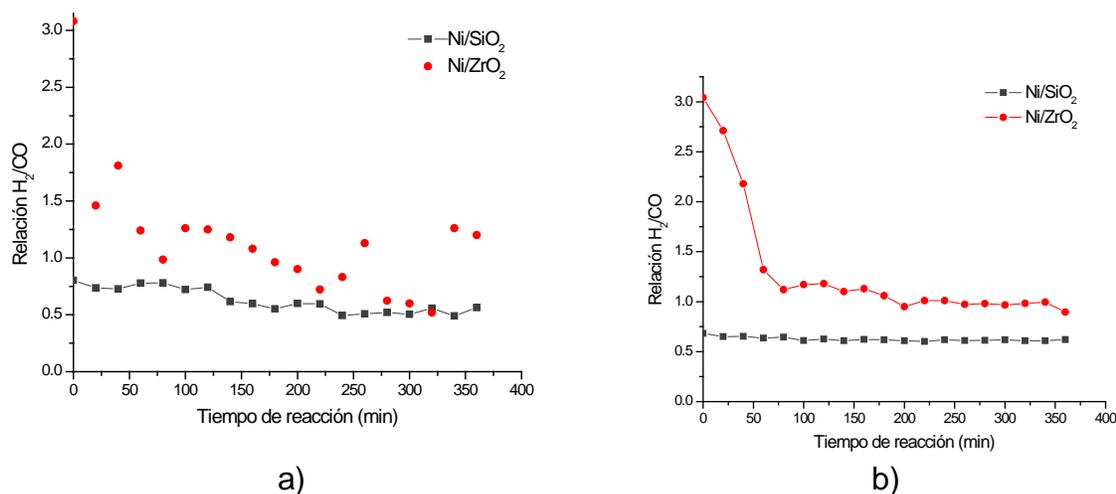
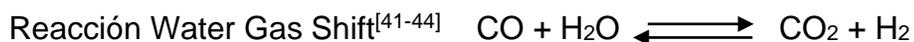


Gráfico 4.18 Relación H₂/CO para Ni/SiO₂ y Ni/ZrO₂ reducidos a: a) 800°C y b) 700°C

El gráfico 4.18 muestra la relación entre hidrógeno y monóxido de carbono para los sistemas monometálicos a las dos temperaturas de reducción. Se observa que al aumentar la temperatura para el sistema soportado en circonia la relación no es estable (gráfico a), a pesar de ello es cercana a 1.1, indicando una producción estequiométrica cercana a la unidad según la reacción de reformado. A continuación se trabajó a 700°C obteniendo resultados más estables con una relación cercana a ≈ 1.3 . Este comportamiento está dado por los bajos valores de conversión los cuales hacen que la reacción sea más selectiva hacia los productos deseados. A diferencia de los sistemas soportados en sílice los cuales presentan mayor estabilidad en la relación de los productos.

Para la sílice (gráfico 4.18 b) a 800°C se presentó una relación cercana a 0.6, al disminuir la temperatura de reducción a 700°C esta conserva el mismo valor, el comportamiento está dado por una conversión más uniforme de los productos de partida, la relación no es igual a la unidad por la presencia de la reacción inversa de Shift, la cual consume hidrógeno provocando una mayor generación de CO.



Se ha encontrado que el incremento en la conversión del CO₂ con respecto al CH₄ se da por la aparición de la reacción de water gas shift, lo cual se manifiesta en la disminución de la relación^[107] (<1) entre los productos deseados.

4.6.3.2 DESACTIVACIÓN DEL CATALIZADOR

La desactivación es producida por las drásticas condiciones de reacción, las elevadas temperaturas ($>700^{\circ}\text{C}$) producen sinterización por parte del soporte y de la fase metálica, generando pérdida de sitios activos. Otro factor de desactivación es el envenenamiento del catalizador por compuestos azufrados, clorados y la formación de coque; esta última se da por la descomposición del CH_4 y CO_2 en la superficie del catalizador promovida por las altas temperatura de reacción.

Para el sistema de Ni/ZrO_2 (gráfico 4.19) se observó una leve tendencia a la desactivación a medida que transcurre la reacción, para ello las reacciones se probaron a 24 horas (1400 minutos) con el sólido reducido a 700°C . A pesar de los bajos porcentajes de conversión para este sistema, la reacción es estable a medida que pasa el tiempo.

