



# **Obtención de hidrógeno mediante reformado catalítico de nafta con vapor de agua**

Tesis doctoral:

Natalia Morlanés Sánchez

Director:

Francisco Vte. Melo Faus

Instituto de Tecnología Química  
Departamento de Química

*Quiero mostrar mi agradecimiento a todos aquellos que han hecho posible la realización de esta tesis doctoral. Al Prof. Avelino Corma por haberme dado la oportunidad de llevar a cabo mi formación en el Instituto de Tecnología Química. Al Dr. Francisco Vte. Melo por la confianza depositada en mí. Al personal de administración por los trámites realizados durante estos años. Muy especialmente, a la gente del taller porque sin ellos el desarrollo de este trabajo de investigación hubiese sido imposible. También al personal de caracterización por su importante labor. Y sobretodo a los compañeros del día a día, por su amistad, comprensión, apoyo y por todos los buenos momentos compartidos. Por último a mi familia por animarme siempre a continuar.*

*Y no menos importante al Ministerio de Ciencia y Tecnología por la concesión de una beca doctoral.*

*A todos... muchas gracias.*

---

índice  
general

---

**Agradecimientos**

**Resumen/Resum/Abstract**

**1.- INTRODUCCIÓN**

<b>1.1.- Antecedentes. Necesidades de fuentes de energía alternativas .....</b>	<b>1</b>
<b>1.2.- Producción de hidrógeno.....</b>	<b>4</b>
1.2.1.- Aspectos básicos.....	4
1.2.2.- Producción centralizada frente a producción distribuida.....	6
1.2.3.- Tecnologías de producción de hidrógeno.....	7
1.2.4.- Actividades de I+D.....	8
<b>1.3.- Las pilas de combustible como fuente de energía.....</b>	<b>10</b>
1.3.1.- Conceptos básicos.....	10
1.3.2.- Principio de funcionamiento de una celda de combustible.....	11
1.3.3.- Tipos de pilas de combustible.....	12
1.3.4.- Aplicaciones de las pilas de combustible.....	15
1.3.5.- Plantas basadas en pilas de combustible.....	17
1.3.6.- Actividades de I+D.....	18
<b>1.4.- Transición hacia una economía basada en el hidrógeno.....</b>	<b>20</b>
1.4.1.- Cambios necesarios.....	20
1.4.2.- Integración de las energías renovables con el hidrógeno como vector energético.....	21
<b>1.5.- Selección de la tecnología de producción de hidrógeno.....</b>	<b>23</b>

---

<b>1.6.- Reformado de hidrocarburos con vapor de agua.....</b>	<b>26</b>
1.6.1.- Aspectos termodinámicos del reformado.....	27
1.6.2.- Cinética del reformado de hidrocarburos con vapor de agua.....	33
1.6.3.- Mecanismo de reformado de hidrocarburos con vapor de agua.....	43
<b>1.7.- Catalizadores de reformado de hidrocarburos con vapor de agua.....</b>	<b>47</b>
1.7.1.- Tipos de catalizadores: fase activa, soporte, aditivos/promotores.....	48
1.7.2.- Formulación de catalizadores industriales.....	53
1.7.3.- Activación de catalizadores.....	57
1.7.4.- Fisicoquímica de los catalizadores de níquel.....	59
1.7.4.1.- Tamaño y forma de cristal metálico.....	59
1.7.4.2.- Forma de las partículas de catalizador.....	62
1.7.4.3.- Estructura porosa.....	62
1.7.5.- Catalizadores basados en níquel.....	63
1.7.6.- Catalizadores metálicos que no contienen níquel.....	73
<b>1.8.- Desactivación de catalizadores durante el proceso de reformado de hidrocarburos con vapor de agua.....</b>	<b>77</b>
1.8.1.- Formación de depósitos de carbono.....	78
1.8.1.1.- Termodinámica de la formación de depósitos de carbono .....	79
1.8.1.2.- Tipos de coque y rutas de formación de los mismos.....	84
1.8.1.3.- Cinética de la formación de depósitos de carbono .....	86
1.8.1.4.- Mecanismo de formación de coque.....	89
1.8.1.5.- Estrategias para minimizar la formación de coque .....	91
1.8.2.- Pérdida de la estructura del catalizador debido a la sinterización del soporte y/o del metal activo en las condiciones de reacción .....	95
1.8.3.- Envenenamiento de los catalizadores por la presencia de compuestos azufrados u otros, en la alimentación.....	98
<b>1.9.- Sólidos básicos heterogéneos.....</b>	<b>101</b>

---

1.9.1.- Zeolitas y aluminosilicatos mesoporosos.....	101
1.9.2.- Óxidos metálicos.....	102
1.9.3.- Hidróxidos dobles laminares con estructura de tipo hidrotalcita.....	104
1.9.3.1.- Métodos de síntesis.....	106
1.9.3.2.- Propiedades.....	107
1.9.3.3.- Tratamientos post-síntesis y aplicaciones.....	109
1.9.3.4.- Posibilidades de diseño que ofrecen estos materiales.....	112
<b>1.10.- Consideraciones a tener en cuenta a la hora de realizar el estudio del proceso de reformado de hidrocarburos con vapor de agua.....</b>	<b>113</b>

## **2.- OBJETO DE ESTUDIO DE INVESTIGACIÓN**

<b>2.1.- Objetivos.....</b>	<b>131</b>
<b>2.2.- Plan de trabajo.....</b>	<b>132</b>

## **3.- PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL**

<b>3.1.- Reactivos utilizados.....</b>	<b>133</b>
3.1.1.- Gases.....	133
3.1.2.- Líquidos.....	133
3.1.3.- Sólidos.....	133
<b>3.2.- Preparación de catalizadores.....</b>	<b>135</b>
3.2.1.- Catalizador comercial R67-7H.....	135
3.2.2.- Catalizadores preparados por impregnación.- Soportes.....	135
· <i>Zeolitas y aluminosilicatos mesoporosos</i>	
· <i>Óxidos metálicos</i>	
· <i>MgO de alta superficie</i>	

---

· $Al_2O_3$ de alta superficie	
· óxidos de cerio	
· $KF/Al_2O_3$	
3.2.3.- Catalizadores preparados por precipitación.- Hidróxidos dobles laminares (HDL) y óxidos mixtos derivados.....	137
3.2.3.1.- Método de síntesis por precipitación o “estándar”.....	137
· HDL-Mg/Al, HDL-Ni/Mg/Al	
· HDL-Ca/Al, HDL-Ni/Ca/Al	
· HDL-Li/Al, HDL-Ni/Li/Al	
3.2.3.2.- Método de síntesis sol-gel.....	139
3.2.3.3.- Estudio de la influencia de la composición de los HDLs	
Sustitución total o parcial de uno de los elementos del material Ni/Mg/Al por otro catión.....	140
· HDL- $M^{2+}/Mg/Al$ ; $M^{2+} = Pd^{2+}, Ru^{2+}, Cu^{2+}, Co^{2+}$	
· HDL-Ni/ $M^{2+}/Al$ ; $M^{2+} = Cu^{2+}, Co^{2+}, Zn^{2+}, Mn^{2+}$	
· HDL-Ni/Mg/ $M^{3+}$ ; $M^{3+} = Cr^{3+}, Fe^{3+}, La^{3+}, Ce^{3+}$	
· HDL-(Ni- $M^{2+})/Mg/Al$ ; $M^{2+} = Pd^{2+}, Ru^{2+}, Cu^{2+}, Co^{2+}$	
· HDL-Ni/(Mg- $M^{2+})/Al$ ; $M^{2+} = Cu^{2+}, Co^{2+}, Zn^{2+}, Mn^{2+}$	
· HDL-Ni/Mg/(Al- $M^{3+}$ ); $M^{3+} = Cr^{3+}, Fe^{3+}, La^{3+}, Ce^{3+}$	
3.2.3.4.- Variables estudiadas en la síntesis de materiales NiMgAl.....	141
· Contenido de níquel	
· Relación $R = Al^{3+}/(Ni^{2+} + Mg^{2+} + Al^{3+})$	
· Temperatura de calcinación	
· Temperatura de reducción	
· Método de incorporación del níquel	
3.2.3.5.- Otras variables de síntesis estudiadas.....	143
· Velocidad de adición de las disoluciones	
· Temperatura de envejecido del gel	
· Concentración de iones en las disoluciones	
· pH de la síntesis	
· anión interlaminar	
· disolvente utilizado, en el caso de las muestras impregnadas	
3.2.4.- Tratamientos post-síntesis.....	143
3.2.4.1.- Etapa de calcinación.....	144

3.2.4.2.- Etapa de activación.....	144
3.2.4.3.- Etapa de impregnación.....	145
· catalizadores monometálicos	
· catalizadores bimetálicos	
3.2.4.4.- Regeneración de la estructura HDL a partir de un óxido mixto.....	146
3.2.4.5.- Impregnación de óxidos mixtos obtenidos por descomposición térmica de HDLs.....	147
3.2.4.6.- Estudio de exfoliación del material tipo HDL.....	148
<b>3.3.- Caracterización de catalizadores.....</b>	<b>150</b>
3.3.1.- Análisis químico por espectrometría de absorción atómica.....	150
3.3.2.- Difracción de rayos X (XRD).....	150
3.3.3.- Análisis textural. Adsorción volumétrica de nitrógeno.....	152
3.3.4.- Reducción a temperatura programada (TPR).....	153
3.3.5.- Espectroscopía de reflectancia difusa en el rango del ultravioleta-visible (UV-vis).....	155
3.3.6.- Espectroscopía fotoelectrónica de rayos X (XPS).....	156
3.3.7.- Espectroscopía infrarroja (IR); IR de CO adsorbido.....	158
3.3.8.- Microscopía electrónica de barrido (SEM).....	159
3.3.9.- Análisis elemental.....	159
<b>3.4.- Descripción del sistema experimental de reacción.....</b>	<b>161</b>
3.4.1.- Características del reformador.....	161
3.4.2.- Dispositivo experimental.....	161
3.4.2.1.- Sistema de alimentación.....	162
3.4.2.2.- Vaporizador-precalentador.....	163
3.4.2.3.- Reactor catalítico.....	163
3.4.2.4.- Condensador de la fracción líquida sin reaccionar.....	165
3.4.2.5.- Sistema de análisis de los productos de reacción.....	167
<b>3.5.- Descripción de un experimento.....</b>	<b>170</b>

---



3.5.1.- Carga del reactor.....	170
3.5.2.- Activación del catalizador.....	171
3.5.3.- Ensayo catalítico.....	171
3.5.4.- Recogida de productos líquidos.....	172
3.5.5.- Análisis de los productos de reacción por cromatografía gaseosa.....	172
3.5.6.- Descarga y acondicionamiento del reactor.....	172
<b>3.6.- Diseño de experimentos.....</b>	<b>173</b>
3.6.1.- Condiciones de operación.....	173
3.6.2.- Ensayo en blanco.....	174
3.6.3.- Restricciones difusionales.....	174
3.6.3.1.- difusión externa.....	175
3.6.3.2.- difusión interna.....	176
3.6.3.3.- transferencia de calor.....	177
3.6.4.- Influencia de las condiciones de operación.....	178
3.6.5.- Ensayos de actividad catalítica (en condiciones diluidas).....	179
3.6.5.1.- ensayos isoterms.....	180
3.6.5.2.- ensayos a temperatura programada.....	180
3.6.6.- Ensayos de estabilidad (en condiciones cercanas a las reales).....	181
3.6.6.1.- resistencia a la formación de carbono.....	181
3.6.6.2.- resistencia al sinterizado.....	182
3.6.6.3.- resistencia a la oxidación.....	183
3.6.7.- Ensayos con distinta cargas.....	183
3.6.7.1.- gas natural (CH <sub>4</sub> ).....	184
3.6.7.2.- nafta (C <sub>6.7</sub> H <sub>15.3</sub> ).....	184
3.6.7.3.- diesel (C <sub>14</sub> H <sub>28</sub> ).....	184
3.6.7.4.- aceite de girasol (C <sub>57</sub> H <sub>99</sub> O <sub>6</sub> ).....	184
<b>3.7.- Presentación de resultados.....</b>	<b>185</b>
3.7.1.- Cuantificación de los productos de reacción.....	185
3.7.2.- Balance de materia.....	186

---

3.7.3.- Comportamiento catalítico.....	189
3.7.3.1.- Conversión de hidrocarburo.....	189
3.7.3.2.- Velocidad de conversión.....	190
3.7.3.3.- Actividad intrínseca.....	190
3.7.3.4.- Rendimiento.....	190
3.7.3.5.- Selectividad.....	191
3.7.3.6.- Aproximación al equilibrio.....	192

## **4.- RESULTADOS Y DISCUSIÓN**

<b>4.1.- Puesta en marcha del dispositivo experimental.....</b>	<b>193</b>
4.1.1.- Ensayo en blanco.....	193
4.1.2.- Restricciones difusionales.....	195
4.1.3.- Estabilidad térmica.....	196
<b>4.2.- Influencia de las condiciones de operación.....</b>	<b>193</b>
4.2.1.- Tiempo de contacto catalizador/hidrocarburo.....	193
4.2.2.- Temperatura de reacción.....	197
4.2.3.- Relación agua/carbono en la mezcla reactante.....	200
4.2.4.- Presión total del sistema.....	203
4.2.5.- Eficacia termodinámica del proceso de reformado catalítico de hidrocarburos con vapor de agua.....	205
4.2.5.1.- Cálculo de la eficacia termodinámica.....	205
4.2.5.2.- Variación de la eficacia termodinámica con la temperatura de reacción.....	208
4.2.5.3.- Variación de la eficacia termodinámica con la relación agua/carbono.....	209
4.2.6.- Discusión de los resultados.....	210
<b>4.3.- Estudio de distintos tipos de materiales.....</b>	<b>193</b>

---

4.3.1.- Materiales comerciales.....	193
4.3.2.- Materiales convencionales.....	197
4.3.3.- Materiales preparados con área específica elevada.....	201
4.3.4.- Materiales de naturaleza zeolítica y otros aluminosilicatos mesoporosos.....	206
4.3.5.- Discusión de los resultados.....	210
<b>4.4.- Estudio de óxidos mixtos obtenidos a partir de un precursor de tipo HDL de composición NiMgAl. Influencia de las variables de síntesis.....</b>	<b>193</b>
4.4.1.- Contenido de níquel.....	195
4.4.2.- Relación Al/Mg.....	205
4.4.3.- Temperatura de calcinación.....	215
4.4.4.- Temperatura de reducción.....	224
4.4.5.- Método de incorporación del níquel.....	230
4.4.6.- Otras variables modificadas durante la síntesis de HDL.....	239
- <i>Velocidad de adición de las disoluciones</i>	
- <i>Temperatura de envejecido del gel</i>	
- <i>Concentración de iones en las disoluciones</i>	
- <i>pH de la síntesis</i>	
- <i>anión interlaminar</i>	
4.4.7.- Otros métodos de preparación.....	247
4.4.8.- Estudio de exfoliación del material tipo HDL.....	251
4.4.9.- Discusión de los resultados.....	255
<b>4.5.- Influencia de la composición del HDL y efecto de la presencia de otros elementos .....</b>	<b>260</b>
4.5.1.- Elementos introducidos por precipitación.....	261
4.5.1.1.- Sustitución total de níquel, materiales del tipo HDL-M <sup>2+</sup> /Mg/Al.....	261
4.5.1.2.- Sustitución total de magnesio, materiales del tipo	

---

HDL-Ni/M <sup>2+</sup> /Al.....	265
4.5.1.3.- Sustitución total de aluminio, materiales del tipo	
HDL-Ni/Mg/M <sup>3+</sup> .....	270
4.5.1.4.- Sustitución parcial de níquel, materiales del tipo	
HDL-(Ni-M <sup>2+</sup> )/Mg/Al.....	274
4.5.1.5.- Sustitución parcial de magnesio, materiales del tipo	
HDL-Ni/(Mg-M <sup>2+</sup> )/Al.....	279
4.5.1.6.- Sustitución parcial de aluminio, materiales del tipo	
HDL-Ni/Mg/(Al-M <sup>3+</sup> ).....	285
4.5.1.7.- Discusión de los resultados.....	291
4.5.2.- Elementos introducidos por rehidratación.....	293
4.5.2.1.- Preparación de los materiales.....	295
4.5.2.2.- Caracterización de los materiales preparados.....	295
4.5.2.3.- Comportamiento catalítico.....	297
4.5.2.4.- Discusión de los resultados.....	299
4.5.3.- Elementos introducidos por impregnación.....	300
4.5.3.1.- Influencia del disolvente utilizado para la impregnación.....	301
4.5.3.2.- Elementos impregnados.....	307
4.5.3.2.1.- Sobre un soporte NiMgAl.....	310
4.5.3.2.2.- Sobre un soporte MgAl.....	312
4.5.3.3.- Discusión de los resultados.....	xxx
4.5.4.- Influencia del modo de introducción de algunos elementos.....	316
4.5.4.1.- Efecto promotor del cerio.....	316
4.5.4.2.- Efecto promotor del cobalto.....	317
4.5.4.3.- Discusión de los resultados.....	319
4.5.5.- Optimización y diseño de un óxido mixto obtenido a partir de un precursor de tipo HDL para su aplicación como catalizador en un proceso	

---

de reformado de hidrocarburos con vapor de agua.....	xxx
<b>4.6.- Estudio de la desactivación de los catalizadores.....</b>	<b>320</b>
4.6.1.- Resistencia a la formación de carbono.....	320
4.6.2.- Resistencia al sinterizado.....	323
4.6.3.- Resistencia a la oxidación.....	326
4.6.4.- Discusión de los resultados.....	330
<b>4.7.- Estudio cinético del proceso de reformado de hidrocarburos con vapor de agua.....</b>	<b>337</b>
4.7.1.- Selección de posibles ecuaciones cinéticas.....	337
4.7.2.- Resultados experimentales de actividad catalítica.....	337
4.7.3.- Estudio cinético a partir de la velocidad inicial de reacción.....	337
4.7.4.- Correlación de los resultados experimentales mediante integración de distintas ecuaciones cinéticas.....	342
4.7.5.- Discusión de los resultados.....	347
<b>4.8.- Mecanismo del proceso de reformado de nafta con vapor de agua. Naturaleza y accesibilidad de los centros activos.....</b>	<b>349</b>
4.8.1.- Materiales seleccionados.....	339
4.8.2.- Espectroscopía infrarroja combinada con la adsorción/desorción de CO.....	363
4.8.3.- Implicación de las características estructurales del catalizador en el mecanismo del proceso.....	349
<b>4.9.- Influencia de la alimentación.....</b>	<b>333</b>
4.9.1.- Actividad catalítica.....	334
4.9.2.- Eficacia termodinámica en función de la alimentación.....	xxx
4.9.3.- Discusión de los resultados.....	336

---

## **5.- CONCLUSIONES**

### **BIBLIOGRAFÍA**

## **6.- ANEXOS**

Índice de figuras

Índice de tablas

Índice de esquemas

Lista de ecuaciones

Lista de acrónimos y abreviaturas

Apéndice A.- Comparación de los resultados obtenidos en ensayos isoterms con los obtenidos en ensayos a temperatura programada

Apéndice B.- Comparación de la resistencia a la formación de carbono estudiada mediante diferentes tipos de ensayos

Apéndice C.- Comportamiento catalítico de un material en condiciones isotermas y a temperatura programada

Apéndice D.- Resultados experimentales de actividad catalítica utilizados para el estudio cinético

Apéndice E.- Programa de optimización en Turbo Basic

Apéndice F.- Ajuste de los resultados experimentales con los modelos cinéticos estudiados

---

# Capítulo 1

## INTRODUCCIÓN

---

## 1.1.- Antecedentes. Necesidades de fuentes de energía alternativas

Como consecuencia del cambio climático que tiene lugar en el planeta y como se deduce de numerosos estudios científicos, se ha puesto en evidencia que el calentamiento global va a aumentar progresivamente dentro del próximo siglo (figura 1.1.1) [1]. Por ello, se ha aconsejado a la comunidad mundial considerar la atenuación de este efecto reduciendo las emisiones a la atmósfera de gases que provocan el efecto invernadero (figura 1.1.2), en particular  $\text{CO}_2$ . El problema de la contaminación medioambiental está ocasionado, principalmente, por la emisión de diversos gases procedentes de combustión tales como  $\text{CO}_x$ ,  $\text{NO}_x$  y  $\text{SO}_x$ , que además del efecto invernadero, dan lugar a los problemas de la lluvia ácida y de la disminución de la capa de ozono en la atmósfera [2].

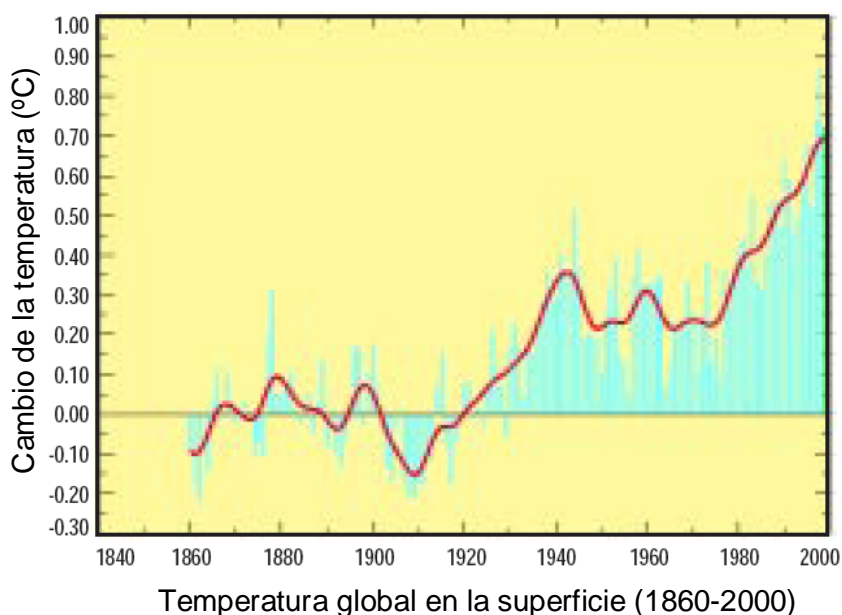


Figura 1.1.1.- Aumento en la temperatura de la superficie terrestre [1].

El enorme impacto que ocasiona el uso de los combustibles fósiles como fuente de energía sobre el planeta, unido al incremento del coste del petróleo y la dependencia energética del mismo, son factores que aceleran el interés en modificar y diversificar las



fuentes de energía [4]. Esta alarma ha empujado a los gobiernos de los países industrializados a revisar sus políticas energéticas y sus estrategias con el doble propósito de mejorar la seguridad en el suministro y reducir las emisiones de los gases responsables del efecto invernadero. Por tanto, ya sea desde un punto de vista económico como desde un punto de vista político, la estrategia, a medio y largo plazo, de diversificación y acomodación a los nuevos requerimientos sociales, empuja a la profundización y desarrollo de nuevas fuentes de energía [5-7].

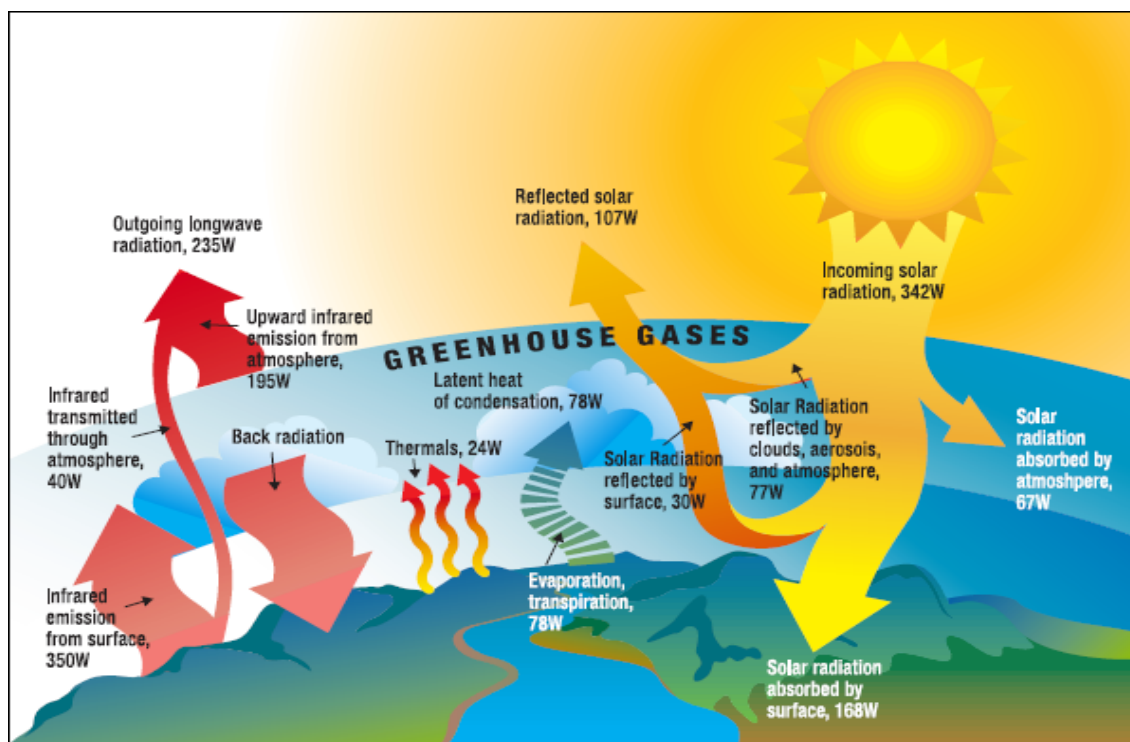


Figura 1.1.2- Efecto de los gases responsables del efecto invernadero [2].

En el estudio de los problemas derivados del uso del petróleo como fuente de energía, y también como fuente de contaminación, muchos grupos científicos están investigando los medios para mejorar la producción de energía con un nivel mínimo de efluentes tóxicos [8]. En los últimos años, han aparecido un gran número de publicaciones que se ocupa de las diversas opciones existentes como fuentes de energía más limpias, sus ventajas, desventajas y aspectos económicos. Entre las distintas alternativas propuestas existe un nexo común: a largo plazo, el hidrógeno parece ser el combustible más conveniente ya que tiene la ventaja de que su combustión es limpia, permitiendo la generación de cualquier fuente imaginable de energía y con posibilidad también de almacenamiento [9]. El hidrógeno es un portador de energía limpio. Durante

su combustión los únicos productos son calor y agua. Cuando se utiliza como combustible en las pilas de combustible, permite alcanzar eficiencias energéticas más elevadas que las obtenidas con motores de combustión interna. Las pilas de combustible son dispositivos electroquímicos que presentan la propiedad de transformar la energía de una reacción química en energía eléctrica de forma eficiente, limpia y además pueden ser flexibles en el tipo de combustible requerido, y se pueden utilizar tanto en unidades portátiles como estacionarias [10].

El hidrógeno y las pilas de combustible tienen la posibilidad de revolucionar el modo en el que producimos y usamos la energía [11]. En este sentido, la investigación y el desarrollo de las tecnologías de producción de hidrógeno, de las pilas de combustible, de las infraestructuras necesarias para su uso y la educación del público para su aceptación, juegan un papel muy importante para alcanzar una economía basada en el hidrógeno, es decir, en el uso del hidrógeno como portador de energía y de las pilas de combustible como dispositivos de transformación de energía. El hidrógeno y las pilas de combustible son una opción que ofrece una alternativa limpia y eficiente para cubrir las necesidades energéticas de la sociedad actual [12].

El hidrógeno es una materia prima muy importante para la industria química (producción de amoníaco y metanol), la industria petroquímica (procesos de hidrogenación, hidrosulfuración, hidrocrackeo catalítico, etc.) y además es un portador de energía muy valorado para su aplicación en las pilas de combustible, representando esta última aplicación un mercado emergente que resulta en un aumento creciente de la demanda de hidrógeno [13].

La producción de hidrógeno ha sido un asunto de gran importancia en las últimas décadas, pero recientemente ha aumentado el interés en los procesos de producción del mismo motivado por los espectaculares avances obtenidos en la tecnología relacionada con las pilas de combustible [14].

## 1.2.- Producción de hidrógeno

La producción de hidrógeno ha sido un asunto de gran importancia en las últimas décadas, pero recientemente ha aumentado el interés en los procesos de producción del mismo motivado por los avances espectaculares obtenidos en la tecnología relacionada con las pilas de combustible. En este apartado se revisa el estado del arte de las tecnologías de producción de hidrógeno.

### 1.2.1.- Aspectos básicos

El hidrógeno, de símbolo químico H, es el elemento más simple en la tierra. Un átomo de hidrógeno tiene solamente un protón y un electrón. El hidrógeno gas es una molécula diatómica - cada molécula tiene dos átomos del hidrógeno (es por eso que el hidrógeno puro se expresa comúnmente como "H<sub>2</sub>"). Aunque es abundante en la tierra como elemento, el hidrógeno se combina fácilmente con otros elementos, principalmente carbono y/u oxígeno, y se encuentra casi siempre como parte de alguna otra sustancia, tal como el agua, los hidrocarburos, o los alcoholes. También se encuentra en la biomasa, que incluye todas las plantas y animales. El hidrógeno es un portador de energía limpio. Así, como se ha indicado anteriormente, el hidrógeno ofrece un combustible no contaminante y eficiente para cubrir las demandas energéticas crecientes actuales. Estas propiedades del hidrógeno como portador de energía y combustible no contaminante hacen de él un elemento prometedor para mantener la seguridad del sistema energético desarrollado en la actualidad [15].

- El hidrógeno es un portador de energía, no una fuente de energía. El hidrógeno puede almacenar y dispensar energía útil, pero no existe típicamente por sí mismo en naturaleza sino que se obtiene a partir de los compuestos que lo contienen (agua, hidrocarburos, alcoholes o biomasa).

- El hidrógeno se puede producir usando diversos recursos energéticos, incluyendo energía nuclear, gas natural y carbón, también otras energías renovables como la solar, eólica, hidroeléctrica, o geotérmica.
- El hidrógeno se puede producir a partir de diferentes tecnologías: procesos térmicos o catalíticas (reformado de gas natural o de otros hidrocarburos, procesado de materias renovables como bio-aceites, gasificación de biomasa o de carbón), procesos electrolíticos (electrolisis del agua), y fotolíticos (a partir del agua usando la luz solar mediante materiales biológicos y electroquímicos).
- Para asegurar la producción de una energía limpia, lo más interesante sería desarrollar tecnologías de producción de hidrógeno a partir de materias primas renovables (ej: biomasa) mediante procesos que den lugar a emisiones de gases responsables del efecto invernadero netas cercanas a cero y que utilicen fuentes de energía renovable (solar, eólica, hidroeléctrica o geotérmica). Para cubrir nuestras necesidades energéticas totales, el rendimiento energético del proceso es otro aspecto muy importante.
- El hidrógeno puede producirse en instalaciones grandes (producción centralizada, localizada a 80-500 Km del punto de uso), medianas (producción semi-centralizada, localizada a 40-160 Km del punto de uso) y pequeñas (producción distribuida, situada cerca o en el punto de uso).
- Para que el hidrógeno pueda introducirse en el mercado actual, debe ser competitivo en coste con las alternativas disponibles. En el mercado de transporte, por ejemplo vehículos ligeros, esto significa que los vehículos basados en pila de combustible de hidrógeno deben tener el mismo coste para el consumidor que un vehículo convencional con motor híbrido o de combustión interna.
- Actualmente están en periodo de investigación y desarrollo una gran variedad de tecnologías de producción de hidrógeno. Algunas están más desarrolladas que otras y pueden ser competitivas en coste para el período de transición (que comienza en el año 2015), mientras que otras se consideran tecnologías a largo plazo (pudiendo ser competitivas en coste a partir del año 2030).

## **1.2.2.- Producción centralizada frente a producción distribuida**

La producción de hidrógeno centralizada, semi-centralizada o distribuida, juega un papel importante en la evolución a largo plazo del uso de hidrógeno como portador de energía. Los diversos recursos y procesos utilizados en la producción de hidrógeno pueden ser convenientes a una o más de estas escalas de producción. Hay que analizar todas las posibilidades de producción y distribución de hidrógeno, todas las ventajas e inconvenientes que presentan para la etapa de transición hacia una economía basada en el hidrógeno. Por ejemplo, existen instalaciones de producción de hidrógeno a gran escala en o cerca de las refinerías de petróleo, ya que el hidrógeno se utiliza en el procesamiento del petróleo, se podría usar una fracción de ese hidrógeno producido durante la etapa de transición [16].

### ***Producción distribuida***

El hidrógeno se puede producir en unidades pequeñas en el punto donde es necesario, por ejemplo en una estación para repostar combustible de vehículos, de una manera conocida como "producción distribuida". La producción distribuida puede ser el acercamiento más viable para introducir el hidrógeno a corto plazo, en parte debido a que la demanda inicial de hidrógeno será baja. Dos tecnologías de producción distribuida de hidrógeno que pueden ofrecer ventajas para el desarrollo y la comercialización durante la etapa de transición hacia una economía basada en este combustible son 1) reformando de gas natural o de combustibles líquidos, incluyendo líquidos renovables, tales como bio-etanol y bio-aceite, y 2) electrólisis del agua a escala reducida [17].

### ***Producción centralizada***

Las instalaciones grandes de producción de hidrógeno centralizada (750.000 Kg/día) que se aprovechan de la economía de escala van a ser necesarias a largo plazo para responder a la gran demanda prevista de hidrógeno. Comparada con la producción

distribuida, la producción centralizada requerirá mayor inversión de capital así como una infraestructura substancial de transporte y distribución de hidrógeno [18].

### ***Producción semi-centralizada***

Las instalaciones de tamaño intermedio de producción de hidrógeno del (5.000 - 50.000 Kg/día) situadas a proximidad cercana (40-160 Km) del punto de uso pueden desempeñar un papel importante en la transición a una economía basada en el hidrógeno y en el uso a largo plazo del hidrógeno como portador de energía. Estas instalaciones no sólo pueden beneficiarse de la economía de escala sino que también pueden reducir los costes del transporte de hidrógeno y de la infraestructura.

### **1.2.3.- Tecnologías de producción de hidrógeno**

El desarrollo de procesos de producción de hidrógeno limpios, sostenibles y competitivos en coste, son clave para una economía futura y viable basada en el hidrógeno como portador de energía. Las tecnologías de producción de hidrógeno se clasifican en tres categorías generales [19]:

- Procesos térmicos
- Procesos electrolíticos
- Procesos fotolíticos

#### ***Procesos térmicos***

Algunos procesos térmicos utilizan la energía de diferentes recursos, tales como gas natural, carbón, o biomasa, para obtener hidrógeno, que es parte de su estructura molecular. En otros procesos, el calor, conjuntamente con ciclos químicos cerrados, produce el hidrógeno a partir de materias de partida tales como el agua, éstos se conocen como procesos "termoquímicos".

- Reformado de gas natural
- Gasificación de carbón

- Gasificación de biomasa
- Reformado de combustibles líquidos renovables
- Termólisis del agua a alta temperatura

### ***Procesos electrolíticos***

Los procesos electrolíticos utilizan electricidad para romper la molécula de agua en hidrógeno y oxígeno, un proceso que ocurre en un electrolizador. El hidrógeno producido vía electrólisis puede dar lugar a emisiones de gases responsables del efecto invernadero cercanas a cero, dependiendo de la fuente de electricidad usada. Para evaluar las ventajas de la producción de hidrógeno vía electrólisis se debe considerar la fuente de electricidad requerida, incluyendo su coste y eficacia, así como las emisiones que resultan de la generación de esa electricidad. Los dos procesos de electrólisis de mayor interés para la producción a gran escala de hidrógeno, que dan lugar a emisiones de gases responsables del efecto invernadero cercanas a cero, son electrólisis usando fuentes renovables de electricidad y electrólisis de alta temperatura.

### ***Procesos fotolíticos***

Los procesos fotolíticos utilizan energía de baja intensidad para romper la molécula de agua en hidrógeno y oxígeno. Actualmente están en las primeras etapas de investigación, pero estos procesos ofrecen ventajas a largo plazo para la producción sostenible de hidrógeno con bajo impacto sobre el medio ambiente.

- Fotólisis electroquímica del agua
- Fotólisis biológica del agua

## **1.2.4.-Actividades I+D**

A largo plazo, un sistema de energía basado en hidrógeno tendría que utilizar fuentes de energía primaria renovables para alcanzar las metas como sistema de energía sostenible. Alcanzar esta situación requerirá un coste significativo y además, mejoras de funcionamiento de las tecnologías de producción, conversión, almacenamiento,

transporte, distribución y uso final. La transición a una "economía completamente desarrollada basada en hidrógeno" necesitará muchos cambios estructurales, que se deberán ir introduciendo a lo largo de varias décadas [20]. En la figura 1.2.1 podemos ver una previsión de la transición del sistema de energía.

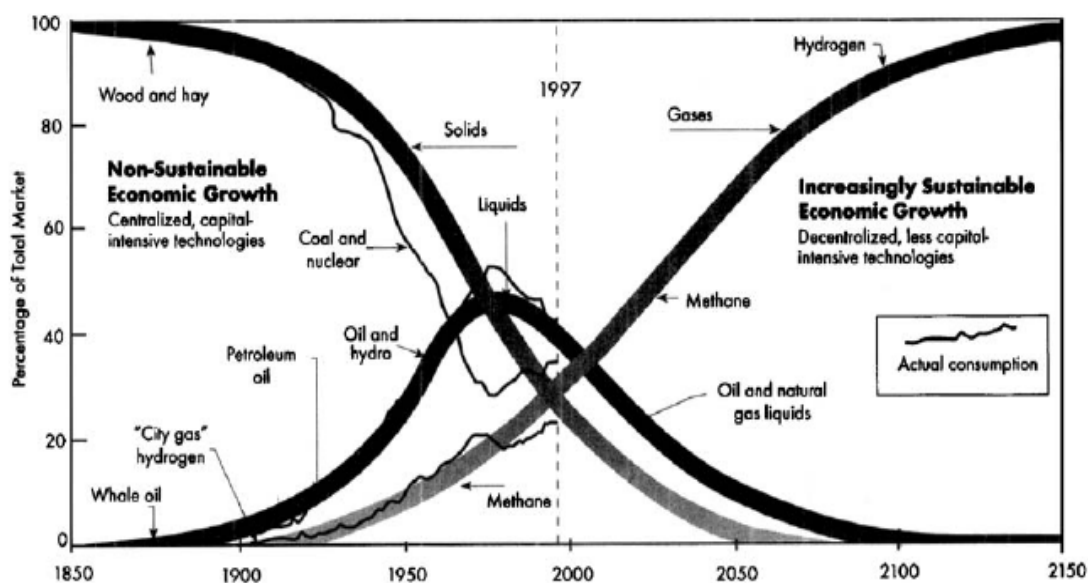


Figura 1.2.1.- Transición gradual del sistema global de energía [20].