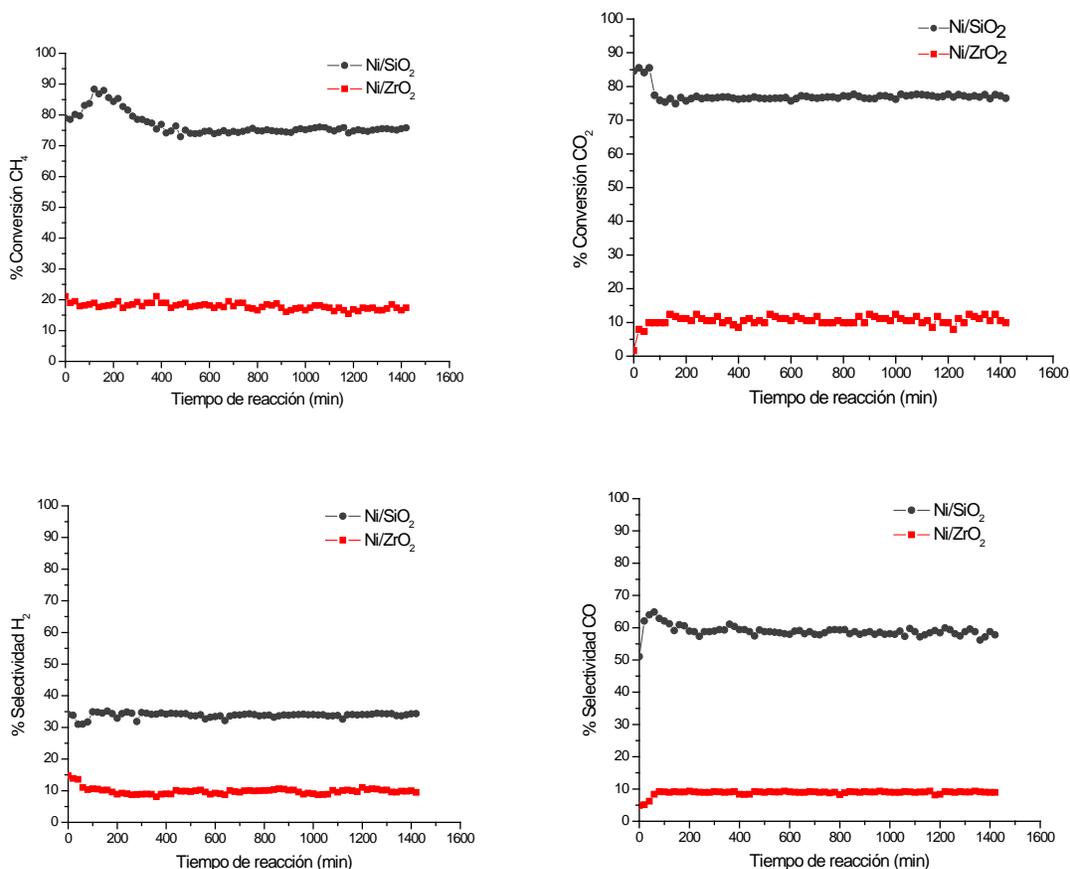


Gráfico 4.19 Conversión y selectividad para los sistemas Ni/ZrO_2 y Ni/SiO_2 reducidos a 700°C y probados a 24h de reacción (1400 minutos).

El sistema Ni/SiO₂ (gráfico 4.19) se estabilizó a partir de 2½ horas de reacción, de igual forma se observa una leve tendencia a la desactivación por la formación de coque en la superficie del catalizador, a pesar de ello se presenta una estabilidad alta frente a la reacción de reformado. La formación de coque se analizó por medio de microscopía electrónica de transmisión.

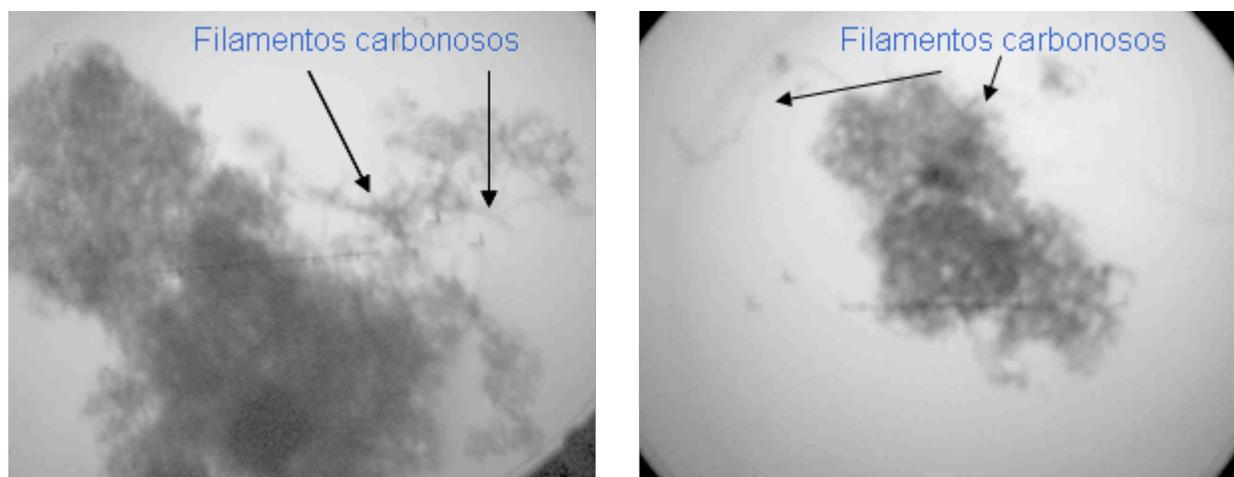


Figura 4.6 Micrografías de Ni/SiO₂ después de 24h de reacción.

En la figura 4.6 se observa la escasa formación de filamentos carbonosos así como la deposición de coque en el catalizador (Ni/SiO₂). Para la toma de las micrografías se realizó un paneo de las dos rejillas montadas, encontrando muy poca presencia de filamentos, estos resultados indican la alta resistencia a la formación de coque por parte del sistema tratado.

En la figura 4.7 el sistemas Ni/ZrO₂ no presentó formación de filamentos carbonosos atribuidos a la baja conversión, a diferencia se observó un alto grado de compactación por la acción de la temperatura.

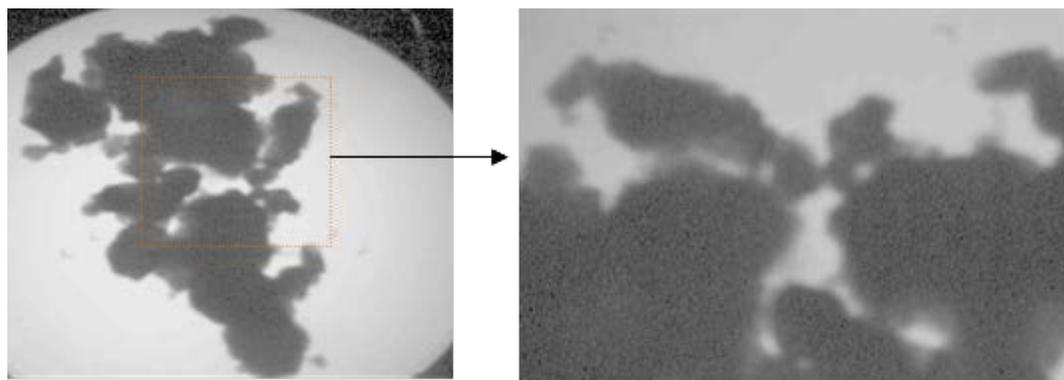


Figura 4.7 Micrografía de Ni/ZrO₂ después de 24h de reacción.