Una ventaja importante del uso del hidrógeno como portador de energía es que se puede producir a partir de una gran variedad de recursos. Actualmente los esfuerzos de investigación se centran en el desarrollo de tecnologías de producción de hidrógeno que den lugar a emisiones de gases responsables del efecto invernadero igual a cero o cercanas a cero. Para resolver las necesidades iniciales de una capacidad de producción menor con la mínima inversión de capital, la investigación a corto plazo se centra en la producción distribuida a partir del reformado de gas natural o de combustibles líquidos renovables y la electrólisis del agua a pequeña escala. Otras formas de producción, tales como tecnologías termoquímicas y fotolíticas, por ejemplo, requieren investigación y desarrollo a más largo plazo [21].



## 1.3.- Las Pilas de combustible como fuente de energía

Es innegable que las pilas de combustible constituyen unas de las fuentes de energía limpia y renovable que más futuro tienen dentro del panorama actual. Su seguridad, fiabilidad, limpieza, eficiencia y, a medio plazo, un precio competitivo, hacen de ellas una alternativa a considerar en los proyectos de investigación y desarrollo orientados a las energías renovables [22, 23].

Sin embargo, las pilas de combustible no son un invento nuevo; de hecho, su principio fue descubierto por el juez Sir William Grove en 1839, aunque su verdadero desarrollo tecnológico tuvo lugar gracias a F.T. Bacon, en 1952 con la construcción de una planta de 5 kW. No obstante, fue a finales de los años 70, con la crisis del petróleo, cuando realmente se impulsó de manera decisiva la investigación y desarrollo de esta nueva tecnología [24].

### 1.3.1.- Conceptos básicos

Las pilas o celdas de combustible son unos dispositivos electroquímicos que convierten la energía química directamente en energía eléctrica. Su diferencia fundamental con las baterías, es que éstas son acumuladores de energía, dependiendo la máxima energía de la cantidad de reactivos químicos almacenados en ellas y dejan de producir energía cuando se consumen dichos reactivos. Las pilas de combustible son, por el contrario, dispositivos que tienen teóricamente la capacidad de producir energía eléctrica continuamente, mientras se suministre combustible y oxidante a los electrodos. Sólo la degradación o un mal funcionamiento de los componentes, limitan la vida de operación práctica de las pilas de combustible [25-28].

El principio de funcionamiento en el que se basan las pilas de combustible es el inverso al de la reacción electrolítica; oxígeno e hidrógeno se combinan para formar agua con producción de energía eléctrica y desprendimiento de calor. Se trata, por tanto, de una reacción limpia, en la que el único producto es vapor de agua que puede ser liberado a la atmósfera sin ningún peligro para el medio ambiente.

Además del hidrógeno puro, pueden emplearse como combustibles otros compuestos tales como gasolina, gases licuados de petróleo, metanol, etanol, etc., que precisarían de un tratamiento adecuado (reformado, purificación) para adaptarlos a los diferentes tipos de pilas de combustible.

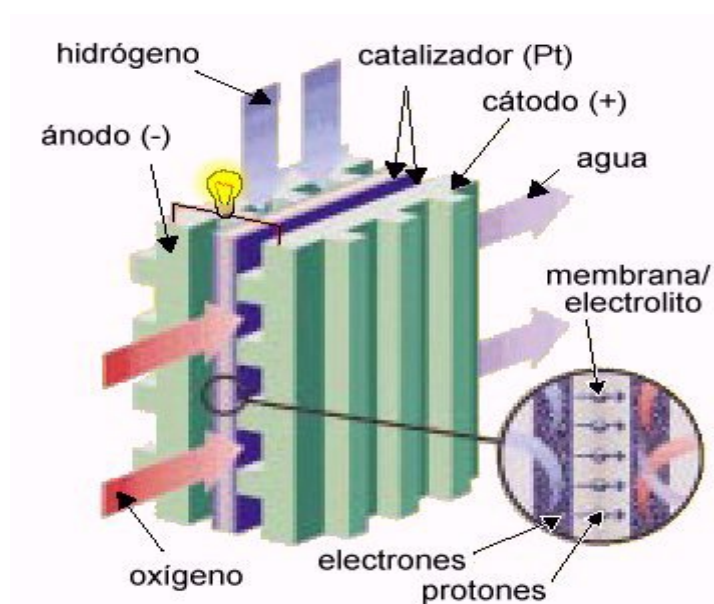
### **1.3.2.- Principio de funcionamiento de una celda de combustible**

La unidad básica de una pila de combustible es lo que se denomina "monocelda". Una celda está formada por un empaquetamiento de tipo bocadillo con dos electrodos porosos y una lámina de electrolito entre ambos.

En una pila de combustible alimentada con hidrógeno, éste penetra por el electrodo negativo (ánodo) y se disocia, en presencia del catalizador, en iones positivos  $H^+$  y electrones. El oxígeno ( $O_2$ ) procedente del aire, penetra por el electrodo opuesto (cátodo), y se disocia igualmente en presencia del catalizador en iones  $O^{2-}$ . Los iones positivos del hidrógeno migran a través del electrolito en dirección al cátodo, dejando a los electrones libres en el ánodo [29]. El funcionamiento de la pila lo podemos ver en la figura 1.3.1.

Si existe un camino eléctrico entre el ánodo y el cátodo, los electrones lo recorrerán, produciendo corriente eléctrica. En el cátodo, los iones hidrógeno, el oxígeno y los electrones se recombinan formando moléculas de agua.

Por otra parte, además de esta energía eléctrica se produce un importante desprendimiento de energía térmica en forma de calor.



**Figura 1.3.1.-** Esquema de una celda de combustible.

Una celda simple de combustible produce una diferencia de potencial reducida, en torno a 1 voltio a circuito abierto en algunas tipologías, por lo que para producir tensiones más elevadas, se recurre a la disposición en serie de celdas formando un "stack" o apilamiento. A ese apilamiento de celdas debidamente implementado en una estructura que permita disipar el calor, que posibilite la circulación necesaria de los gases y que ofrezca los terminales positivo y negativo para la utilización de la energía eléctrica producida, es a lo que se denomina "pila de combustible".

### 1.3.3.- Tipos de pilas de combustible

Existen distintas formas de clasificar los tipos de pilas de combustible, pero la más común es por el tipo de electrolito que utilizan, que es lo que ha dado lugar a su denominación [30]. Empleando este criterio, se tienen pilas de combustible que operan a diferentes temperaturas, que necesitan mayor o menor pureza del combustible suministrado y, en definitiva, que son más o menos adecuadas para ciertas aplicaciones.

En la tabla 1.3.1 se recogen las principales características, ventajas y desventajas de los distintos tipos de pilas de combustible.

Tipos y Siglas en inglés	Electrolito	Iones que se transfieren a través del electrolito	Temperatura de operación	Aplicaciones	Ventajas	Desventajas
Poliméricas (PEM)	Nafion	H <sup>+</sup>	353 K	Transporte, equipos portátiles, y electricidad.	Baja temperatura, arranque rápido, electrolito sólido, poca corrosión, fugas, etc.	La baja temperatura de operación requiere catalizadores caros (Pt) y H <sub>2</sub> puro.
Alcalinas (AFC)	KOH (aq.)	OH <sup>-</sup>	373 - 473 K	Militares, espaciales.	Mejores prestaciones de corriente debido a su rápida reacción catódica.	Requiere eliminar el CO <sub>2</sub> del aire y del combustible.
Ácido fosfórico (PAFC)	H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	H <sup>+</sup>	473 K	Electricidad.	Eficiencia de hasta un 85% (con cogeneración de calor y electricidad). Posibilidad de usar H <sub>2</sub> impuro como combustible.	Catalizador de Pt, corriente y potencia bajas, peso y tamaño elevados.
Carbonatos fundidos (MCFC)	Carbonatos Li, Na, K	CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>	923 K	Electricidad.	Ventajas derivadas de las altas temperaturas <sup>a</sup> . Posibilidad de alimentar combustibles distintos de H <sub>2</sub> puro.	Las altas temperaturas aumentan la corrosión y ruptura de componentes.
Óxidos sólidos (SOFC)	(Zr,Y)O <sub>2</sub>	O <sup>2-</sup>	1073-1273 K	Electricidad.	Ventajas derivadas de las altas temperaturas <sup>a</sup> . El electrolito sólido reduce corrosión, fugas, etc. Posibilidad de alimentar combustibles distintos de H <sub>2</sub> puro.	Las altas temperaturas facilitan la ruptura de componentes, como por ejemplo los sellos.

<sup>a</sup> mayor eficiencia, posibilidad de usar catalizadores más baratos que el platino y flexibilidad para usar otro tipo de combustibles (incluso hidrocarburos).

**Tabla 1.3.1.-** Características, ventajas y desventajas de los distintos tipos de pilas de combustible [30].

### ***Pilas de combustible de polímeros sólidos (Proton Exchange Membrane Fuel Cell o PEMFC)***

Estas pilas emplean como electrolito algún tipo de polímero y operan a bajas temperaturas (inferiores a los 373 K). Tiene una elevada eficiencia eléctrica (cerca al 60%) y son capaces de responder rápidamente a cambios bruscos en la demanda de energía eléctrica. Todas estas cualidades, las hacen ideales para aplicaciones pequeñas y portátiles, como por ejemplo vehículos, así como aplicaciones militares. Actualmente, están consideradas como las de más futuro por su aplicación en el sector del transporte y en estacionaria de baja potencia. Se han desarrollado numerosos prototipos en potencias que van desde 1 kW hasta los 100 kW.

### ***Pilas alcalinas (Alkaline Fuel Cell o AFC)***

Emplean como electrolito hidróxido de potasio y tienen unas temperaturas de funcionamiento cercanas a los 473 K. Utilizadas desde hace tiempo por la NASA en sus naves Gemini y Apolo, presentan como principal inconveniente su elevado coste.

### ***Pilas de combustible de ácido fosfórico (Phosphoric Acid Fuel Cell o PAFC)***

Operan a temperaturas cercanas a los 473 K, empleando ácido ortofosfórico como electrolito. Estas pilas de combustible se suelen emplear junto con un sistema de cogeneración dado que se puede aumentar su eficiencia eléctrica (cerca del 50%) si se genera vapor mediante el calor desprendido por la pila de combustible. Funcionando de este modo, se suelen emplear módulos de hasta 200 kW de potencia generada, en aplicaciones de energía distribuida.

### ***Pilas de combustible de carbonatos fundidos (Molten Carbonate Fuel Cell o MCFC)***

Emplean como electrolito una mezcla de carbonatos alcalinos, y como electrodos níquel dopado en el ánodo y óxido de níquel litiado en el cátodo. La temperatura de operación está en torno a los 823 K, con un rendimiento del 55%, la eficiencia también se puede aumentar hasta el 85% si se emplean en cogeneración. Se encuentran en un alto grado de desarrollo, con prototipos de hasta 100 kW que han demostrado su fiabilidad. En la actualidad se están desarrollando unidades de más potencia (250-500 kW) que se esperan introducir en el mercado.

### ***Pilas de combustible de óxidos sólidos (Solid Oxide Fuel Cell o SOFC)***

Destinadas fundamentalmente a la producción industrial y centralizada de electricidad, estas pilas de combustible emplean como electrolito óxido de circonio estabilizado y operan a temperaturas cercanas a los 1273 K, lo que las lleva a eficiencias cercanas al 85% si se emplean en cogeneración. Las unidades comerciales disponibles

tienen unos 250 kW de potencia. El gran reto que se ha marcado en la actualidad es el de conseguir reducir su temperatura de operación por debajo de los 1073 K, buscando nuevos materiales de alta conductividad iónica que actúen como electrolitos, o con el desarrollo de tecnologías que permitan disminuir el espesor del electrolito actual.

No todos los tipos de pila de combustible se encuentran en la misma fase de desarrollo; las pilas de combustible de polímeros y de ácido fosfórico se hallan en un estado mucho más próximo a la comercialización que el resto de alternativas tecnológicas. Ello no quiere decir que haya un claro ganador, dado que las distintas tecnologías están orientadas hacia diferentes sectores del mercado.

### **1.3.4.- Aplicaciones de las pilas de combustible**

El desarrollo de los distintos tipos de pilas de combustible se basa en el desarrollo de las características y propiedades de cada una para los distintos tipos de aplicaciones en los cuales se pueden utilizar [31]. La producción de energía eléctrica limpia empleando pilas de combustible tiene campo de aplicación en unidades estacionarias, móviles y portátiles.

#### ***Aplicaciones estacionarias***

Las actividades encuadradas aquí, abarcan el diseño, la instalación y la puesta en funcionamiento de plantas de producción de energía eléctrica basadas en pilas de combustible.

Tales plantas buscan imponerse como una solución al continuo crecimiento de la demanda energética y al coste que supone, en tiempo e inversión, la construcción de nuevas plantas convencionales (térmicas, nucleares, hidráulicas). En este sentido la generación distribuida cobra un gran interés por su menor exigencia en cuanto a inversión y sus menores costes de distribución (producción cerca del consumidor) entre otros factores.

Por otra parte la producción de energía eléctrica que aquí se expone siempre va asociada a una reducción drástica del impacto ambiental frente a la producción convencional, por las características propias de las tecnologías involucradas, lo que explica el adjetivo de limpia mencionado anteriormente.

Dentro del amplio rango que engloban las aplicaciones que aquí se presentan, que en términos de potencia puede ir desde los cientos de vatios a los megavatios, se puede diferenciar las aplicaciones distribuidas propiamente dichas, de las residenciales y de las remotas.

En las aplicaciones estacionarias distribuidas se enmarcan proyectos de generación de energía basado en pilas de combustible alimentadas con los gases de salida de plantas industriales con los que se pretende aprovechar una corriente gaseosa residual con un importante contenido de hidrógeno para alimentar una pila de combustible y generar así electricidad y, posiblemente, calor, para la propia planta. De esta forma se consiguen reducir las actuales emisiones (pues es necesaria la limpieza adecuada del gas), reducir el consumo de gas natural que ahora es imprescindible, y también reducir el coste de electricidad.

En este ámbito de aplicaciones entra la que tiene como objetivo la purificación de gases industriales de deshecho que tengan un elevado componente en hidrógeno para la posterior utilización del mismo en pilas de combustible.

En las aplicaciones estacionarias remotas se enmarcan también proyectos orientados a la alimentación autosuficiente de equipos aislados, que van a operar en zonas remotas (típicamente equipos de telecomunicaciones y zonas residenciales aisladas en mayor o menor grado como pueden ser las islas).

### ***Aplicaciones móviles y portátiles***

Las actividades encuadradas dentro de las llamadas aplicaciones móviles, consisten en el diseño, la instalación y puesta en funcionamiento de sistemas de

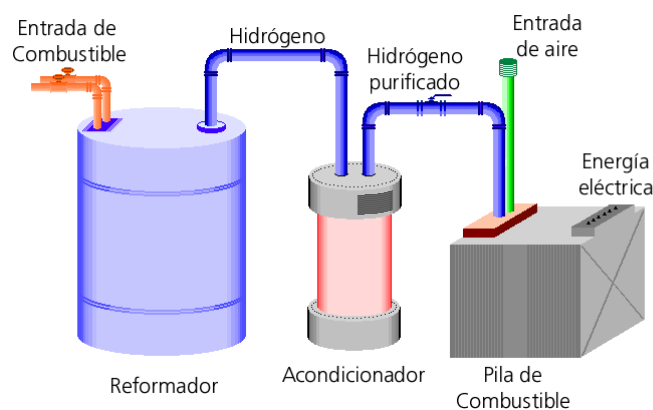
propulsión alternativos basados en pilas de combustible. Tales sistemas de propulsión están orientados principalmente al transporte terrestre y marítimo.

Las actividades encuadradas dentro de las llamadas aplicaciones portátiles, consisten en el diseño, la instalación y puesta en funcionamiento de pequeños dispositivos basados en pilas de combustible directas como aplicaciones de telecomunicaciones.

### 1.3.5.- Plantas basadas en pilas de combustible

Como se ha dicho anteriormente, para la producción de electricidad es necesario dotar a la pila de combustible de oxígeno e hidrógeno. El primero puede provenir del aire, en tanto que el segundo se debe suministrar continuamente para conseguir la producción de energía eléctrica.

Si se desea una operación autónoma en un lugar remoto, se puede dotar a la planta de un depósito de hidrógeno que suministre a la pila de combustible dicho gas; por el contrario, si lo que se desea es una operación más continuada o de mayor envergadura, se puede emplear un reformador que produzca hidrógeno a partir de algún combustible (como por ejemplo, gas natural, gasolina, diesel o etanol). A continuación, el hidrógeno producido por el reformador debe ser acondicionado (habitualmente purificado) antes de introducirse en la pila de combustible [32].



**Figura 1.3.3.-** Esquema de una Planta basada en Pila de Combustible.



Se puede ver fácilmente el amplio abanico de posibilidades y aplicaciones que se abre ante las pilas de combustible. Parece innegable que a medio plazo jugarán un papel fundamental dentro de las fuentes de energías renovables y limpias, principalmente debido a la búsqueda de combustibles alternativos que se está llevando a cabo en la actualidad, como es el caso del bio-etanol, del que se puede obtener fácilmente hidrógeno.

### **1.3.6.- Actividades de I+D**

Actualmente, se pretende apoyar y fomentar, mediante la colaboración con centros de investigación o con empresas fabricantes de pilas de combustible, la optimización de las características y prestaciones de los modelos existentes de tales dispositivos, así como el desarrollo de nuevos modelos que deriven en la ampliación o diversificación de los posibles nichos de aplicación de esta tecnología [33].

En este ámbito se engloban, por ejemplo, proyectos relacionados con pilas de combustible reversibles, es decir, que admitan el funcionamiento normal de una pila de combustible de generación de energía eléctrica por combinación de hidrógeno y oxígeno, generando agua como producto residual, y también el proceso contrario, propio de un dispositivo electrolizador, según el cual alimentando agua, ésta se disocia en sus componentes elementales.

Por otra parte, se busca el desarrollo de nuevos dispositivos que empleen esta tecnología con la idea de potenciar la ampliación de sus campos de aplicación. El hidrógeno utilizado para la producción de energía eléctrica en estas aplicaciones proviene de fuentes limpias, frecuentemente de la integración del "vector hidrógeno" con las fuentes de energía renovable "tradicionales".

## 1.4.- Transición hacia la economía del hidrógeno

El hidrógeno y las pilas de combustible tienen la propiedad de revolucionar el modo en el que producimos y usamos la energía. En este sentido, el desarrollo de las tecnologías de producción de hidrógeno, de las pilas de combustible, las infraestructuras necesarias para su uso y la educación del público para su aceptación, juegan un papel muy importante para alcanzar una economía basada en el hidrógeno, es decir, en el uso del hidrógeno como portador de energía y de las pilas de combustible como dispositivos de transformación de energía [34].

En la actualidad se están realizando muchos esfuerzos de investigación en el desarrollo de pilas de combustible de bajo coste y elevado rendimiento para poder vencer las barreras técnicas de estos dispositivos y proceder a su comercialización en unidades de transporte o estacionarias. Además de los cambios tecnológicos en el diseño y desarrollo de las pilas de combustible que se cubrirán a través de los esfuerzos de investigación realizados, para obtener un éxito completo en el desarrollo de una economía basada en el hidrógeno, es necesaria la integración de las pilas de combustible con la correspondiente infraestructura del hidrógeno (producción, distribución, almacenamiento) en sistemas completos [35].

### 1.4.1.- Cambios necesarios

Para el desarrollo de una economía totalmente basada en el hidrógeno, los cambios siguientes son clave para la comercialización de la tecnología relacionada con las pilas de combustible y con la infraestructura del hidrógeno [36]:

- Coste y duración de las pilas de combustible. Desarrollo y comprobación del funcionamiento de sistemas de energía completos en los que se ha integrado una pila de combustible.

- Almacenamiento de hidrógeno. Se necesitan sistemas de almacenamiento para proceder a la comercialización de la tecnología.
- Producción y distribución de hidrógeno. Se necesita aumentar la disponibilidad de los sistemas de producción de hidrógeno y disminuir el coste de obtención, también se necesitan datos de sobre la eficacia de los sistemas de producción basados en materias primas renovables.
- Aceptación del público. Una economía energética basada en el uso del hidrógeno y de las pilas de combustible va a implicar un cambio revolucionario para todo el mundo en la forma en que lo conocemos, de modo que conviene educar al público, en general, en el sentido de manipular y mantener los componentes de los sistemas desarrollados con hidrógeno, así como el desarrollo de procedimientos, códigos de seguridad, estándares para el manejo de las pilas de combustible, etc.

#### **1.4.2.- Integración de energías renovables con el hidrógeno como vector energético**

Los principales inconvenientes en la integración de las energías renovables como parte esencial en la generación de energía eléctrica a escala mundial, han sido la limitación en potencia nominal generable por un lado, y la discontinuidad en la generación, y por ende en el suministro, por otro [37].

El primero de estos factores se está neutralizado mediante dos efectos claros: por un lado el aumento en la potencia susceptible de ser generada en las nuevas plantas (parques eólicos, plantas fotovoltaicas, etc.) debido a los correspondientes avances tecnológicos, y, por otro lado, a la disminución de la centralización de la producción, derivada de la tendencia a una producción distribuida.

En cuanto a la discontinuidad en la producción y en el suministro de las fuentes renovables, la solución a buscar ha sido siempre la de encontrar una forma de almacenar temporalmente, y de manera eficiente, la energía, con el objeto de desacoplar la discontinuidad en la producción de la propia del suministro. De esta forma se ha

considerado, el almacenamiento intermedio (entre generación y consumo) en forma de volantes de inercia o de baterías eléctricas convencionales.

Las tecnologías de almacenamiento seguro de hidrógeno, aparecen como la opción clara para una apuesta por un futuro más limpio, en la que el hidrógeno, presente en todas las zonas del mundo, constituiría la base energética para la satisfacción de la demanda.

En este sentido se fomenta el desarrollo de las tecnologías de producción, almacenamiento (comprimido, en hidruros metálicos) y aprovechamiento del contenido energético (pilas de combustible) del hidrógeno, de forma más o menos directa, participando en proyectos que integran además las fuentes naturales de energía. Por otro lado, a través de estos proyectos, se persigue demostrar la viabilidad técnica y económica de la producción de hidrógeno a partir de fuentes renovables.

## 1.5.- Selección de la tecnología de producción de hidrógeno

La elección óptima de la tecnología e hidrocarburo más adecuados para la obtención de hidrógeno depende de la aplicación final del producto, que es quien determina los requisitos de la composición del gas y de la escala de operación [38].

El reformado catalítico de hidrocarburos con vapor de agua es una de las tecnologías más utilizadas para la obtención de hidrógeno. Otras técnicas de obtención de hidrógeno son la oxidación parcial y el reformado autotérmico. Desde el punto de vista de su aplicación para pilas de combustible como fuente de energía, el reformado con vapor de hidrocarburos es el proceso que produce mayor concentración de hidrógeno en el producto y menores emisiones de CO<sub>2</sub> por mol de hidrógeno producido [39]. Sin embargo por su naturaleza endotérmica, requiere un mayor aporte energético, por lo que la integración del procesado del hidrocarburo con la operación de la pila electroquímica es esencial para alcanzar una elevada eficacia del proceso global [40]. Por otro lado, el uso de hidrocarburos líquidos se beneficia de la infraestructura ya creada para el almacenamiento y distribución de combustibles.

Las ventajas del reformado con vapor frente a otras tecnologías de producción de hidrógeno son las siguientes:

- mayor concentración de hidrógeno en el producto (70-80 % en el proceso de reformado con vapor frente a 40-50 % en el los procesos de oxidación parcial y reformado autotérmico, en base seca).
- menores emisiones de CO<sub>2</sub> por mol de H<sub>2</sub> producido (0.3 en el proceso de reformado con vapor frente a 1 y 1.3 para los procesos de reformado autotérmico y oxidación parcial, respectivamente)
- no hay necesidad de instalación de un compresor para el oxígeno o aire comprimido, y estas instalaciones son las de mayor inversión en una instalación

- menor peligro de explosión
- a corto y medio plazo se beneficia de las instalaciones ya existentes para la distribución de hidrocarburos
- también es la forma más barata de producción de hidrógeno a gran escala, y de la que se conocen muchos datos (acerca del proceso, reformador, termodinámica, cinética, mecanismo, catalizador) puesto que se lleva a cabo a escala industrial desde los años 30.

Por todas estas ventajas el reformado de hidrocarburos con vapor de agua es el proceso de obtención de hidrógeno más interesante.

La ventaja de usar el hidrógeno como combustible, en cuanto a la seguridad en su suministro o en lo que se refiere a la emisión de gases responsables del efecto invernadero, dependerá de cómo se produce. A largo plazo, un sistema de energía basado en hidrógeno tendría que utilizar fuentes de energía primaria renovables para alcanzar las metas como sistema de energía sostenible. Alcanzar esta situación requerirá un coste significativo y además, mejoras de funcionamiento de las tecnologías de producción, conversión, almacenamiento, transporte, distribución y uso final. La transición a una "economía completamente desarrollada basada en hidrógeno" necesitará muchos cambios estructurales, que se deberán ir introduciendo con el tiempo [41].

A corto y medio plazo, la producción de hidrógeno a partir de hidrocarburos parece ser la mejor opción para alcanzar una transición gradual hacia una economía basada en hidrógeno, dado que se puede aprovechar la infraestructura actual.

No obstante en el período de transición antes de que las fuentes renovables de hidrógeno puedan ser desarrolladas, la producción del hidrógeno a partir de combustibles fósiles sigue siendo una tecnología importante. Actualmente, el reformado de gas natural con vapor de agua es la tecnología más utilizada, y también la más desarrollada, para la obtención de hidrógeno. Las fracciones de la nafta con un punto de ebullición menor de 500 K también se consideran como materia prima interesante.

De entre los distintos combustibles posibles, petróleo, gas natural y metanol, los dos últimos son los que parecen ofrecer un mayor interés: metano, componente mayoritario del gas natural, dadas las reservas hasta el momento existentes; metanol, por su facilidad de almacenamiento, que hace que sea un combustible alternativo idóneo para su aplicación en los vehículos con motor eléctrico. Sin embargo, el metanol presenta mayor toxicidad que los hidrocarburos líquidos presentes en la gasolina o el diesel, además estos combustibles líquidos presentan mayor densidad de energía que el gas natural, por lo que es interesante considerarlos como materias primas en la producción de hidrógeno. La tabla 1.5.1 contiene la densidad de energía que presentan distintos combustibles.

Materia prima	cal/g	cal/cm <sup>3</sup>
Hidrógeno gas, (cilindro de acero 200 atm)	510	240
Hidrógeno líquido criogénico	4250	2373
Hidrocarburo, n-octano	11400	8020
Hidrocarburo, metanol	5340	4226

**Tabla 1.5.1.-** Densidad de energía de distintos combustibles [42].

Teniendo en cuenta, la disponibilidad, toxicidad y densidad de energía, son los hidrocarburos líquidos (gasolina y diesel) los más adecuados para su uso como materia prima en la producción de hidrógeno mediante reformado con vapor.

## 1.6.- Reformado de hidrocarburos con vapor de agua

El reformado de hidrocarburos con vapor de agua es el proceso mediante el cual el metano u otros hidrocarburos se convierten a hidrógeno y monóxido de carbono por reacción con vapor de agua sobre la superficie de un catalizador que, habitualmente, se trata de níquel soportado sobre un óxido metálico.

En el presente apartado se abordará en primer lugar el proceso de reformado de hidrocarburos con vapor de agua desde la óptica de los aspectos termodinámico, cinético y mecanístico. Por último, revisaremos algunos aspectos de los procesos de reformado aplicado a pilas de combustibles.

El apartado de bibliografía, donde se detallan aquellos trabajos o revisiones que han sido utilizados en el presente trabajo, ha de servir para tener una amplia visión de los procesos abordados.

Desde hace más de cincuenta años existe un interés comercial en la reacción de reformado de hidrocarburos con vapor de agua “Steam Reforming, SR”. La primera unidad de reformado apareció en los años treinta en la transformación de hidrocarburos ligeros a presión atmosférica [43], siendo BASF la primera en presentar una patente para el reformado de metano con agua sobre un catalizador de níquel soportado [44].

En la mayoría de los casos, el reformado de hidrocarburos con vapor de agua ha sido utilizado para la obtención de gas de síntesis ( $H_2+CO$ ), para su posterior uso en la producción de metanol o de amoníaco, aunque también para la obtención de hidrógeno.

Algunas revisiones han tratado no sólo aspectos relacionados con las características del catalizador y los mecanismos de desactivación que éste sufre durante el proceso, sino también aspectos termodinámicos, cinéticos y del mecanismo del

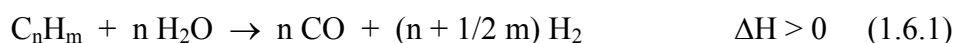


proceso de reformado de hidrocarburos. También han aparecido algunas revisiones sobre reacciones como la transformación de CO en presencia de agua, el reformado de hidrocarburos con CO<sub>2</sub>, con mezcla de CO<sub>2</sub> y H<sub>2</sub>O y con mezclas O<sub>2</sub> y H<sub>2</sub>O, reacciones que son de gran importancia en el estudio del reformado de hidrocarburos.

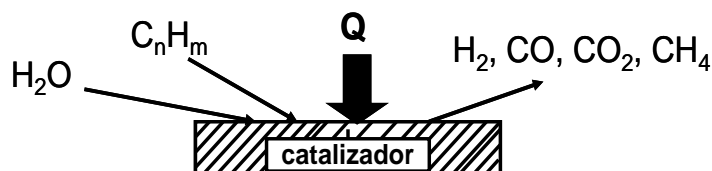
### 1.6.1.- Aspectos termodinámicos del reformado

#### *Consideraciones generales*

El reformado de hidrocarburos con vapor de agua para la obtención de gases (H<sub>2</sub>, CO, CO<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>), representado en el esquema 1.6.1, se puede describir formalmente por las ecuaciones siguientes:

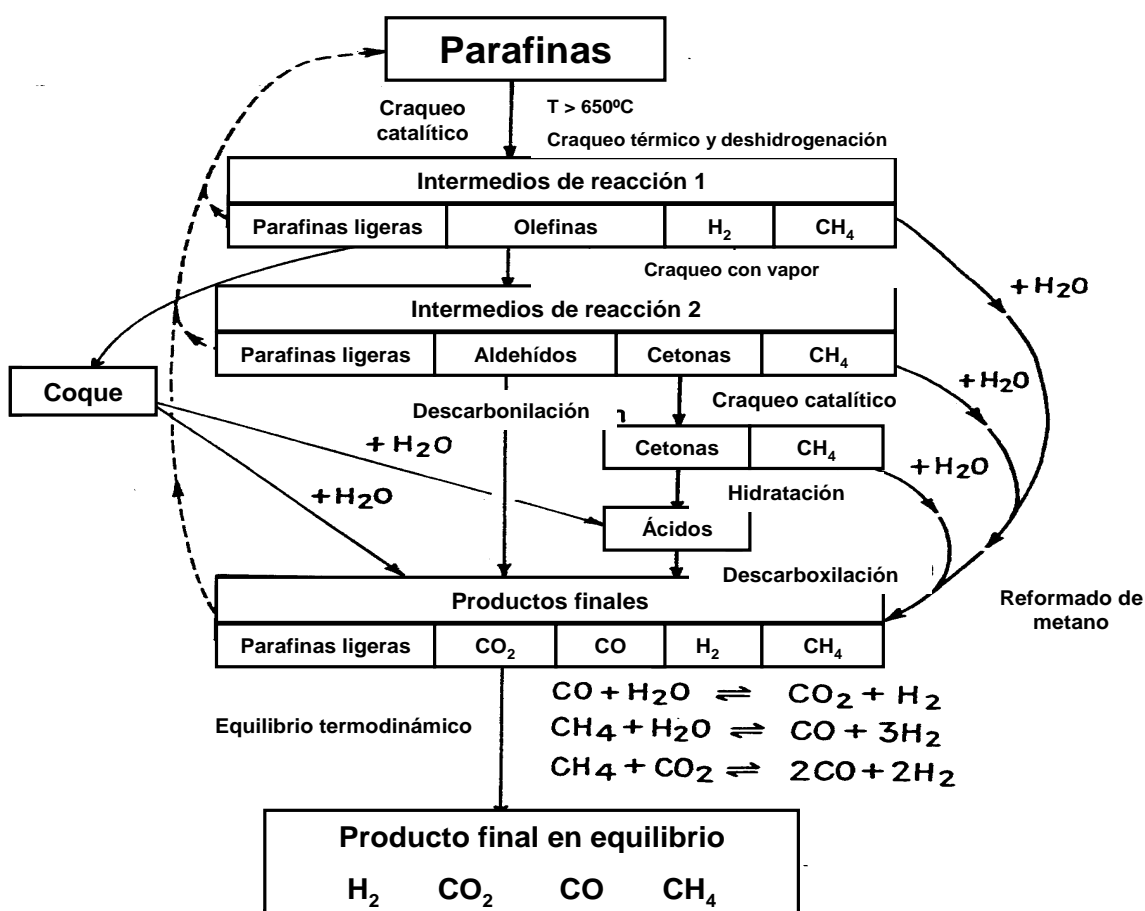


La reacción de reformado (ecuación 1.6.1) es un proceso fuertemente endotérmico ( $\Delta H = 1175 \text{ kJ/mol}$  para n-heptano) [45]. Excepto para el caso del metano, la reacción (1) es irreversible, y la distribución de productos viene dada por los equilibrios termodinámicos de las ecuaciones (1.6.2) y (1.6.3) que corresponden, respectivamente, a la reacción de metanación y a la transformación de CO en presencia de agua, conocida esta última como reacción de Water Gas Shift (WGS). En la práctica, la composición en el equilibrio se puede modificar por la aparición de reacciones paralelas o consecutivas. Este es el caso de la demetilación en hidrocarburos aromáticos, o más generalmente, la formación de carbón.



**Esquema 1.6.1.-** Reformado de hidrocarburos con vapor de agua.

De forma general, en la figura 1.6.1 se presentan las distintas reacciones que pueden estar implicadas en los procesos de reformado de hidrocarburos tales como las reacciones de craqueo (térmico o catalítico), descarboxilación, etc.



**Figura 1.6.1.-** Reacciones implicadas en los procesos de reformado de hidrocarburos con vapor de agua [46].

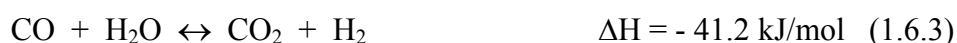
En este apartado revisaremos en primer lugar, algunos aspectos termodinámicos de la transformación de metano y otros hidrocarburos superiores. A continuación trataremos la termodinámica de otra reacción paralela que aparece en el reformado de hidrocarburos con vapor de agua, que es la transformación de CO en presencia de agua.

### *Termodinámica del reformado de metano con vapor de agua*

El metano es una molécula estable, y la alta energía de excitación del átomo de carbono (796 kJ/mol) está compensada por la formación de cuatro enlaces C-H que

estabilizan la molécula (420 kJ/mol) [47]. En este caso, el reformado térmico en presencia de agua sólo se produce a temperaturas superiores a 1773 K.

En el reformado de metano intervienen las reacciones siguientes:

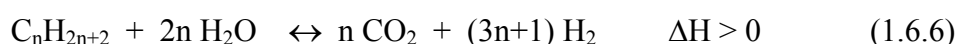
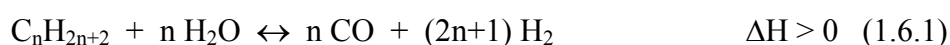


La reacción (1.6.4), reformado de metano, es la inversa de la reacción de metanación (1.6.2). Si bien la ecuación (1.6.5) se puede considerar como la suma de las ecuaciones (1.6.3) y (1.6.4) posteriormente veremos que el  $\text{CO}_2$  se puede formar directamente del metano, por lo que se debe ser considerado también como un producto primario.

Si todas las ecuaciones se consideran en equilibrio, la composición final se puede determinar a partir de los datos obtenidos en las ecuaciones simples, utilizando las constantes de equilibrio termodinámicas. En base a los valores de las constantes correspondientes se puede calcular la influencia de las distintas variables de operación (temperatura, presión y relación  $\text{H}_2\text{O}/\text{carbono}$ ) sobre la composición en el equilibrio [48]. De estos resultados podemos indicar que la producción de hidrógeno estará favorecida a altas temperaturas de reacción, bajas presiones y altas relaciones agua/carbono en la mezcla alimentada.

### ***Termodinámica del reformado de hidrocarburos superiores con vapor de agua***

El reformado de hidrocarburos con 2 ó más átomos de carbono da lugar a una serie de reacciones paralelas que pueden modificar la composición en el equilibrio:



Por tanto, la concentración final de los productos de reacción ( $\text{CO}$ ,  $\text{H}_2$ ,  $\text{CO}_2$ , y  $\text{CH}_4$ ) dependerá de los valores de las constantes de equilibrio de dichas ecuaciones, así como de las transformaciones sucesivas de éstos productos de acuerdo con las reacciones de metanación y de transformación de  $\text{CO}$  en presencia de agua (WGS).

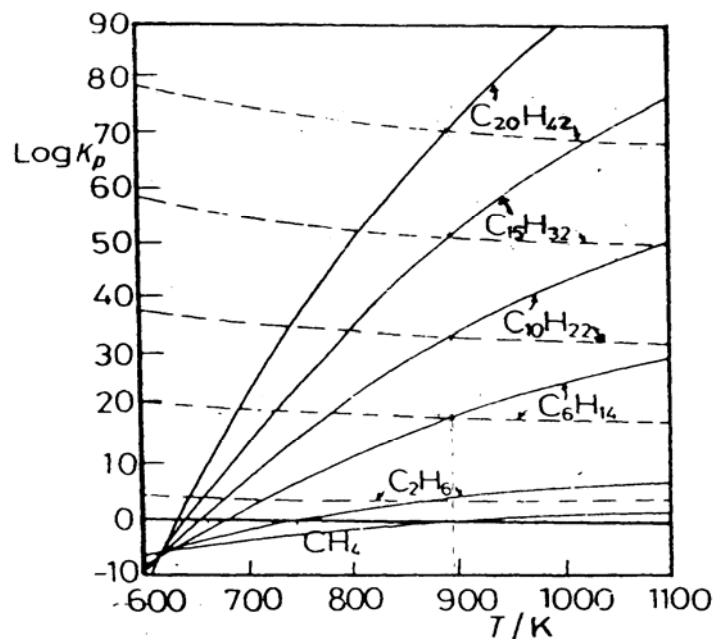
Un aspecto importante es la velocidad relativa en la formación de metano y  $\text{CO}$  (ecuaciones 1.6.7 y 1.6.1 respectivamente). En la figura 1.6.2 se presenta la influencia de la temperatura sobre las constantes de equilibrio de estas dos reacciones para distintos hidrocarburos. Para un hidrocarburo determinado, la constante de equilibrio correspondiente a la reacción (1.6.1) aumenta con un incremento de la temperatura, mientras que la correspondiente a la reacción (1.6.7) muestra un efecto inverso [49]. Existe pues una temperatura límite a la cual una de las reacciones es mayoritaria. Así, a la temperatura de reacción  $T > 898 \text{ K}$  la reacción (1.6.1) está favorecida, mientras que para  $T < 828 \text{ K}$  la reacción principal viene dada por la ecuación (1.6.7).