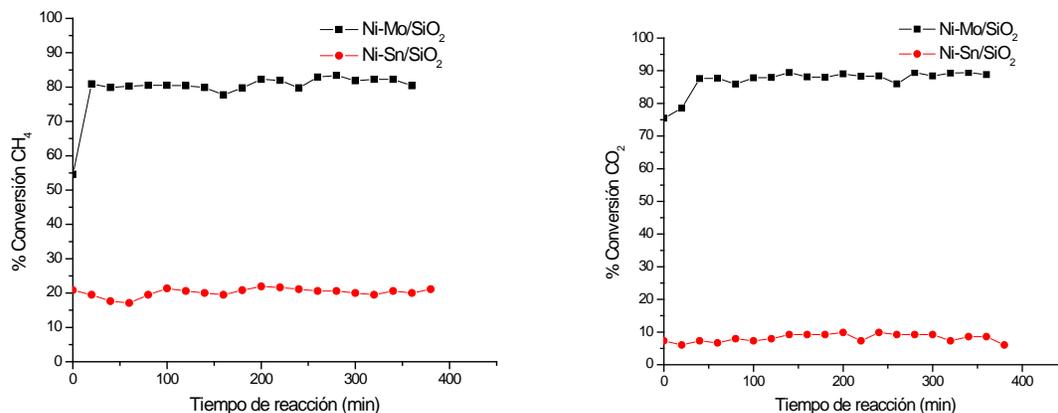
4.6.4 COMPORTAMIENTO DE LOS SISTEMAS BIMETÁLICOS

Los sistemas bimetálicos soportados en circonia no presentaron actividad para la reacción de reformado, esto se generó por una fuerte sinterización por parte tanto del soporte como de la fase metálica debido a la acción de la temperatura, produciendo una difusión superficial y creando un mayor número de agregados los cuales inactivan los sitios activos del catalizador. Estos agregados son partículas de mayor tamaño estrechamente unidas entre si, produciendo inactividad catalítica. El níquel en este soporte presentó el mismo comportamiento, la acción del nuevo metal agregado (Mo o Sn) promueve una baja dispersión en este sistema, al dopar este sólido metal-soporte generó un movimiento en la superficie, llevando a su desactivación. Caso contrario fue observado en los sistemas de sílice, los cuales tienen actividad a las dos temperaturas de reducción 700°C y 800°C.

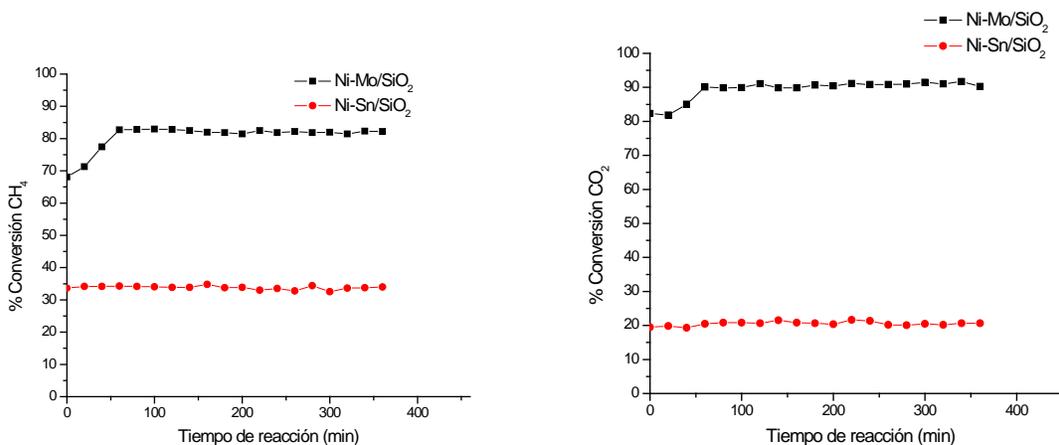
Al reducir el sólido a 800°C la conversión para los sistemas dopados con Mo y Sn es muy diferente (gráfico 4.20). El catalizador dopado con molibdeno presenta una conversión similar al sistema sin dopante, la diferencia radica en la estabilidad del sólido frente al aumento de temperatura de reducción. Se observó que a las dos temperaturas de reducción las conversiones son similares para CH₄ y CO₂, la adición de este nuevo metal generó mayor estabilidad térmica, para este caso el molibdeno permite una mejor dispersión de níquel en el soporte evitando la sinterización^[108-109]. Para el estaño el aumento en la temperatura de reducción disminuyó los porcentajes de conversión (tabla 4.7). Se observó de nuevo la fuerte influencia de la temperatura de reducción en el comportamiento del sólido frente a la reacción. A continuación se describe gráficamente este comportamiento.

Tabla 4.9 Selectividad de hidrógeno y monóxido de carbono para Ni-Mo/SiO₂ y Ni-Sn/SiO₂

CATALIZADOR	TEMPERATURA DE REDUCCIÓN (°C)	% SELECTIVIDAD H ₂	% SELECTIVIDAD CO	RELACIÓN H ₂ /CO
Ni-Mo/SiO ₂	700	46.6	78.08	0.6
	800	52.26	70.77	0.8
Ni-Sn/SiO ₂	700	19.32	16.31	1.1
	800	8.4	9.36	0.9



a) Reducción a 800°C



b) Reducción a 700°C

Gráfico 4.20 % Conversión CH₄ y CO₂ para Ni-Mo/SiO₂ y Ni-Sn/SiO₂, reducido a: a) 800°C y b) 700°C.