Cuando el proceso de reformado se usa para la producción de hidrógeno, es muy importante minimizar el proceso de metanación, es decir, conviene inhibir la formación de metano según el equilibrio (1.6.2) o la reacción 1.6.7. La formación de  $\text{CH}_4$  implica la pérdida de una cantidad de hidrógeno que queda retenida en la molécula de  $\text{CH}_4$ . La metanación se puede inhibir mediante el uso de un exceso de vapor de agua, ya que el agua desplaza el equilibrio (1.6.2) hacia la formación de  $\text{H}_2$ ; pero por otro lado, el uso de un exceso de vapor de agua implica la necesidad de manipular volúmenes de gas mayores, con lo cual necesitaríamos un reactor mayor. Además, la corriente de hidrógeno producida estaría más diluida por el exceso de agua utilizado. Otra forma de inhibir el exceso la metanación es modificando las características del catalizador, es decir utilizando materiales que no favorezcan la formación de metano. En la literatura se ha descrito que la adición de renio sobre catalizadores de níquel inhibe este proceso [50]. En el proceso de reformado, el metano comienza a formarse a medida que aumenta la conversión del hidrocarburo a una temperatura determinada; conforme aumenta la temperatura en presencia de agua, se favorece el reformado de metano con vapor (reacción 1.6.4), y éste comienza a desaparecer.

En función del número de átomos de carbono del hidrocarburo ( $n$ ), la presión ( $P$ ) y la temperatura de reacción, el cálculo del grado de conversión ( $\alpha$ ) para el reformado de un hidrocarburo, se puede calcular, a partir de la ecuación 1.6.8 (Ross, 1978) [51].

$$K_{p1} = \frac{(2n+1)^{2n+1} \alpha^{3n+1} p^{2n}}{(1+\alpha)^{n+1} (1+n+2n\alpha)^{2n}} \quad (1.6.8)$$

Donde el valor de  $K_{p1}$  puede obtenerse de la figura 1.6.2, en función de la temperatura de reacción.



**Figura 1.6.2.-** Influencia de la temperatura de reacción sobre los valores de  $K_{p1}$  (—) y  $K_{p7}$  (---) para distintos hidrocarburos [52].

En el reformado de nafta, el cálculo de la composición en el equilibrio en función de las condiciones de reacción (presión total, temperatura y relación agua/carbono) puede realizarse a partir de diagramas como el de la figura 1.6.3 [53], en donde se muestra la composición en el equilibrio de  $\text{CH}_4$ ,  $\text{CO}$ ,  $\text{CO}_2$  e  $\text{H}_2$  en función de las distintas variables de operación. De los resultados expuestos en dicha figura se observa que la formación de  $\text{CO}$  e  $\text{H}_2$  (proceso endotérmico) se favorece a altas temperaturas, mientras que la formación de  $\text{CH}_4$  (proceso exotérmico) está favorecido a bajas temperaturas. Por otra parte, de acuerdo con el principio de Le Chatelier, la

formación de metano aumentará con el incremento de la presión total y/o el descenso de la presión parcial de agua (reacción 1.6.2).

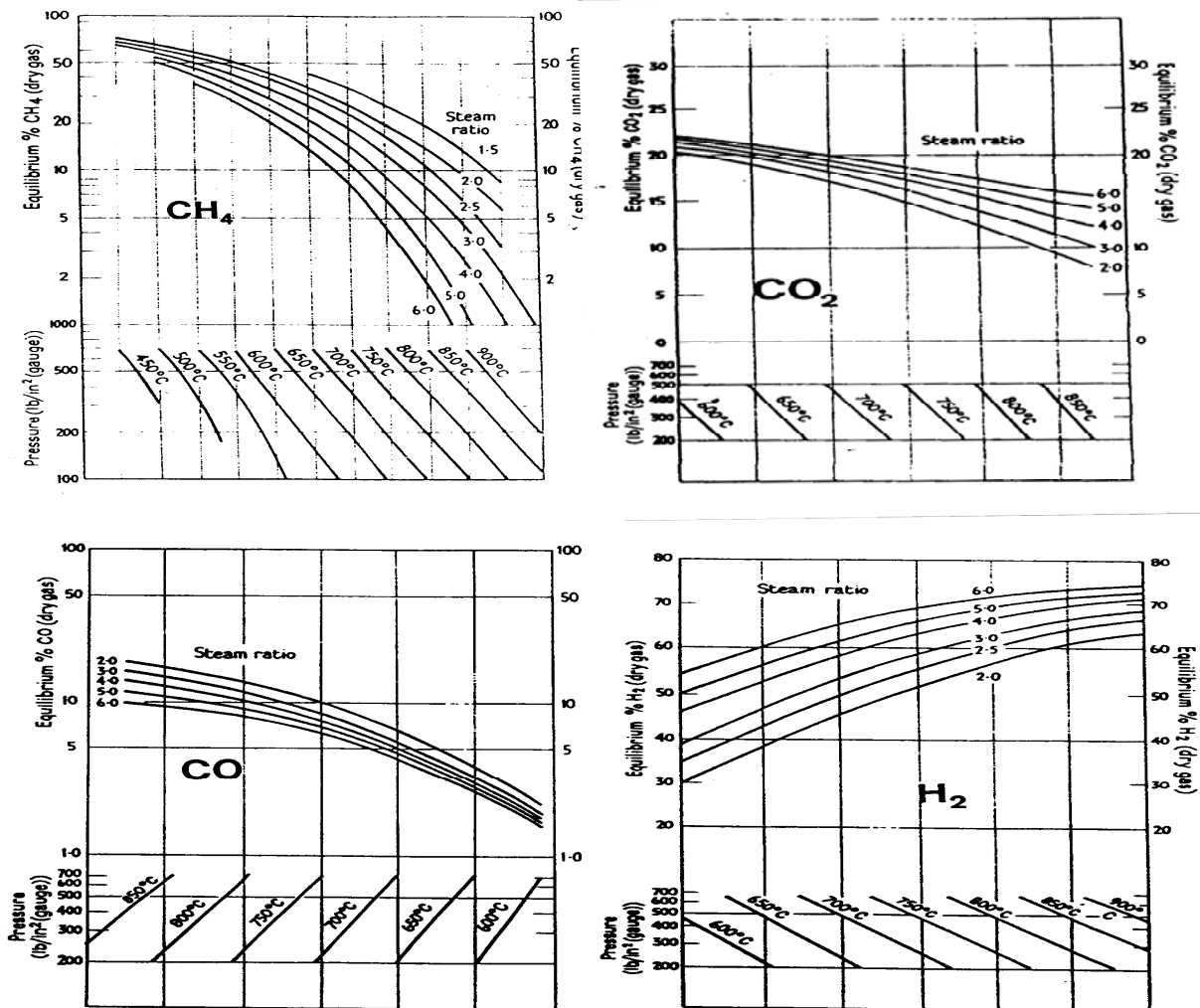


Figura 1.6.3.- Influencia de las variables de operación sobre la composición en el equilibrio del reformado de nafta con vapor de agua [54].

### Termodinámica de la reacción de CO con agua (WGS)

La transformación de CO en presencia de agua se produce de acuerdo con la ecuación de WGS (reacción 1.6.3), que es un proceso exotérmico. Esta reacción se puede usar en distintos procesos para incrementar la relación H<sub>2</sub>/CO [55]. La reacción está desfavorecida a altas temperaturas, como las usadas en la operación de reformado, lo que supone que para obtener una mayor conversión de CO es necesario aumentar la concentración de agua con el fin de desplazar el equilibrio [56], o bajar la temperatura en una etapa posterior a la unidad de reformado. Por ejemplo, cuando el hidrógeno

producido en el proceso de reformado de hidrocarburos con vapor de agua se va a utilizar en una pila de combustible de baja temperatura, como es el caso de las pilas poliméricas (PEM), el CO producido en la etapa de reformado es un veneno, por tanto, se debe eliminar o reducir su concentración de la corriente producida antes de alimentar esta corriente a la pila. Esto se realiza en una etapa, o en algunos casos en dos, en las que tiene lugar la reacción de WGS.

## **1.6.2.- Cinética del reformado de hidrocarburos con vapor de agua**

### *Consideraciones generales*

En la literatura se encuentran distintos trabajos que estudian el mecanismo de la reacción catalítica; éstos se pueden agrupar en dos tipos de aproximaciones. La primera aproximación se basa en la determinación de la distribución de los productos y la detección de intermedios de reacción. La segunda aproximación implica un estudio de la cinética de reacción con el fin de determinar la etapa controlante de la velocidad de reacción.

En el primer caso, el uso de trazadores y el estudio de intermedios adsorbidos en la superficie del catalizador (espectroscopía infrarroja) puede ayudar a conocer la formación y distribución de los productos de reacción. En el segundo caso, el estudio de la influencia de los parámetros de operación, puede ayudar a conocer el mecanismo de reacción y la naturaleza de los centros activos.

Antes de pasar a describir los resultados más relevantes de la bibliografía sobre la reacción de reformado de hidrocarburos en presencia de agua, conviene tener en cuenta algunas consideraciones acerca de las interacciones del hidrocarburo con metales de transición que pueden ayudar a comprender mejor cómo se desarrollan las distintas etapas de las reacciones de reformado. Por último se harán algunas consideraciones sobre la influencia de la estructura del catalizador en el mecanismo del reformado de hidrocarburos con vapor de agua.

## ***Activación de hidrocarburos sobre los metales de transición***

El estudio de la activación de hidrocarburos sobre los metales de transición está ligado al uso de deuterio. En este caso, el hidrocarburo en presencia de deuterio puede dar lugar a la reacción de intercambio isotópico de deuterio o la reacción de hidrogenólisis.

Sobre catalizadores de Ni o Rh, el metano en presencia de deuterio da lugar a la formación de  $\text{CH}_3\text{D}$  y  $\text{CD}_4$ . Cada uno de los productos se origina por vías diferentes [57], siendo las energías de activación de 100 y 135 kJ/mol, respectivamente [58].

Sin embargo, el etano y  $\text{D}_2$  en presencia de catalizadores de Ni, da lugar a la formación de  $\text{CD}_4$ . Esta reacción se produce por ataque simultáneo a los dos carbonos del hidrocarburo con ruptura del enlace C-C [59].

Para hidrocarburos superiores, se ha propuesto que el níquel ataca selectivamente al hidrocarburo en el carbono terminal, y las sucesivas rupturas de enlace C-C se producen en posiciones  $\alpha$ - de los intermedios [60].

Por otra parte, se ha propuesto que la activación de metano sobre catalizadores de Rh [61] o Ni [62] se produce a través de siete átomos de metal, mientras que para la activación de etano sobre Ni se ha propuesto que la reacción transcurre sobre 12 átomos metálicos [63]. Esto implica que el mecanismo de reacción y las propiedades catalíticas de los catalizadores estarán fuertemente influenciados por la dispersión del metal.

Hemos de indicar que tanto para la activación de metano como de etano sobre catalizadores de níquel, la expresión de velocidad en la reacción de intercambio isotópico de deuterio, presenta un orden de reacción para deuterio negativo. Este hecho se justifica si tenemos en cuenta una adsorción competitiva del hidrocarburo y el  $\text{D}_2$  en los centros activos [64].

Por último, indicar que de los estudios de adsorción de agua sobre metales de transición, y en especial sobre níquel, se desprende que el agua se disocia



completamente formando oxígeno adsorbido y átomos de hidrógeno [65]. Además, del estudio de metano, propano y n-hexano con agua deuterada, se observa que no se producen reacciones de intercambio, sino reacción de reformado a temperaturas de 570 K, indicando una reacción irreversible del hidrocarburo en presencia de agua adsorbida [66].

### ***Cinética del reformado de metano con agua***

La cinética de reacción del reformado de metano en presencia de agua ha sido sometido a un intenso estudio. Estos trabajos varían no sólo el tipo de catalizador, sino también el intervalo de los parámetros de operación estudiado. En la tabla 1.6.1 aparecen los órdenes de reacción obtenidos para los reactantes en las ecuaciones de velocidad para el reformado de metano con vapor de agua. Algunas revisiones se han ocupado de aspectos cinéticos del reformado teniendo en cuenta consideraciones mecánicas [67].

Una interesante revisión sobre la influencia de la transferencia de calor, y el efecto de difusión sobre algunos estudios cinéticos, sugiere que el uso de catalizadores con tamaños grandes de partículas de catalizador, pueden llevar a la obtención de resultados cinéticos muy diferentes [68]. Las restricciones de difusión y transferencia de calor pueden dar lugar a la obtención de energías de activación muy diferentes (desde 20 a 160 kJ/mol) [69]. En este sentido se ha propuesto que el tamaño de partícula máximo del catalizador debe ser menor de 1/5 del diámetro del reformador para obtener un máximo de empaquetado [70]. Algunas consideraciones sobre la influencia de la difusión y la transferencia de calor sobre la actividad catalítica se tratarán posteriormente.

De los datos mostrados en la tabla 1.6.1 se desprende un orden uno para metano en la ecuación de velocidad. En algunos casos, el estudio cinético se ha llevado a cabo para diseño de plantas de reformado de metano [71]. Algunos trabajos del grupo de Temkin [72] proponen un orden uno en metano, pero también que la relación  $H_2O/H_2$  o la presión parcial de CO pueden influir en la cinética de la reacción, siguiendo una aproximación a la ecuación de equilibrio.

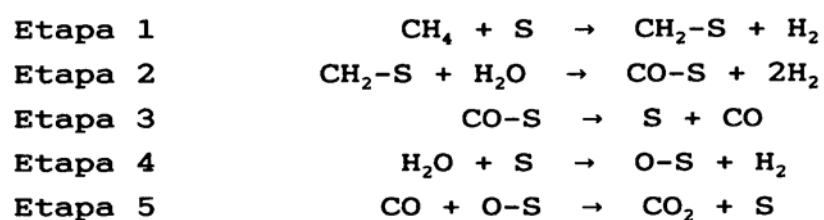
Catalizador	T(°C)	P(atm)	Velocidad proporcional a (1)	Ref.
Ni	500–900	1–15	M	(Topsoe, 1966)
Ni	500–900	1–15	M	(Grover, 1970)
Ni	500–900	1–15	MA <sup>2</sup>	(Hyman, 1968)
Ni	600	1	MH <sup>1/2</sup>	(Ross, 1982)
Ni	340–640	1	M	(Akers, 1955)
Ni	700–900	1	M	(Münster, 1981)
Ni-foil	800–900	1	$\frac{M}{1+a(A/H) + b CO}$	(Bodrov, 1964)
Ni-foil	470–800	1–41	$\frac{M}{A + aH^2 + b H^3}$	(Khomenko, 1971; Agranat, 1976)
Ni/α-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	350–450	1–2	$\frac{MA^2}{1-aM}$	(Quash, 1975)
Ni/α-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (GIAP-3)	500–800	1	M	(Bodrov, 1964)
Ni/α-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (GIAP-3)	500–800	2–41	$\frac{M}{H}$	(Agranat, 1975)
Ni/α-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	500–680	0–10	MA <sup>0.5</sup> CO <sup>-0.04</sup> CO <sub>2</sub> <sup>-0.05</sup>	(Rostrup-Nielsen, 1980)
Ni/α-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	450–700	0–10	$\frac{ab M A^{0.5} H^{-1}}{(1+a(M/H) + b A^{0.5})^2}$	(Ross, 1973)
Ni/α-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	640–740	1	$\frac{M}{(1 + a A/H + b CO)^7}$	(Agnelli, 1987)
Ni/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ó Ni/SiO <sub>2</sub>	670–770	16–26	MA <sup>2</sup>	(Raggio, 1975)
Ni/MgO Ni/MgAlO <sub>3</sub>	400–525	1	M	(Rostrup-Nielsen, 1973)
Ni/zeolita Y	450–550	1	$\frac{A^{0.5}}{1+a H^{1.22}}$	(Al-Ubaid, 1988)
Ni/NiAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	450–550	1	$\frac{M^{0.24} A^{0.28}}{1 + a H^{1.86}}$	(Al-Ubaid, 1988)
Ni/(NiCa)Al <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	450–550	1	$\frac{M^{0.62} A^{1.05}}{(A + a H^2)^2}$	(Al-Ubaid, 1988)
Ni + Fe	700–900	1	$\frac{MA}{H^{1.5}}$	(Münster, 1981)
Rh/SiO <sub>2</sub>	350–600	1	M <sup>0</sup> A <sup>0.5</sup>	(Kikuchi, 1974)

(1) M, A, H, CO, CO<sub>2</sub> representan las presiones parciales de CH<sub>4</sub>, H<sub>2</sub>O, H<sub>2</sub>, CO y CO<sub>2</sub>; a y b son constantes, diferentes en cada caso.

Tabla 1.6.1.- Cinética del reformado de metano [73].

Se ha sugerido que la etapa controlante de la velocidad de reacción es la descomposición de metano [74]. En este caso, el metano se descompone formando

radicales  $\text{CH}_2$  quimisorbidos. En base a esta hipótesis se ha propuesto una secuencia de reacciones (esquema 1.6.1), en base al cual se propuso la ecuación de velocidad (1.6.9).



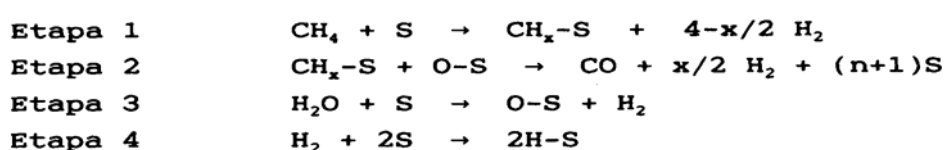
**Esquema 1.6.1.-** Secuencia de reacciones en el reformado de metano. (S representa un centro de adsorción metálico)

$$r = \frac{1.1 \cdot 10^9 \exp(-15.6 \cdot 10^3 / T)}{1 + aA/H + bCO} \quad (1.6.9)$$

donde A, M, H, y CO representan las presiones parciales de agua, metano, hidrógeno y monóxido de carbono; a y b son constantes.

Sin embargo, algunas de las ecuaciones reportadas en la tabla 1.6.1 para distintas condiciones de reacción (presión, temperatura) o distintos tipos de catalizador, muestran mal ajuste con la ecuación de velocidad propuesta anteriormente (1.6.9). Esto se ha justificado por la posible variación de la etapa limitante de la velocidad de reacción [75] según las características del catalizador o las condiciones de operación empleadas en el estudio.

Una solución alternativa se basa en la suposición de una secuencia de reacción diferente [76], como la representada en el esquema 1.6.2, el cual lleva a la obtención de otra ecuación de velocidad, ecuación (1.6.10), en la cual se considera el efecto inhibitor del hidrógeno y también del agua.



**Esquema 1.6.2.-** Secuencia de reacciones, reformado de metano.

donde la etapa 1 es la adsorción de hidrocarburo sobre varios centros metálicos, además las etapas 1 y 2 se han considerado irreversibles.

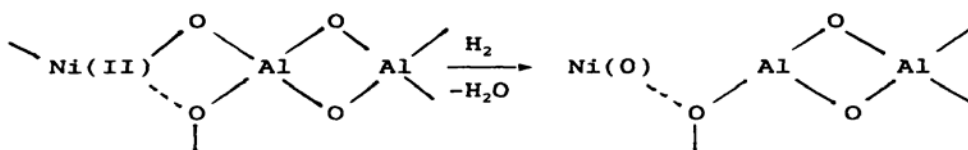
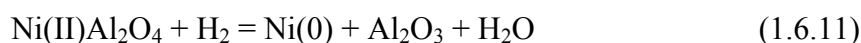
$$r = \frac{KM}{(1 + K_H^{0.5} + K_w A/H)^n} \quad (1.6.10)$$

si  $K_w \ll 1$  ó  $K_w \gg 1$  se obtiene un efecto inhibitor del hidrógeno ó del agua.

La etapa controlante de la velocidad de reacción puede variar en función de la composición del catalizador o el carácter ácido-base del soporte usado. Una mayor acidez del soporte favorece órdenes de reacción para el agua de 1, mientras que para soportes básicos, el orden de reacción para el agua tiende a ser cero o negativo [77]. Asimismo, no sólo se han observado cambios en la etapa limitante de la velocidad de reacción, dependiendo del método de preparación o del soporte usado, sino también variaciones de la velocidad específica [78]. Esto se debe fundamentalmente a la dispersión del metal sobre el soporte.

La disminución en el orden de reacción con respecto al vapor al aumentar la temperatura queda reflejado en el modelo cinético propuesto por Xu y Froment [79] por un aumento en el recubrimiento de la superficie del catalizador por átomos de oxígeno.

En el caso de catalizadores Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, se ha propuesto que el aluminato de níquel (NiAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>) puede estar presente sobre la superficie del catalizador. En este sentido, el aluminato de níquel no es activo para el reformado de metano con agua [80], pero la reducción de una superficie de aluminato de níquel puede dar lugar a la formación de centros activos, como se muestra en el esquema 1.6.3. Estos centros tienen distinta actividad específica que los centros obtenidos a partir de la reducción de NiO.



**Esquema 1.6.3.-** Formación de centros activos en una superficie de NiAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>.

## Cinética del reformado con vapor de agua de hidrocarburos ligeros y naftas

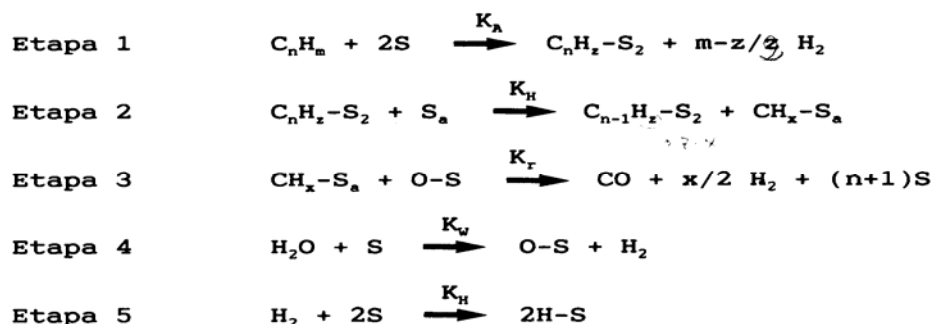
En la tabla 1.6.2 se presentan algunos estudios cinéticos para distintos hidrocarburos. Como ocurre en el caso de metano, existen notables diferencias con el hidrocarburo, catalizador y condiciones de reacción.

Hidrocarburo	Catalizador	T (°C)	P (atm)	Velocidad Proporcional a (1)	Ref.
etano	Ni/Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	300-600	1	$\frac{hc^0}{1 + aA/H}$	(Meshenko, 1977)
	Ni/MgO/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	700-950	1	$hc^{0.6} A^{0.4} H^{0.2}$	(Rostrup-Nielsen, 1973)
	Ni/MgO	500-600	1	$hc^{0.54} A^{-0.33} H^{0.2}$	(Rostrup-Nielsen, 1973)
propano	Ni/soportado	620-1000	1-10	hc	(Yarze, 1960)
	Ni/SiO <sub>2</sub> ó C	500-750	1	$hc^{0.75} A^{0.6}$	(Moayeri, 1976)
n-butano	Ni/SiO <sub>2</sub>	370-450	1	hc <sup>0</sup> A <sup>1</sup>	(Saito, 1970)
	Ni-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (coprecipitación)	350-600	14	hc	(Rogers, 1966)
	Ni/α-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	698-748	30	hc <sup>0</sup> A <sup>1</sup>	(Batta, 1967; Balashova, 1966)
	Ni-u/α-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	404-491	30	hc <sup>1</sup> A <sup>-0.6</sup>	(Nicklin, 1970)
N-C <sub>6</sub> H <sub>14</sub>	Ni	500-800	1-30	hc <sup>0</sup> A <sup>0</sup>	(Nozarov, 1975)
	Ni-γ-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (catalizador CRG)	460-505	14	hc <sup>0.3</sup> A <sup>0</sup>	(Phillips, 1969)
ciclo-C <sub>6</sub> H <sub>12</sub>	Ni/SiO <sub>2</sub>	400-460	1	hc <sup>0</sup> A <sup>n</sup>	(Balashova, 1966)
	Ni/C		0 < n < 1		
	Ni/γ-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	460-505	14	hc <sup>0.3</sup> A <sup>0</sup>	(Phillips, 1969)
N-C <sub>7</sub> H <sub>16</sub>	Ni/WO <sub>3</sub>	450-600	1	A <sup>1</sup> (1+aCO <sub>2</sub> +bH)	(Kato, 1973)
	Ni/Soportado	620-1000	1	hc <sup>1</sup>	(Yarze, 1960)
	Ni/MgO	450-600	5-30	hc <sup>1</sup> A <sup>0.2</sup> H <sup>0.8</sup>	(Totlup, 1982)
	Rh/MgWO <sub>4</sub>	500	1	$\frac{hc A}{1 + a hc}$	(Takami, 1977)
Tolueno	Rh/γ-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	520	1	hc <sup>0</sup> A <sup>0</sup>	(Kikuchi, 1975)
	Rh/γ-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	400-500	1	hc <sup>0.1</sup> A <sup>1.8</sup>	(Grenoble, 1978)
	Rh/Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	625	1-20	$\frac{hc A}{(1+ahc+b A)^2}$	(Kochlefl, 1977)

(1) hc, A, H, CO y CO<sub>2</sub> representan las presiones parciales del hidrocarburo, agua, hidrógeno, CO y CO<sub>2</sub>, respectivamente

Tabla 1.6.2.- Cinética del reformado de hidrocarburos con vapor de agua [81].

De acuerdo con el modelo presentado para el metano (esquema 1.6.2), en el esquema 1.6.4 podemos ver la secuencia de reacciones propuesta para la transformación de hidrocarburos con dos o más átomos de carbono [82]:



**Esquema 1.6.4.-** Secuencia de reacciones en el reformado de hidrocarburos con 2 o más átomos de carbono.

donde S y S<sub>a</sub> son centros de adsorción y S<sub>2</sub> hace referencia a centros dobles de adsorción actuando al mismo tiempo. Según este esquema, el hidrocarburo se quimisorbe sobre un centro doble (S<sub>2</sub>) seguido por una escisión en la posición α de enlaces C-C. Las especies C<sub>1</sub> resultantes reaccionan con agua adsorbida y disociada dando los productos de reacción.

Sobre esta base, la ecuación obtenida para la transformación de etano sobre un catalizador Ni/MgO a presión atmosférica y 773 K sería la (1.6.12) [83].

$$r = \text{cte } hc^{0.54} A^{-0.33} H^{0.2} \quad (1.6.12)$$

donde hc, A y H representan las presiones parciales de hidrocarburo, agua e hidrógeno respectivamente. El orden de reacción para el agua en esta ecuación varía, dependiendo de la temperatura de reacción, desde -0.6 a -0.2, entre 723 y 773 K respectivamente.

De acuerdo con el esquema propuesto, el orden negativo con respecto al agua depende de la magnitud de K<sub>w</sub> (constante de equilibrio de la adsorción-disociación de agua, etapa 4) pero también de la relación entre k<sub>A</sub> y k<sub>r</sub> (constantes de velocidad de la etapas de adsorción-disociación y escisión de enlaces C-C del hidrocarburo, etapas 1 y 2

respectivamente). Cuando el segundo término en el denominador es dominante, el orden cinético respecto a la escisión será menor que uno.

Para butano e hidrocarburos superiores, el orden de reacción para el hidrocarburo tiende a cero cuando  $k_A$  aumenta, debido al aumento de la reactividad del hidrocarburo con el peso molecular del mismo. Este hecho se ha explicado por la mayor velocidad de adsorción del hidrocarburo. Un ejemplo claro es el reformado de benceno, donde se observa un orden de reacción de benceno negativo debido a su rápida adsorción y elevado valor de  $k_A$  [84].

La temperatura puede influir drásticamente en la ecuación de velocidad, dado que algunas de las constantes cinéticas (adsorción del hidrocarburo, disociación del agua, etc.) están fuertemente afectadas por la temperatura.

El soporte también está implicado en la reacción de reformado al influir en la activación del agua. Este efecto se puede observar en la variación del orden de reacción para el agua en la transformación de etano sobre catalizadores de Ni/MgO, Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> [85] dopados con sodio o potasio (tabla 1.6.3). Los catalizadores que contienen magnesio libre, muestran órdenes aparentes para el agua negativos, mientras que los catalizadores soportados sobre espinelas Mg/Al o Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> muestran orden cero o ligeramente positivos. Por otro lado, la adición de potasio causa un descenso significativo del orden aparente del agua [86].

Catalizador	% Ni	% alcalino	Coefficientes cinéticos	E <sub>a</sub> (KJ/mol)
Ni/MgO	25	0.07 Na	hc <sup>0.54</sup> A <sup>-0.33</sup> H <sup>0.2</sup>	75.8
	25	0.08 Na	hc <sup>0.54</sup> A <sup>-0.52</sup> H <sup>0.2</sup>	
	25	0.14 K	hc <sup>0.54</sup> A <sup>-0.4</sup> H <sup>0.2</sup>	79.2
	25	0.53 K	hc <sup>0.54</sup> A <sup>-1.8</sup> H <sup>0.2</sup>	
Ni/Mg Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	25	0.01 Na	hc <sup>0.54</sup> A <sup>0</sup> H <sup>0.2</sup>	82.1
	25	1.53 K	hc <sup>0.54</sup> A <sup>0</sup> H <sup>0.2</sup>	
Ni/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	16	0.04 Na	hc <sup>0.54</sup> A <sup>0.13</sup> H <sup>0.22</sup>	

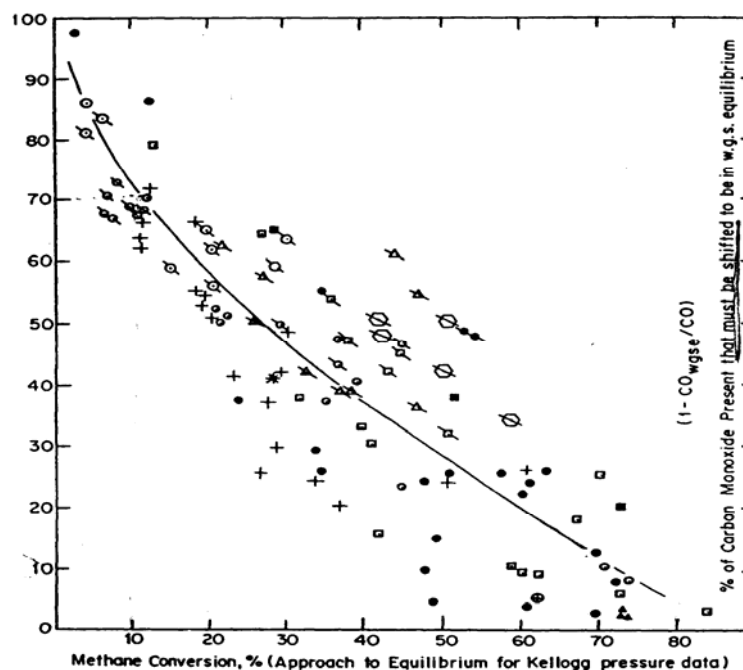
**Tabla 1.6.3.-** Influencia del soporte sobre los coeficientes cinéticos en el reformado de etano con vapor de agua.

## Cinética de la transformación de CO

En la mayoría de los estudios cinéticos del reformado con agua, la reacción de descomposición de CO con agua (reacción de Water Gas Shift, WGS, ecuación 1.6.3) alcanza el equilibrio termodinámico en las condiciones de operación habituales, lo que facilita el análisis cinético de los datos.

Experimentalmente, el seguimiento de la reacción de descomposición de CO con agua es difícil, ya que incluso en las líneas calientes de después del reactor, puede seguir produciéndose la reacción.

Van Hook [87] presenta una correlación entre la aproximación al equilibrio para la reacción de descomposición de CO y la conversión de metano. La correlación de datos obtenidos por varios autores [88] muestra que el monóxido de carbono decrece desde un 70% a, prácticamente, cero (con respecto a la cantidad en el equilibrio) cuando la conversión de metano aumenta del 10 al 80% (figura 1.6.4). Según el autor, estos resultados son independientes de las condiciones de operación y el catalizador usado.



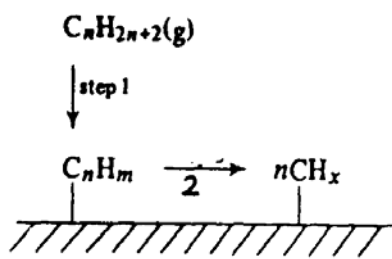
**Figura 1.6.4.-** Correlación la reacción de transformación de CO y la conversión de metano, de acuerdo con los resultados publicados por varios autores [88].



Resultados de la reacción de descomposición de CO a 573 K sobre distintos metales soportados indican que ésta es muy rápida en las condiciones normales de reformado [89]. En el caso del níquel se observan órdenes aparentes para agua y CO de 0.6 y -0.14, respectivamente, mientras que la energía de activación de la transformación de CO es de 78 kJ/mol.

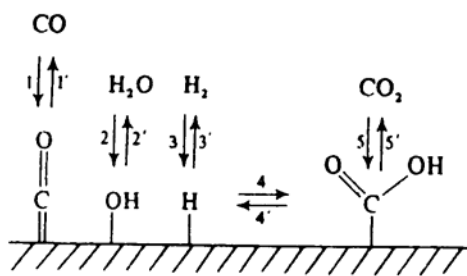
### 1.6.3.- Mecanismo de reformado de hidrocarburos con vapor de agua de agua

De acuerdo con la secuencia de reacciones propuesta en los estudios cinéticos (esquemas 1.6.2 y 1.6.4), el mecanismo de reacción implica la adsorción del hidrocarburo sobre centros metálicos (esquema 1.6.5). La etapa 2 representa reacciones consecutivas con escisión de enlaces C-C en posiciones  $\alpha$ .

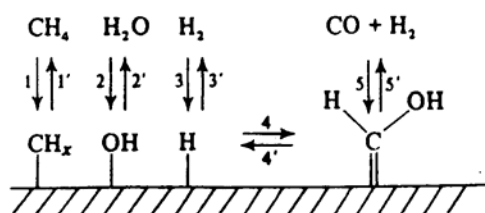


Esquema 1.6.5.- Adsorción de hidrocarburo sobre centros metálicos.

En el caso del metano la formación de intermedios  $\text{CH}_x$  adsorbidos, puede dar lugar a la obtención de especies  $(\text{CH}_2\text{OH})_{\text{ads}}$  o  $(\text{CHO})_{\text{ads}}$  de acuerdo con Ross [87]. En los esquemas 1.6.6 y 1.6.7 se muestran representaciones gráficas correspondientes a la formación de estas especies.



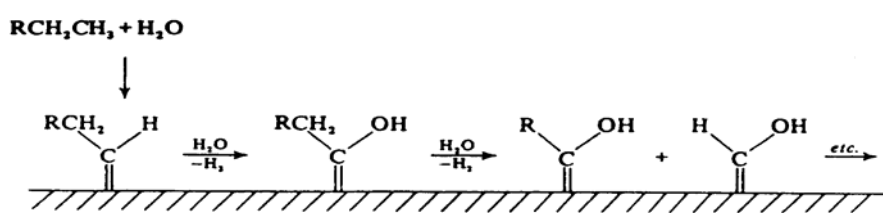
Esquema 1.6.6.- Formación de intermedios y productos.



Esquema 1.6.7.- Formación de intermedios y productos.

La formación de  $\text{CO}_2$  se produce a partir de especies  $\text{CO}$  adsorbidas en la superficie por interacción con grupos  $\text{OH}$ . Estas especies  $\text{CO}$  adsorbidas puede producirse por readsorción del  $\text{CO}$  formado (reacción paralela) o por reacción consecutiva de especies adsorbidas.

En el caso de hidrocarburos superiores se puede indicar un esquema reactivo similar con la formación de especies  $\text{C}_1$  parcialmente oxidadas (esquema 1.6.8)

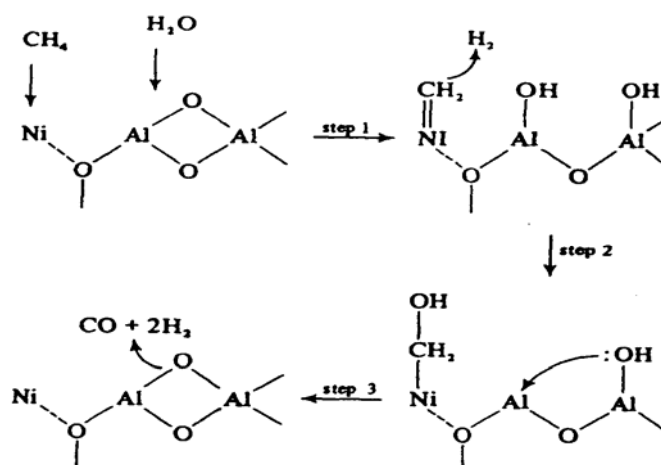


Esquema 1.6.8.- Formación de especies  $\text{C}_1$ .

La formación final de  $\text{CO}$  y  $\text{CO}_2$  puede ser similar a la indicada para metano (esquemas 1.6.6 y 1.6.7).

La distribución final de los productos vendrá fijada no sólo por la composición del catalizador, sino también, por las condiciones de reacción. En este sentido la aceleración o deceleración de las distintas etapas que intervienen en el proceso (adsorción del hidrocarburo, activación del agua, desorción de productos) pueden ser etapas limitantes de la velocidad de reacción, además de la reacción entre especies adsorbidas [90].

Un mecanismo más detallado de la formación de  $\text{CO}$  a partir de metano y agua sobre catalizadores  $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$  se ha descrito de acuerdo con el esquema 1.6.9 [91].

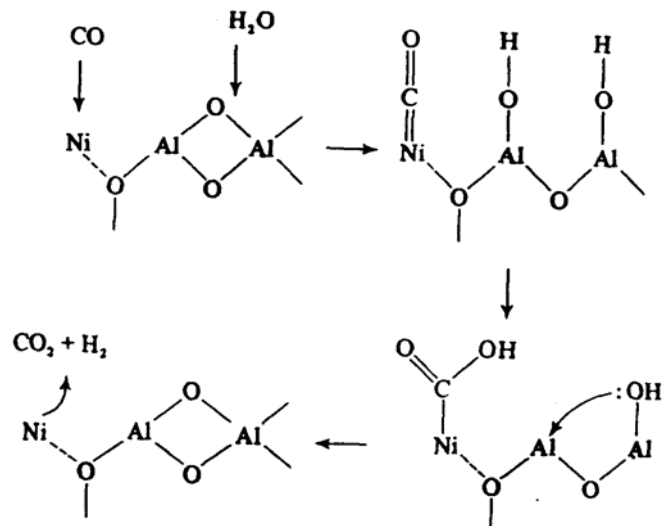


**Esquema 1.6.9.-** Formación de productos en el reformado de metano con vapor de agua sobre catalizadores Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

El metano y el agua se adsorben sobre Ni y Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> respectivamente [92]. Los diferentes grados de interacción entre ambos centros, producidos por cambios del método de preparación del catalizador, soporte o presencia de aditivos, pueden modificar la etapa limitante de la velocidad de reacción.