La presencia del molibdeno generó una mayor selectividad hacia los productos (tabla 4.9), tanto para hidrógeno como para monóxido de carbono en comparación al sistema sin dopante. Este nuevo metal impregnado promueve la reacción de reformado haciéndola más eficiente (gráfico 4.21). Además, se observó que el cambio de temperatura de reducción no afectó los porcentajes de selectividad, el leve aumento por parte del sistema reducido a 800°C se atribuye a la generación de nuevas especies reducidas por parte de los polimolibdatos, al encontrarse una variedad de estados de oxidación del Mo crean un entorno en el sistema catalítico permitiendo un mejor comportamiento frente a la reacción. La adición de estaño

generó una disminución drástica en la actividad catalítica (tabla 4.9), puesto que este metal promovió fuertes interacciones entre el níquel y el soporte, disminuyendo los sitios activos y haciéndolos difíciles de reducir, lo que se ve reflejado en bajos valores de selectividad.

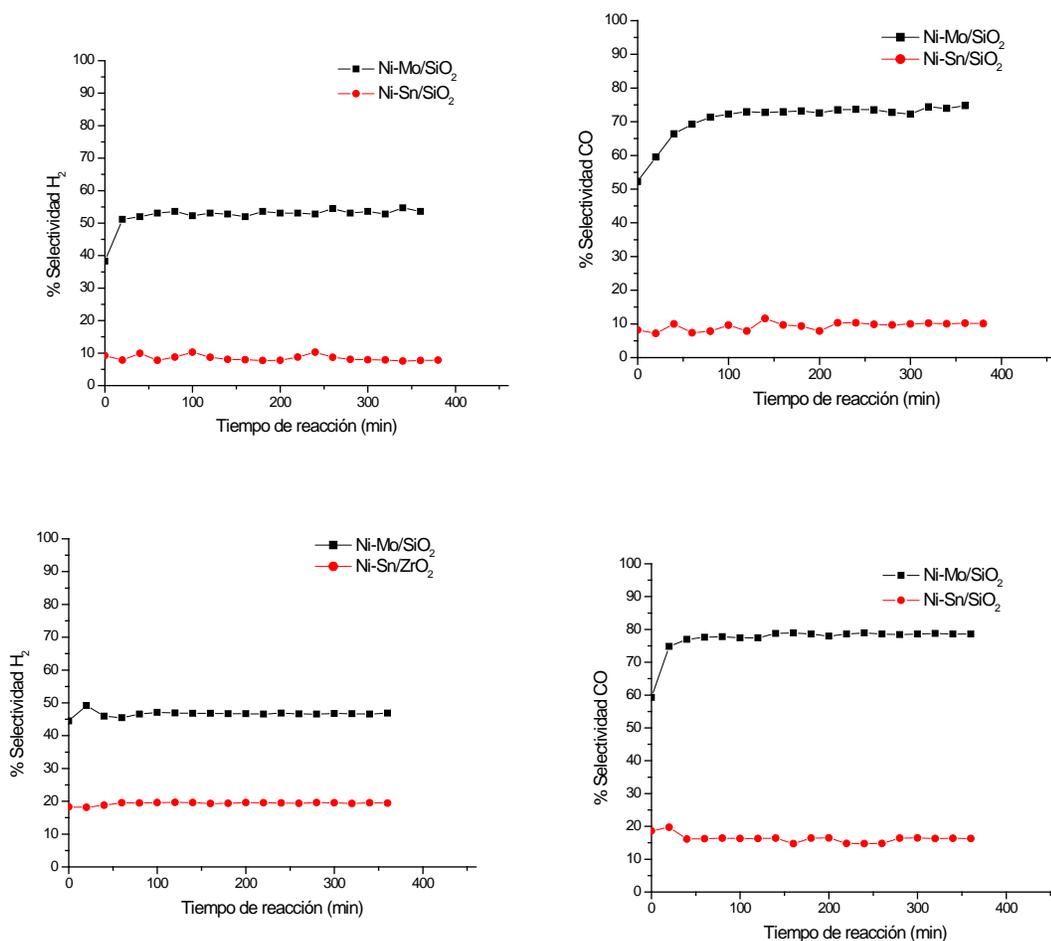


Gráfico 4.21 % Selectividad H₂ y CO para Ni-Mo/SiO₂ y Ni-Sn/SiO₂, reducido a: a) 800°C y b) 700°C.

4.6.4.1 RELACIÓN HIDRÓGENO Y MONOXIDO DE CARBONO (H₂/CO)

La relación para los sistemas en presencia de estaño presentó el siguiente comportamiento (tabla 4.9, gráfico 4.22): no es uniforme al inicio de la reacción y su estabilización se observó a partir de las 4 horas de reacción para las dos temperaturas de reducción. Este comportamiento se debe al tiempo de inducción de la reacción, el cual es el tiempo necesario para llegar a un equilibrio en la

producción y es afectado por el sólido, en este caso en particular la presencia del estaño altera el comportamiento catalítico. Por el contrario el molibdeno generó mayor estabilidad a partir de 2 horas de reacción (gráfico 4.22 b), la relación es <1 provocado nuevamente por la aparición de la reacción inversa de Shift, sin embargo el aumento en la temperatura de reducción (gráfico 4.22 a) desfavorece dicha relación como el comportamiento del sólido frente a la relación, esto es atribuido a cambios significativos en la estructura del catalizador.