Según algunos autores la adsorción del hidrocarburo sería la etapa limitante de velocidad de reacción [93]. Sin embargo, también se ha observado que la reacción entre el hidrocarburo y el agua adsorbidos sobre la superficie del catalizador [94] o la desorción de CO y CO<sub>2</sub> [95] pueden ser las etapas lentas de reacción.

Por analogía con el esquema 1.6.9, la reacción de CO con agua para la formación de CO<sub>2</sub> e H<sub>2</sub> vendría dado por el esquema 1.6.10, en donde especies CO adsorbidas sobre centros metálicos interaccionan con grupos OH adsorbidos sobre los centros Al del soporte. En este sentido, la desorción de CO<sub>2</sub> puede ser la etapa limitante de la reacción, como lo demuestran los resultados obtenidos a partir de mezclas CO, H<sub>2</sub> y CO<sub>2</sub> [96].



Esquema 1.6.10.- Formación de productos en la reacción de transformación de CO con agua.

## **1.7- Catalizadores utilizados en el proceso de reformado de hidrocarburos con vapor de agua**

El reformado catalítico de hidrocarburos con vapor de agua es una de las tecnologías de gran importancia en la producción de hidrógeno. En la última década su interés ha aumentado debido a la atención que se centra en las pilas de combustible. Los esfuerzos actuales de investigación están enfocados en el desarrollo de catalizadores para mejorar la actividad, selectividad y estabilidad en un rango amplio de condiciones de operación. Aunque la formación de coque es el inconveniente más importante para los catalizadores basados en níquel, que como veremos en este apartado es el metal más empleado en los catalizadores utilizados en el proceso de reformado con vapor de agua, su bajo costo y el funcionamiento a largo plazo justifican la investigación adicional.

En el diseño y formulación de un catalizador para la reacción, se han de considerar aquellos aspectos del proceso que afectan a la actividad, propiedades fluidodinámicas adecuadas del catalizador y mantenimiento de estas propiedades a lo largo del tiempo de operación. En particular, el catalizador debe ser estable en presencia de una presión parcial de agua elevada (relación  $P_{H_2}/P_{H_2O} \ll 1$ ), y temperatura de operación entre 773-1173 K. Como consecuencia de esto, el diseño de un catalizador de reformado de hidrocarburos para obtención de hidrógeno no es una tarea fácil. Las consideraciones más importantes a tener en cuenta a la hora de realizar el diseño de este tipo de catalizadores son: peso, tamaño, actividad, coste, tiempo de vida, eficiencia, versatilidad en condiciones de operación y en combustibles de diferente composición [97-104].

Se han realizado numerosos estudios sobre tipos de catalizadores utilizados en procesos de reformado de distintos hidrocarburos con vapor de agua. A continuación se incluye una pequeña revisión.

### 1.7.1.- Tipos de catalizadores: fase activa, soporte, aditivos/promotores.

#### *Fase activa*

Desde el inicio de los estudios sistemáticos de la reacción de reformado de hidrocarburos con vapor de agua, se puso de manifiesto que los metales son los catalizadores más activos para esta reacción [105]. Dentro de los metales, los más activos son los del grupo VIII del sistema periódico.

Además de la actividad, otro factor a tener en cuenta es que el metal debe mantener su estado de oxidación en presencia del vapor de agua a temperaturas elevadas  $\sim 773$ - $1173$  K. Este hecho también limita los componentes metálicos activos a los del grupo VIII, que han de ser estables frente a la reacción 1.7.1.

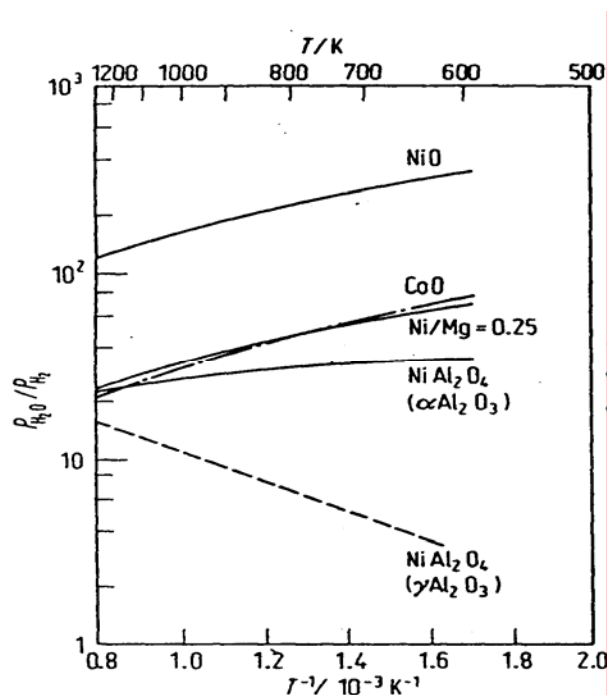


La constante de equilibrio para esta reacción viene dada por  $K_p = (P_{H_2}/P_{H_2O})^n$ , y tiene un valor menor que 1 para los metales del grupo VIII, excepto para el hierro a temperaturas de reacción de  $\sim 823$  K. El valor de  $K_p$  disminuye cuanto menor es la energía de formación del óxido, aumentando en el mismo sentido la estabilidad del metal correspondiente frente a la oxidación por el agua. En la tabla 1.7.1 se muestran los valores de las entalpías de formación de los óxidos de los metales de transición del grupo VIII.

**Tabla 1.7.1.-** Entalpías de formación de los óxidos de metales de transición del grupo VIII [106].

Óxido	$(-\Delta H_f^\circ)$ (kcal/mol)
NiO	58,9
FeO	96,5
CoO	57,2
RuO <sub>2</sub>	52,5
Rh <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	68,3
PdO	20,1

Los metales del grupo VIII además de ser los más activos para el proceso estudiado, son también los más resistentes frente a la oxidación. Así, si tenemos en cuenta tanto la actividad como la estabilidad del metal, y nos atenemos a criterios económicos, el níquel es el metal más adecuado y, por tanto, el más empleado en los catalizadores comerciales de reformado de hidrocarburos con vapor de agua [107].



**Figura 1.7.1.-** Constante de equilibrio para la reducción de metales en distintos catalizadores [108].

La variación de la constante de equilibrio para la reacción de reducción (inversa de la reacción 1.7.1) con la temperatura para el NiO, CoO y algunos compuestos de níquel se puede ver en la figura 1.7.1.  $P_{H_2O}/P_{H_2}$  varía con la temperatura, de manera que un aumento de la temperatura favorece la oxidación del metal. La curva superior de esta figura predice que el níquel metálico es estable, con un porcentaje en volumen de hidrógeno en agua del 0.3 y 0.6 %, a 673 y 1073 K, respectivamente. Gráficos de estabilidad como el de la figura 1.7.1, aunque útiles para comparar distintos componentes entre sí, no pueden emplearse para deducir hipotéticas condiciones de trabajo reales, puesto que esas curvas se han deducido a partir de datos termodinámicos correspondientes a los compuestos puros, sin considerar los efectos del soporte, aditivos, y la influencia del tamaño de cristal en su oxidación por vapor de agua. Así, la energía libre del óxido decrece al incorporarse en una matriz sólida del tipo MgO ó

$\text{Al}_2\text{O}_3$ , con lo que el cociente  $P_{\text{H}_2\text{O}}/P_{\text{H}_2}$  mínimo necesario para mantener el metal en estado reducido aumenta. Los catalizadores convencionales de reformado se basan probablemente en ese tipo de óxidos, y son mucho más resistentes a la oxidación que el NiO puro. Este hecho indica que la relación  $P_{\text{H}_2\text{O}}/P_{\text{H}_2}$  necesaria para mantener el níquel en estado reducido depende de la estructura de los catalizadores individuales. Desde un punto de vista práctico, y teniendo en cuenta los efectos debidos a la interacción con el soporte y el tamaño de cristal, los catalizadores de níquel reducido se oxidan cuando se exponen a vapor de agua que contiene aproximadamente un 2-10 % en volumen de hidrógeno ( $P_{\text{H}_2\text{O}}/P_{\text{H}_2} \sim 10-50$ ), a las temperaturas normales de reformado (superior a 773 K) [109].

El proceso de reformado de hidrocarburos con vapor de agua se ha estudiado sobre catalizadores que se pueden clasificar en dos grandes grupos: catalizadores basados en metales preciosos y catalizadores basados en metales no nobles. Existen estudios de reformado de hidrocarburos con vapor de agua usando distintos metales, tales como: Ni, Co, Pt, Pd, Ru, Rh, Ir, Cu, Cr, Fe, Au, Ag, Sn, o bimetálicos tales como Pt-Ni, Pd-Ni o trimetálicos Pt-Pd-Rh.

### ***Soportes***

Las condiciones de operación a las que están expuestos los catalizadores de reformado son bastante severas, con temperaturas elevadas y una alta presión parcial de vapor de agua. Por lo tanto, las propiedades físicas del catalizador son muy importantes, y la formulación de un catalizador para su uso industrial debe dar lugar a un producto con una resistencia física muy elevada, y que además posea una actividad elevada.

Para lograr estos objetivos se han empleado óxidos refractarios de área específica relativamente baja como soportes, tales como alúminas, óxidos de magnesio y circonas. A estos componentes se añade un aglomerante que no contiene sílice, normalmente aluminato cálcico.

Los soportes de área elevada, como  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ , sólo se emplean en el reformado de hidrocarburos a baja temperatura, ya que sinterizan y pierden resistencia mecánica a



temperaturas superiores a 773 K especialmente en presencia de una presión parcial de vapor de agua elevada. A temperaturas más altas, la fase estable es  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ , de área superficial mucho menor [110].

Es importante la elección del soporte del catalizador desde el punto de vista de la facilidad de reducción del óxido de níquel y de su estabilidad a presiones parciales de vapor de agua elevadas.

En la literatura se observa que los metales activos para el proceso, se estudian soportados sobre distintos óxidos tales como:  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{MgO}$ ,  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{La}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CeO}_2$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{ZrO}_2$ ,  $\text{V}_2\text{O}_5$ ,  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ ,  $\text{Ta}_2\text{O}_5$ ,  $\text{WO}_3$ ,  $\text{MnO}_2$ ,  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{SnO}_2$ ,  $\text{ZnO}$ ,  $\text{ZrO}_2$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Y}_2\text{O}_3$ , óxidos mixtos de éstos, óxidos de tipo espinela como  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$ , óxidos con estructura de fluorita y también perovskitas.

### ***Aditivos***

La formulación del catalizador es importante para conseguir que éste mantenga sus características físicas y catalíticas durante el proceso de reformado con vapor en las condiciones de operación a las que se lleva a cabo, puesto que bajo estas condiciones de reacción, el catalizador sufre desactivación con el tiempo (los aspectos relacionados con la desactivación del catalizador se discutirán en el apartado 1.8 de la presente introducción).

Los aditivos que se introducen en la formulación del catalizador se añaden con el objeto de mejorar sus características catalíticas, tales como actividad y estabilidad, aumentando la resistencia del material frente a los mecanismos de desactivación que discutiremos en el siguiente apartado [111].

Interesa modificar el catalizador con el fin de que posea propiedades tales como: mayor resistencia frente a la sinterización y deposición de coque, propiedades conductoras de iones óxido para intervenir de forma positiva en el mecanismo de la reacción, y también que mantenga el metal disperso y en el estado de oxidación adecuado.

La adición de elementos tales como Cu, La, Mo, Ca, Ce, Y, K, Cr, Mg, Mn, Sn, Sr, W, V, Rh, Pd y sus posibles combinaciones se ha mostrado que producen un efecto positivo sobre la actividad y la estabilidad del níquel, bien disminuyendo el sinterizado del metal y la deposición de coque sobre la superficie catalítica, o bien aumentando la dispersión del metal (mediante una fuerte interacción metal-soporte) dando como resultado un íntimo contacto entre los gases reactantes y el metal/soporte que componen el catalizador.

Existen trabajos en la literatura en los que se ha estudiado el efecto beneficioso que produce la adición de elementos como metales alcalinos (Na, K), alcalino-térreos (Ca, Mg) y tierras raras (La, Ce). Y también la adición de otros metales de transición formando aleaciones bimetálicas en algunos casos y agrupaciones metálicas de un metal sobre otro, en otros casos M-M; M = Ag, Bi, Co, Cu, Mn, Ni, Pd, Ru, Sn, Ti, Au, Co.

### ***Aspectos de interés en catalizadores del tipo metal soportado (metal/óxido):***

La naturaleza de los centros activos (geometría) puede conducir la reacción a través de un mecanismo u otro, suprimiendo o favoreciendo unas reacciones u otras, de forma que se pueden obtener selectividades distintas [112]. Los aspectos de mayor interés son los siguientes:

- **Dispersión del metal.-** superficies más abiertas (centros con baja densidad de energía) (stepped surfaces) tienen mayor reactividad en rotura de enlaces H-H, C-H, C-C, que las superficies con bajo índice de cristal.
- **Aleaciones bimetálicas.-** producen cambios en la reactividad y selectividad, modifican la dispersión de las especies metálicas activas, y también modifican su estructura electrónica influyendo sobre la fuerza de enlace entre las especies adsorbidas y la reactividad.
- **Tamaño de partícula.-** Ciertas reacciones están favorecidas en partículas más pequeñas (dispersión elevada) y otras en partículas de gran tamaño (dispersión

baja), mientras que hay reacciones catalizadas por los bordes del cristal o por terrazas.

La dispersión del metal (y por tanto el tamaño y geometría de las partículas) se puede modificar a través de la influencia que ejerce el soporte sobre las propiedades intrínsecas del metal que soportan, ó bien mediante aleaciones con otros metales. En este sentido la naturaleza de la fase activa, del soporte y de los aditivos es muy importante a la hora de diseñar un catalizador.

### ***Influencia de algunos factores en catálisis heterogénea***

- dilución de centros activos (está relacionada con la dispersión del metal, puede influir sobre algunos aspectos geométricos y/o electrónicos)
- empleo de aleaciones bimetálicas (también afecta a consideraciones geométricas o electrónicas)
- características relacionadas con las superficies cristalinas (relacionado con la influencia de las irregularidades en la red)
- influencia de las interacciones metal-soporte

También son importantes las condiciones experimentales y la composición de la fase gas que induce modificaciones de la superficie del catalizador.

### **1.7.2.- Formulación de catalizadores industriales**

La fase activa de todos los catalizadores industriales de reformado es el níquel, soportado sobre un óxido metálico de área relativamente baja, con un aglomerante, e incluyendo otros aditivos, como metales alcalinos, potasio en particular, que reducen la deposición de carbón sobre el catalizador [113]. En la tabla 1.7.2 podemos ver algunos ejemplos de catalizadores comerciales:

Compañía//Catalizador//Alimento			NiO	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MgO	MgAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	CaO	SiO <sub>2</sub>	K <sub>2</sub> O
BGC	CRG B	Nafta	79	20-21	-	-	-	-	0.75-3.3
ICI	46-1	Nafta	22	26	11	-	13	16	7

ICI	46-1	Nafta	10-25						1.5
ICI	46-1 P	Nafta	22	26	11		13	16	7
ICI	46-4	C <sub>2</sub> /C <sub>3</sub>	+	+			+		
ICI	57-3	Gas natural	12	78	-	-		10	(0.1)
ICI	25-4M	Gas natural	15	70				13	1.5
Topsøe	RKS-1	Gas natural	15	-	-	85	-	(0.1)	<500 ppm
Topsøe	R67	Natural gas/LPG	15	-	-	85	-	(0.1)	<500 ppm
Topsøe	RKNR	Nafta	34	12	54				
UCI	C-11-9	Gas natural	11-20						
UCI	G-56	hidrocarburos ligeros	15-25						
UCI	G-90	hidrocarburos ligeros	7-15						
UCI	G-90C	hidrocarburos C <sub>3</sub> -C <sub>4</sub>	15	70-76				5-8	
UCI	G-90B	hidrocarburos C <sub>3</sub> -C <sub>4</sub>	11	76-82				6-9	
UCI	G-91	hidrocarburos C <sub>3</sub> -C <sub>4</sub>	11	76-82				6-9	desconocido
BASF	G1-25S	Gas natural	15						
BASF	G1-25/1	Nafta	25	66			8	<0.2	1
BASF	G1-50	Nafta	20	32	11		16	14	7

**Tabla 1.7.2.-** composición de algunos catalizadores comerciales [113].

### **Catalizadores ICI**

Existen distintas formulaciones según el proceso en el que vayan a operar. Así, los catalizadores para reformado de gas natural a elevadas presiones y temperaturas, que presentan menos problemas de deposición de carbón que el reformado de nafta, no contienen potasio y emplean aluminato de calcio como aglomerante.

El catalizador para reformado de naftas (hidrocarburos con más de cuatro átomos de carbono) es más complejo. En este caso, la formación de carbón sobre el catalizador durante el proceso es uno de los problemas más graves. El carbón puede formarse de diversas maneras, por craqueo homogéneo o catalítico sobre la superficie de níquel o sobre el soporte. Así, se han seguido dos vías complementarias para afrontar este problema [114]: en primer lugar, evitar en lo posible la formación de carbón y en segundo lugar, aumentar su velocidad de combustión.

Con respecto al primer objetivo, la disminución de la fracción de volumen vacío del lecho catalítico disminuye el craqueo térmico con respecto al catalítico. Sin embargo, desde un punto de vista práctico, esta fracción no puede disminuirse excesivamente

debido a la pérdida de carga a lo largo del lecho catalítico. La disminución de temperatura decrece la velocidad de deposición de carbón, pero también la de reformado y, por tanto, la conversión máxima alcanzable desde el punto de vista termodinámico, por lo que tampoco es una solución aceptable.

Es bien conocido que los sólidos ácidos son activos en el craqueo de hidrocarburos y que dan lugar a la deposición de cantidades importantes de coque. Esta es la razón por la que se tiende a emplear óxidos con carácter más básico como soportes, tales como óxidos de magnesio y espinelas  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{MgO}$ . Estos catalizadores pueden trabajar a una relación agua/carbono de aproximadamente 4, comparada con ~ 10 a la que trabajaban los catalizadores de primera generación basados en óxidos ácidos. Aún así, esta relación es demasiado alta en términos prácticos, siendo necesario alcanzar una relación mínima agua/carbono de 1.5, sólo ligeramente superior a la relación termodinámica de 1. La deposición de coque disminuye drásticamente en esas condiciones mediante la adición de compuestos alcalinos, en particular potasio, tal como se describe en la bibliografía [115]. Estos componentes favorecen la reacción 1.7.2 que representa la gasificación del carbono adsorbido.



Los estudios sobre la oxidación de carbón en ausencia de metales [116], indican que los carbonatos alcalinos, con un bajo punto de fusión, tienen una elevada actividad en la oxidación de carbón. Esta actividad aumenta con el peso atómico del metal, mientras que, los carbonatos de metales alcalinotérreos, más refractarios, son menos activos. Por último, los óxidos  $\text{UO}_2$ ,  $\text{TiO}_2$  y  $\text{Al}_2\text{O}_3$  son prácticamente inactivos.