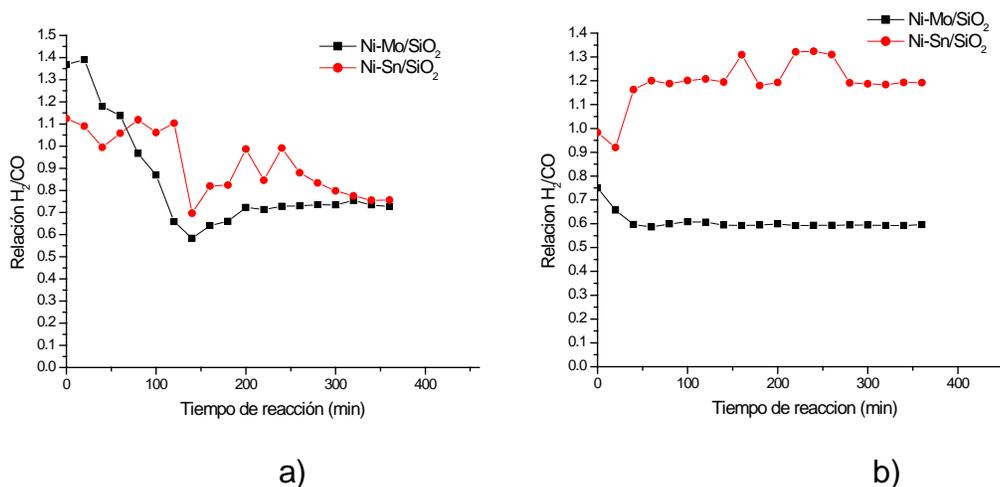


Gráfico 4.22 Relación H₂/CO para Ni-Mo/SiO₂ y Ni-Sn/SiO₂ reducidos a: a) 800°C b) 700°C

4.6.4.2 DESACTIVACIÓN DEL CATALIZADOR

Los diferentes sistemas dopados se probaron a 24 horas (1400 minutos) de reacción para observar su comportamiento con respecto al tiempo (gráfico 4.23), de esta forma se evaluó la estabilidad del sistema. En este caso los sistemas cargados con molibdeno y estaño presentaron una alta estabilidad con respecto al tiempo de reacción, a pesar de una leve tendencia a la disminución de la conversión, la selectividad se mantuvo constante representando poca desactivación por deposición de coque en la superficie, estos sistemas se comportaron de forma similar a los monometálicos.

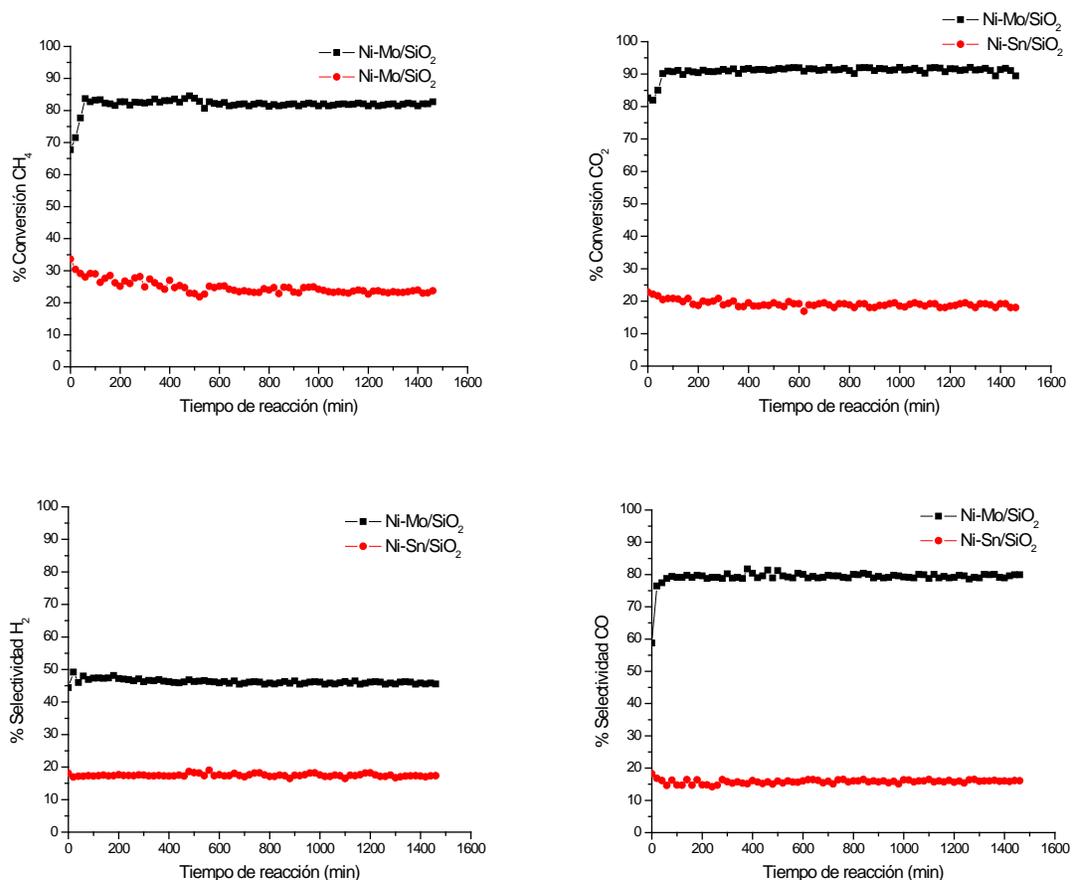


Gráfico 4.23 Conversión y selectividad para los sistemas Ni-Mo/SiO_2 y Ni-Sn/SiO_2 reducidos a 700°C , probados a 24h de reacción

La deposición de coque en la superficie se observó para el sistema dopado con Mo, en el Sn hay evidencia de estos filamentos a pesar que no se pudieron observar, este comportamiento está dado por los valores bajos de conversión por una baja actividad catalítica por parte de este sistema.

En las micrografías del molibdeno se pudo notar una alta distribución de filamentos en todo el sólido, para ello no fue necesario hacer una búsqueda exhaustiva de dichos filamentos en las rejillas porta muestras, a diferencia del sistema Ni/SiO_2 , a pesar de la abundancia en filamentos carbonosos el catalizador no presento desactivación.

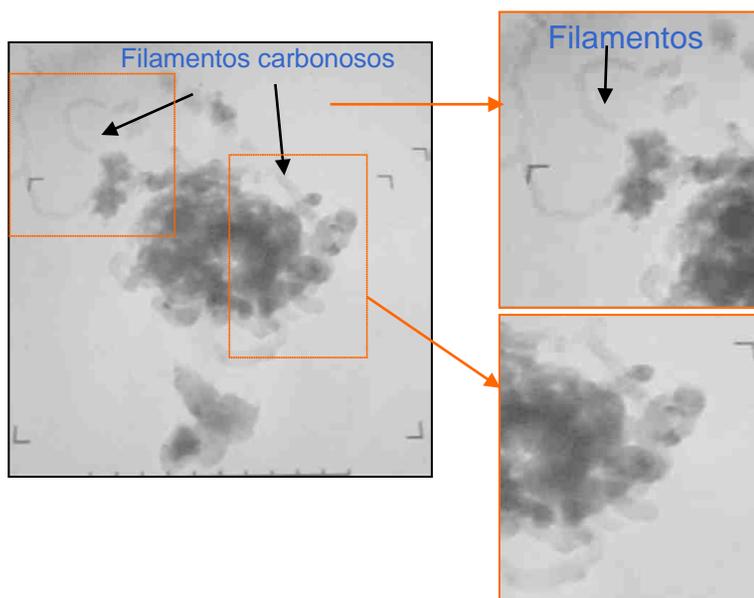


Figura 4.8 Micrografía de Ni-Mo/SiO₂ después de 24h de reacción.

En las figuras 4.8 y 4.9 se nota el crecimiento de los filamentos carbonosos, presentando diferentes diámetros lo que se evidencio por la diferencia de tamaños de los sitios activos, probando así la acción del molibdeno en la interfase metal-soporte cambiando su forma, el molibdeno está asociado al níquel en una nueva interfase, lo que generó la resistencia a la desactivación por parte de la coquización. En la figura 4.9 se observó como el crecimiento de los filamentos es direccionado hacia un nuevo sitio activo, de no ser así el filamento no crecería, este comportamiento produce la desactivación del catalizador a medida que transcurre el tiempo de reacción, una vez mas se observaron los diferentes diámetros de los filamentos; sin embargo, la desactivación del catalizador no se presentó a 24 horas de reacción.

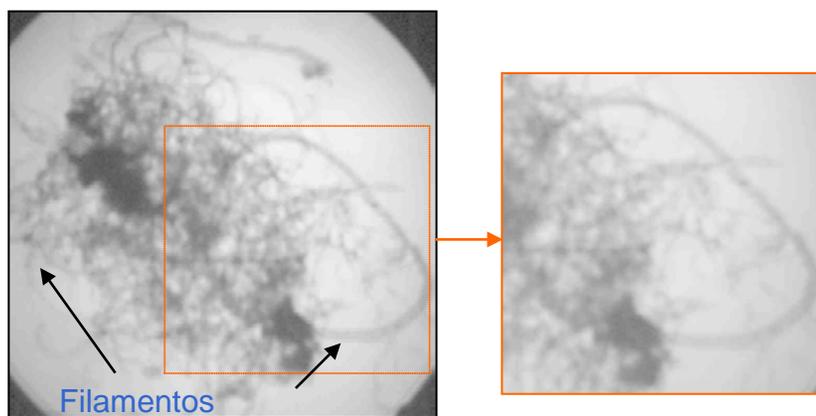


Figura 4.9 Micrografía de filamentos carbonosos para el sistema Ni-Mo/SiO₂ Después de 24h de reacción.

Esta formación de filamentos carbonosos se da por la descomposición del metano en la superficie del catalizador generando coque, el cual por la acción de la temperatura y los diferentes gases presentes (CO_2 , CO , H_2) en la reacción aumenta su tamaño. Al no verse afectada la conversión con respecto al tiempo, no se presenta bloqueo físico de los sitios activos. Se ha encontrado que a temperaturas superiores a 600°C el bloqueo de las partículas de níquel se da por pirólisis del metano, provocando un encapsulamiento y una posterior desactivación de las partículas de níquel del catalizador^[110].

Hay cinco tipos de forma de deposición de coque en catalizadores de níquel, las cuales son: carbón atómico adsorbido, filamentos o películas poliméricas amorfas, filamentos carbonosos (cabellos), carburos de níquel y filamentos de grafito, según las condiciones de reacción^[111] y las evidencias de microscopia electrónica, las formas predominantes son películas poliméricas y filamentos carbonosos.

En la figura 4.10 se observó la aparición de filamentos de un diámetro entre 30-40nm, muy cortos y de carácter amorfo, los cuales corresponden a películas poliméricas, que fueron generados por partículas de níquel de mayor tamaño^[112] o partículas Ni-Mo-O. Esta forma está dada por una actividad no tan alta en comparación con los filamentos delgados correspondientes a filamentos carbonosos^[113], los cuales crecen en lugares donde las partículas de níquel son de menor tamaño haciéndolas más activas, estos filamentos entre más delgados son más fácilmente oxidables, generando su gran longitud.

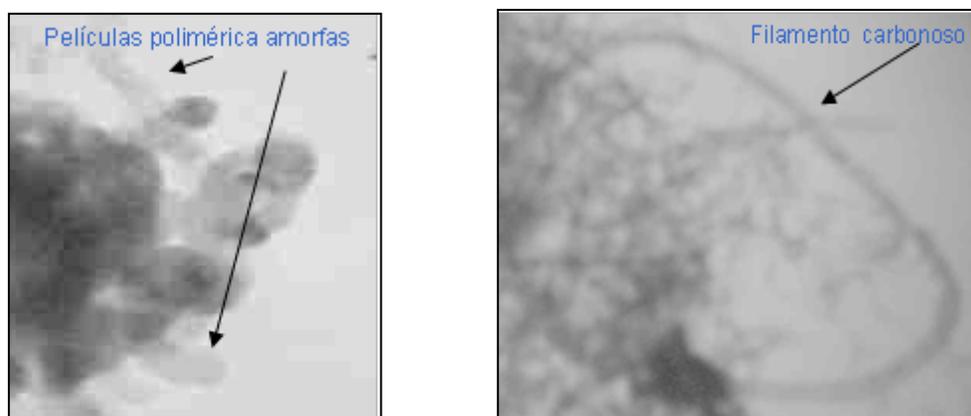


Figura 4.10 Formas de los filamentos carbonosos para el sistema Ni-Mo/ SiO_2 después de 24h de reacción.

Hay evidencia que los filamentos carbonosos tienden a capturar hidrógeno para poder crecer, además estos filamentos son de gran interés para el almacenamiento de dicho gas como celda de combustible. La captura de este hidrogeno se genera de la forma que se observa en la Figura 4.11^[114].

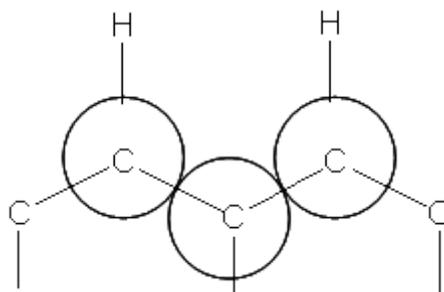


Figura 4.11 Átomos de hidrogeno satisfaciendo la estructura del filamento carbonoso

Se confirmó la existencia de estas películas poliméricas y los filamentos carbonosos por medio del análisis termogravimétrico de los sólidos después de reacción (gráfico 4.24).

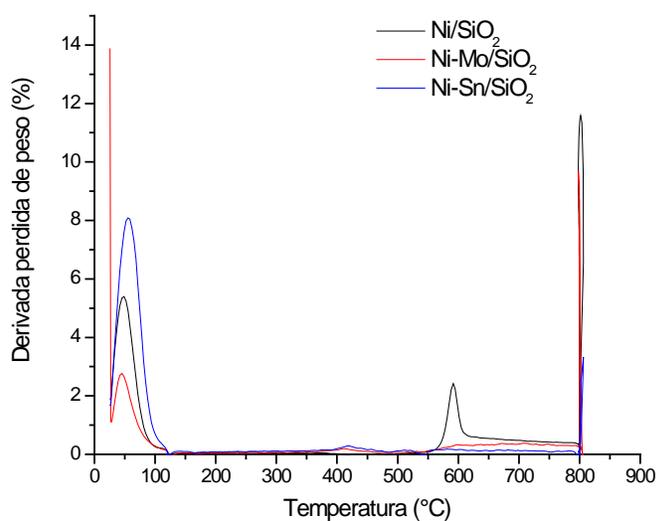
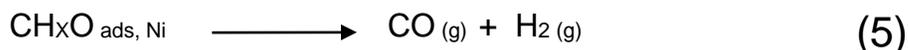
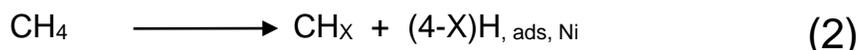
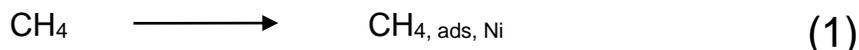


Gráfico 4.24 Análisis termogravimétrico de los sistemas Ni/SiO₂, Ni-Mo/SiO₂ y Ni-Sn/SiO₂ después de 24h de reacción

En el gráfico 4.24 se pudo observar una pérdida de peso en un intervalo de temperatura entre 50 - 120°C correspondiente al agua de hidratación, seguido de un pico entre 570 - 610°C correspondiente a la desorción de películas poliméricas^[115], lo cual se presentó para los sistemas Ni-Mo/SiO₂ y Ni/SiO₂ para este último en mayor proporción. Para el sistema con molibdeno la variación de pérdida de peso es apenas notoria, finalmente se observó un pico a 800°C correspondiente a la desorción de filamentos carbonosos para los tres sistemas probados.

4.7 MECANISMO PROPUESTO PARA LA REACCIÓN DE REFORMADO

Teniendo en cuenta los diferentes datos obtenidos se planteó un posible mecanismo para la reacción de reformado en seco. A continuación se presentan las reacciones involucradas.



(1) El metano es fisiadsorbido por el níquel interactuando con el carbón, esto promueve el debilitamiento del enlace C-H, dando paso a (2) un fenómeno difusional por parte del hidrógeno, generando un enlace metal-hidrógeno (en este punto se da liberación de H₂ y especies CH_x quimiadsorbidas las cuales son generadoras de la deposición de coque en la superficie del catalizador), (3) simultáneamente el dióxido de carbono ha sido adsorbido por otro sitio metálico provocando su disociación, el níquel interactúa con el carbón desestabilizando los dobles enlaces O=C=O, presentándose un fenómeno de retroalimentación, fortaleciendo el enlace Ni-C, lo cual favorece la liberación de CO así como la producción de un oxígeno de alta energía (O*), (4) las especies CH_x presentes en el metal interactúan con un oxígeno de alta energía (3), generando un grupo formiato adsorbido, (5) este compuesto es gasificado produciendo hidrógeno y monóxido de carbono. En el punto (4) si la gasificación de dicho compuesto no se realiza se presenta el bloqueo de los diferentes sitios activos por la formación de especies carbonosas.

5. CONCLUSIONES

Por medio de las diferentes técnicas de caracterización se puede concluir la influencia del soporte en la reacción de reformado, en este caso el óxido de circonio con estructura cristalina monoclinica presentó una menor actividad frente a la reacción, a diferencia de los sistemas amorfos de sílice los cuales presentaron altos porcentajes de conversión.

La influencia en la temperatura de calcinación y reducción para los catalizadores es un parámetro que debe tener en cuenta tanto para la elaboración del sólido como su activación, en este estudio se pudo concluir que la calcinación a 450°C y la reducción a 700°C es optima para un mejor desempeño del sólido frente a la reacción, debido a que a estas condiciones el grado de sinterización es menor y la dispersión de la fase metálica es mayor.

Los sistemas de cobalto soportado no presentaron actividad catalítica, esto se relacionó con una fuerte interacción del cobalto con el soporte, generado por largos periodos de calcinación y reducción a altas temperaturas. En el caso del níquel se observó un comportamiento optimo frente a la reacción, este óxido se soportó adecuadamente, generando en su mayoría NiO el cual es de fácil reducción, produciendo así los sitios activos para la reacción.

La adición de molibdeno al sistemas Ni/SiO₂ generó efectos positivos en la actividad catalítica, promoviendo altos porcentajes de conversión como de selectividad hacia los productos deseados. Además, se observó una resistencia a la desactivación por sinterización y deposición de coque, a pesar de la existencia de filamentos carbonoso en la superficie del catalizador.

El estaño generó una drástica disminución de la actividad catalítica representado en los bajos porcentajes de conversión, lo anterior se produjo por una fuerte interacción promovida por este metal con el soporte, evitando así su fácil reducción.

A pesar de no obtener relaciones $H_2/CO \approx 1$, por la aparición de la reacción de Shift, se puede concluir que, los sistemas catalíticos soportados en sílice tienen un comportamiento óptimo frente a la reacción de reformado.

-
- [80] K. Kusakebe, K-I. Sotawa, T. Eda, Y. Iwamoto, *Fuel. Process. Techn.* 86 (2004) 319-326
- [81] H-S. Roh, K-W. jun, W-S. Dong, *J. Mol. Catal.* 181 (2002) 137.
- [82] Z. Michael, C. Hu, R.D. Hunt, E. Payzant, C.R. Hubbard, *J. Am. Ceram. Soc.* 82 (1999) 2313-2320
- [83] Morales, A., Pérez, F., *Sociedad Mexicana de Ciencia de Superficies y de Vacío, Superficies y Vacío* 16(2) (2003) 16-18
- [84] T. Tsukata, H. Segawa, A. Yasumori, K. Okada, *J. Mater. Chem.* 9 (1990) 549.
- [85] G. Buelna, Y. S. Lin, *Micropor. Mesopor. Mater.* 30 (1990) 359.
- [86] R. Rinaldi, U. Schuchardt, *J. Catal* 227 (2004) 109-116.
- [87] R. López Cordero, A. López Agudo, *Appl. Catal. A: General* 202 (2000) 23-35.
- [88] R. López-Cordero, F.J. Gil Ilambías, A. López Agudo, *Appl. Catal.* 74 (1991) 125.
- [89] X. Carrier, J.F. Lambert, M. Che, *J. Am. Chem. Soc.* 119 (1997) 10137.
- [90] R. López Cordero, L. López guerra, J.L.G. Fierro, A. López Agudo, *J. Catal.* 132 (1991) 498.
- [91] A. Cotton, G. Wilkinson, *Advanced Inorganic Chemistry*, A Wiley-Interscience publication, Fourth Edition, 1980. P.760-769.
- [92] Bricco, J.L, Laine, J., *J. Catal* 139 (1993) 540.
- [93] Aksoylu, A. E.; Misirli, Z.; Onsan, I. Z.; *Appl. Catal., A* 168 (1998) 385.
- [94] Aksoylu, A. E.; Onsan, I. Z.; *Appl. Catal., A* 168 (1998) 399.
- [95] H. Morioka, Y. Shimisu, M. Sukenobu, K. Ito, E. Tanabe, T. Shishido, K. Takehira. *Appl Catal A: General* 215 (2001) 11-19.
- [96] L. V. Mattos, E. Rodino, D. E. Ressayco, F. E. Passo, F. B. Noronha, *Fuel Process. Technol.* 1677 (2003) 1-15.
- [97] K. Coulter, A. Sault, *J. Catal.* 154 (1995) 56

-
- [98] F. Schanke, S. Vada, E. Blekkan, E. Hilmen, M. Huff, A. Holmen, J. Catal. 156 (1995) 85.
- [99] M. Rosynek, C. Polasky, Appl. Catal 73 (1991) 97.
- [100] H. Y. Wang, E. Ruckenstein, Appl. Catal. A: General 209 (2001) 207-215.
- [101] J.R. Rostrup-Nielsen, J-H. Bak Hansen, J. Catal. 144 (1993) 38.
- [102] S. Wang, G. Q. Lu, Appl. Catal. 169 (1998) 271-280.
- [103] T. Yamaguchi, catal. Today 20 (1994) 199.
- [104] G. Centini, G. Cerrato, S.D. Agudelo, U. Finardi, E. Giamello, C. Monterra, S. Perathoner, Catal. Today 27 (1996) 256.
- [105] J. A. Montoya, E. Romero-Pascual, C. Gimón, P. del Angel, A. Monzón, Catal. Today 63 (2000) 71-85.
- [106] S. Wang, G.Q. (Max) Lu, Energy & Fuels 10 (1996) 896.
- [107] M.C.J. Bradford, M.A. Vannice, Catal. Rev-Sci. Eng. 41 (1) (1999) 1-42.
- [108] T. Xiao, T. Suhartanto, A. Cork, J. Sloan, M. Green, Appl. Catal. A: General 253 (2003) 225-235.
- [109] T. Borowiecki, W. Gac, A. Denis, Appl. Catal. A: General 270 (2004) 27-36.
- [110] J. R. Rostrup-Nielsen, Industrial relevance of coking Catal. Today (1997) 37.
- [111] B. S. Liu, C. T. Au, Appl. Catal. A : General 244 (2003) 18.
- [112] P. Wang, E. Tanabe, K. Ito, H. morioka, T. Shishido, K. Takehira, Appl. Catal. A: General 231 (2002) 35-44.
- [113] B. Kitiyanan, W. E. Alvarez, J. H. Harwell, D. E. Resasco, Chem, Phys. Lett. 317 (2000) 497.
- [114] E. Notan, M. Schabel, D. Lynch, J. catal. (1994) 79-58.
- [115] P. Chem, X. Wu, J. Lin, H. Li, K.L. Tan, Carbon 38 (2000) 139.