En las condiciones de trabajo, el compuesto de metal alcalino tiene una movilidad superficial elevada, aumentando la velocidad de reacción del carbón con él y manteniendo la superficie de níquel libre de carbón. Este fenómeno provoca una ligera pérdida de actividad de los catalizadores que contienen metales alcalinos, pero aun así se mantiene a niveles aceptables tal como ha sido puesto de manifiesto por Rostrup-Nielsen empleando catalizadores de níquel en el reformado de etano preparado sobre diferentes soportes [117]. El potasio es más efectivo que el sodio en la eliminación de carbonos pero al mismo tiempo disminuye mucho más la actividad específica en el

proceso de reformado que el sodio. Hay que destacar el hecho de que el efecto del metal alcalino depende del tipo de soporte, siendo más efectivo en el orden  $\text{MgO} > \text{MgAl}_2\text{O}_4 > \text{Al}_2\text{O}_3$ , es decir, en orden decreciente de acidez. Se ha sugerido [118] que este comportamiento indica que el metal alcalino es también capaz de migrar y reaccionar con cualquier centro ácido del soporte, dificultando de esta manera la formación de carbón por craqueo.

La movilidad del álcali sobre la superficie del catalizador, aunque necesaria desde el punto de vista catalítico, implica también una pérdida del metal alcalino por volatilización. Esta pérdida puede ser tolerable siempre que exista una fuente permanente de álcali liberando progresivamente pequeñas cantidades de metal. La solución encontrada por ICI consiste en usar un soporte que contiene un componente no volátil que se descompone lentamente durante la operación, liberando el álcali móvil [119]. Este compuesto es la kalsilita  $\text{KAlSiO}_4$ , que reacciona lentamente con  $\text{CO}_2$  y vapor de agua para formar carbonato potásico.

La alúmina y la sílice liberadas por la descomposición de la kalsilita, reaccionan con magnesio y sílice para formar espinelas y compuestos como la montecellita ( $\text{CaO.MgO.SiO}_2$ ). El catalizador 46-1, con un 7% en peso  $\text{K}_2\text{O}$ , ha estado en uso en varias plantas durante más de tres años [120].

### **Catalizadores BCG**

Estos catalizadores están diseñados para operar a temperaturas relativamente bajas, del orden de 773 K. Los catalizadores óptimos tienen un elevado contenido de níquel (~ 75 % en peso) Estos catalizadores combinan una elevada actividad con una resistencia al envenenamiento por formación de carbón superior a la de los catalizadores con bajo contenido en níquel, para concentraciones de potasio comparables [121]. Tanto el óxido de magnesio como el de calcio son menos efectivos que el potasio en evitar la deposición de carbón. El contenido óptimo de potasio aumenta al disminuir la cantidad de níquel, siendo alrededor de 1% para el 75% de NiO.

### **Catalizadores Haldor-Topsoe**

Estos catalizadores se han diseñado para el mismo tipo de procesos que los catalizadores de ICI. Los trabajos de Rostrup-Nielsen [122], le llevaron a la conclusión de que, dadas las condiciones de operación es necesario evitar en la formulación del catalizador tanto el álcali como la sílice libre, y además, han demostrado que la actividad específica del níquel en la reacción de reformado disminuye fuertemente en presencia de metales alcalinos [123]. Por lo tanto, se desarrolló otra vía de aproximación para diseñar catalizadores comerciales, encontrando que los catalizadores que contienen un exceso de MgO son capaces de resistir el envenenamiento por formación de carbón. En la etapa de calcinación del catalizador, la alúmina y la magnesia reaccionan para formar una fase  $MgAl_2O_4$  tipo espinela, que da lugar a un catalizador de gran resistencia mecánica.

En la formulación de un catalizador para el reformado de naftas se observa un contenido muy elevado de MgO para evitar en lo posible, la formación de carbón.

### **1.7.3.- Activación de catalizadores**

Una vez introducido el catalizador en el reactor es necesario proceder a su reducción. En las plantas industriales, la reducción puede efectuarse con agentes reductores tales como hidrógeno, amoníaco, metanol o hidrocarburos, diluidos en una corriente de vapor de agua [124].

El proceso de reducción sigue la secuencia: a) disociación del hidrógeno, b) difusión superficial de los átomos de hidrógeno hacia el centro NiO donde tiene lugar la reacción, c) ruptura de los enlaces Ni-O formándose átomos  $Ni^0$ , d) nucleación de los átomos  $Ni^0$  formando pequeñas agrupaciones metálicas de níquel y e) crecimiento de estas agrupaciones formando cristales de níquel.

Este proceso de reducción va a depender de la morfología y accesibilidad de los granos de NiO, de la forma y tamaño de estas partículas, de la distribución de tamaños

de poro, de la orientación preferencial de estas partículas de NiO y de la interacción con el soporte.

Tal como se discutió anteriormente, la energía libre de formación del NiO decrece por interacción con el soporte, y aún más lo hace cuando existen compuestos del tipo  $\text{NiAl}_2\text{O}_4$  [125]. Además, en estos casos, la velocidad de reducción también disminuye.

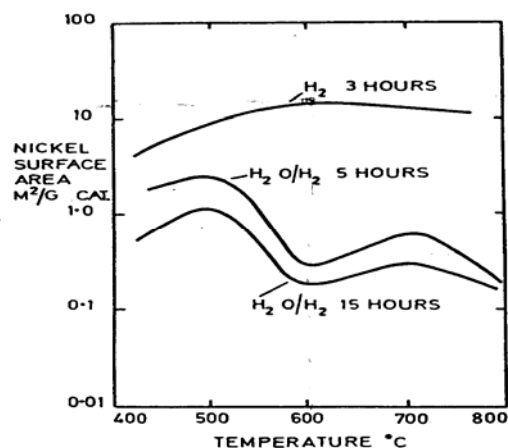
La adición de óxidos que son más fácilmente reducibles que el NiO, como  $\text{Ag}_2\text{O}$  y  $\text{CuO}$ , aceleran la reducción del NiO, mientras que los óxidos menos reducibles, como  $\text{Al}_2\text{O}_3$  y  $\text{ZrO}_2$ , inhiben la reducción. La facilidad de la reducción del NiO es proporcional a la relación entre la constante de equilibrio de la reducción del óxido añadido con respecto a la del óxido de níquel [126].

Los aditivos como los óxidos de metales alcalino-térreos y tierras raras ( $\text{MgO}$ ,  $\text{CaO}$ ,  $\text{BaO}$ ,  $\text{ZrO}_2$  y  $\text{La}_2\text{O}_3$ ) se introducen frecuentemente en la formulación de los catalizadores de reformado con vapor porque introducen ventajas tales como menor acidez del soporte, mayor dispersión metálica, mejor activación del agua, e influyen en la reducción del óxido de níquel previa a la reacción [127]. Los catalizadores con cantidad similar de NiO muestran temperaturas de reducción creciente según el siguiente orden  $\text{MgO} > \text{CaO} > \text{La}_2\text{O}_3 > \text{SrO}$ .

Cuando se forma aluminato de níquel, se requieren  $\sim 1073$  K para lograr la reducción completa del catalizador [128]. En presencia de óxido de magnesio también disminuye drásticamente la velocidad de reducción del NiO, siendo necesarias en este caso temperaturas de activación de  $\sim 1073 \pm 50$  K [129].

En las plantas industriales, la activación se lleva a cabo con mezclas de vapor de agua e hidrocarburos a una relación  $\text{H}_2\text{O}/\text{hidrocarburo} = 5-10$ , y baja presión. Los hidrocarburos craquean térmicamente y el hidrógeno y/o el carbón resultantes actúan como iniciadores del proceso de reducción que se mantiene con el hidrógeno producido en la reacción de reformado [130].





**Figura 1.7.2.-** Efecto de las condiciones de reducción sobre la superficie activa.

En la figura 1.7.2 [131], se muestran algunos resultados de la reducción de un catalizador. Generalmente, reduciendo sólo con hidrógeno se obtiene una mayor superficie activa que reduciendo con  $H_2O/H_2 = 5$ , observándose un óptimo a una temperatura de reducción de  $\sim 873$  K. A menor temperatura, la reducción del catalizador no es completa en 3h. Por otra parte, hemos de indicar que la presencia de agua aumenta la sinterización del níquel.

## 1.7.4.- Fisicoquímica de los catalizadores de níquel

### 1.7.4.1.- Tamaño y forma de cristal metálico

Se han realizado estudios para determinar si existe una variación de la actividad de los catalizadores de níquel con el tamaño de cristal del metal. En la figura 1.7.3, se observa que, aunque la variación no es muy grande, la velocidad de reacción por unidad de superficie de níquel (frecuencia de turnover,  $N_0$ : moles de hidrocarburo convertidos por unidad de área activa y por unidad de tiempo) en el reformado de etano aumenta con el incremento del tamaño de cristal de níquel [132].

En el caso de catalizadores soportados sobre MgO con un 6% de aluminio, no se observa variación de la frecuencia de turnover cuando el tamaño de cristal varía de entre 75 y 485 Å, observándose un máximo de actividad para contenidos de níquel comprendidos entre el 15% y el 35%. Los catalizadores de Haldor-Topsoe tienen contenidos de níquel dentro de este rango.

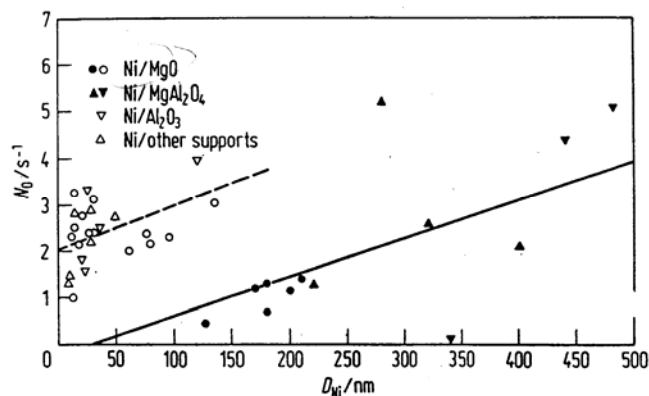


Figura 1.7.3.- Turnover y tamaño de cristal de níquel [133].

Empleando  $ZrO_2$  ó  $TiO_2$  como soporte, se obtienen valores para la frecuencia turnover muy inferiores a los de los otros soportes, especialmente en el caso de la circonita. La adición de alúmina a la circonita ( $Zr/Al = 0.44$ ) aumenta la frecuencia de turnover hasta valores comparables a los obtenidos con los catalizadores soportados sobre  $Al_2O_3$  ó  $MgO$  [134].

En el reformado de metano con vapor de agua, los catalizadores basados en aluminato de níquel (preparados por coprecipitación) también muestran variaciones de actividad específica con el tamaño de cristal metálico [135].

Un comportamiento similar se ha encontrado para catalizadores de níquel preparados por coprecipitación e impregnación [136]. Además, estos autores indican que el Ni en los materiales preparados por coprecipitación tiene una actividad específica mayor que en los catalizadores soportados preparados por impregnación.

Se han propuesto varias teorías para explicar los efectos anteriores. El efecto positivo del tamaño de cristal podría explicarse por el aumento del número de “centros activos” útiles para la reacción, suponiendo que el centro activo está formado por un número relativamente grande de átomos de Ni vecinos, cuya proporción aumentaría con el tamaño de cristal [137].

Esta hipótesis parece poco probable, debido a que los tamaños de cristal (figura 1.7.3) están por encima del rango donde esos efectos suelen ser observados en reacciones de hidrogenólisis [138]. El soporte podría influir en la forma de los cristales

(a través de un crecimiento de tipo epitaxial), y también en la proporción de los distintos planos metálicos superficiales. Sin embargo este efecto tampoco ha sido demostrado.

Por otra parte, una interacción electrónica entre el soporte y los cristales metálicos, también puede descartarse, dado el tamaño de los mismos [139].

Para explicar los resultados anteriores, se ha propuesto un modelo según el cual, sobre la superficie de los catalizadores de níquel soportados sobre alúmina, existirían dos tipos de centros metálicos activos que participarían en la reacción de reformado de metano con vapor [140]:

- i) pequeños cristales metálicos derivados de cristales de NiO (tabla 1.7.3)
- ii) átomos metálicos de Ni prácticamente aislados (monodispersos), que provienen de la reducción de aluminato de níquel. Estos átomos dispersos proceden de un Ni(II) que presenta mayor interacción con la alúmina que constituye el soporte.

**Tabla 1.7.3.-** Área activa y velocidad específica para distintos catalizadores del tipo Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

Catalizador	% Ni	área Ni (m <sup>2</sup> /g)	velocidad específica 1016 mol/s/m <sup>2</sup> Ni)
Ni/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> prec	69,8	18,8	3,5
Ni/α-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> imp	7,4	2,5	12,1
Ni/θ-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> imp	8,1	2,2	22,4
Ni/γ-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> imp	6,3	1,9	12,6
Ni/α-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> imp	23,1	3,6	4,8

prec = coprecipitación

imp = impregnación

Ambos tipos de centros metálicos tendrían actividades específicas distintas. La contribución relativa de cada tipo de centro sobre la actividad global del catalizador explicaría las variaciones de la frecuencia de turnover de la tabla 1.7.3 y la figura 1.7.3. El efecto depresor que tiene la adición de metales alcalinos sobre la actividad catalítica se explicaría por la interacción del metal alcalino con iones óxidos próximos a los átomos de níquel monodispersos [141].

**1.7.4.2.- Forma de las partículas de catalizador**

En las plantas industriales de reformado se emplean generalmente velocidades espaciales muy elevadas (entre 40000 – 70000  $\text{kg} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{h}^{-1}$ ), lo que requiere un tamaño de partícula de catalizador grande para evitar caídas de presión excesivas a lo largo del lecho catalítico. Con el fin de disminuir este problema, muchos de los catalizadores de reformado se fabrican en forma de anillos, para maximizar la fracción vacía de lecho.

Un tamaño de partícula de catalizador grande implica, en las condiciones de operación de la planta, un factor de eficacia pequeño (generalmente inferior a 0.1), de tal manera que ha de llegarse a un compromiso entre caída de presión y actividad catalítica. Esta relación se muestra en la tabla 1.7.4 para distintos tamaños y formas de partículas [142].

**Tabla 1.7.4.-** Relación entre forma y tamaño de partículas, caída de presión y velocidad efectiva [143].

$d_{\text{ex}}$ mm	$d_{\text{in}}$ mm	h mm	$d_{\text{p,s}}$ mm	$d_{\text{p,v}}$ mm	$\Psi$	$\varepsilon$	$\Delta P$ relativa	$r_{\text{ef}}$ relativa
12	5	7	7,1	10,8	0,65	0,46	1,00	1,00
12	5	12	7,1	12,5	0,63	0,49	0,68	0,82
16	8	10	8,6	14,2	0,61	0,54	0,42	0,69
16	8	16	9,6	16,6	0,58	0,55	0,35	0,61
18	8	10	10,1	15,7	0,64	0,52	0,45	0,59
18	8	16	11,4	15,4	0,62	0,52	0,63	0,54
16	4	23	5,6	15,9	0,35	0,61	0,42	0,93
23	10	23	15,2	24,6	0,62	0,51	0,33	0,43
30	14	22	17,6	28,5	0,62	0,52	0,22	0,35

donde  $d_{\text{ex}}$  y  $d_{\text{in}}$  son, respectivamente, el diámetro externo e interno de la partícula de catalizador, h es la altura de la misma,  $d_{\text{p,s}}$  y  $d_{\text{p,v}}$  son el diámetro equivalente de partícula basado en la superficie y en el volumen, respectivamente,  $\Delta P$  es la caída de presión y  $r_{\text{ef}}$  es la velocidad de reacción efectiva.

**1.7.4.3.- Estructura porosa**

La velocidad de reacción efectiva puede estar afectada por la estructura porosa del catalizador [144] a través del coeficiente de difusión efectivo,  $D_{\text{ef}}$ , que se calcula según la ecuación 1.7.3.

$$D_{ef} = \frac{\varepsilon p}{\tau} \frac{1}{1/D_B + 1/D_K} \quad (1.7.3)$$

Donde  $\varepsilon p$  es la porosidad de la partícula,  $\tau$  el factor de tortuosidad y  $D_B$  y  $D_K$  los coeficientes de difusión en la partícula y el de Knudsen, respectivamente.  $D_B$  disminuye con la presión y  $D_K$  es independiente de la presión e inversamente proporcional al radio de poro  $R_p$ .

Los coeficientes de difusión efectiva son función de la presión [145]. A baja presión domina la difusión tipo Knudsen, pero a 20 atmósferas  $D_{ef}$  depende de la porosidad y la tortuosidad. El valor de tortuosidad varía de un catalizador a otro.

### **1.7.5.- Catalizadores basados en níquel**

Se han realizado numerosos estudios sobre el tipo de catalizadores utilizados en procesos de reformado de distintos hidrocarburos con vapor de agua. Estos estudios envuelven la mejora de las características catalíticas producidas por el efecto de aditivos, modificadores o promotores. En la bibliografía nos encontramos distintos trabajos relacionados con el tipo de catalizador empleado, métodos de síntesis, composición, activación, caracterización físico-química y catalítica (en todos los casos se estudian catalizadores de tipo metal soportado, pero los estudios se realizan en condiciones de operación muy diferentes). A continuación se incluye una revisión.

#### ***Catalizadores de níquel soportado usados en el proceso de reformado de metano***

El proceso de reformado de metano con vapor ha sido ampliamente estudiado sobre distintos tipos de catalizadores [146-183], que en su mayoría están basados en níquel como se puede ver en la tabla 1.7.5.

**Tabla 1.7.5.-** Catalizadores usados en el proceso de reformado de metano [146-183].

Ni/SiO <sub>2</sub> , Ni/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , Ni/ZrO <sub>2</sub>	CaO-CeO <sub>2</sub>	NiMgAl, RhMgAl, NiRhMgAl	Ni/MgAl hidrotalcita
Zr-Ni/SiO <sub>2</sub>	Ni/CaO-CeO <sub>2</sub> - ZrO <sub>2</sub>	hidrotalcitas Ru, Rh, Pt sobre AlMg hidrotalcita	NiAlLa hidrotalcita
Ni/Ce-ZrO <sub>2</sub>	Metales nobles/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Ni/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Ni/MgAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub>
	(Pd, Pt, Rh, Ru)		Espinela
Ni /	Ni-metal noble/ Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Ni-Fe/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Ni/ZrO <sub>2</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
Ce-ZrO <sub>2</sub> /			
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> Nb/CeO <sub>2</sub>	Pd, Pt, Rh, Ir / Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Ni/CeO <sub>2</sub> -ZrO <sub>2</sub>	NiYCe
Ni/perovskitas	NiMgAl, RhMgAl, NiRhMgAl	Pd/γ-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Cu-Ni/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
(LaAl <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , LaFeO <sub>3</sub> , SrTiO <sub>3</sub> , BaTiO <sub>3</sub> , LaBaCoFeO)	hidrotalcitas	Pd/ZrO <sub>2</sub>	
Rh/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -CeO <sub>2</sub>	Pt/ZO <sub>2</sub> , Pt/Ce <sub>x</sub> Zr <sub>1-x</sub> O <sub>2</sub>	Pd/Ce-ZrO <sub>2</sub> Rh/SiO <sub>2</sub>	Ni-K/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
Ru/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , Ru/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -MnO <sub>x</sub>	Pt, Rh / Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Ni/SiO <sub>2</sub>	Ni/CeO <sub>2</sub>
			Ni/ZrO <sub>2</sub>
Rh/MgO-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Pt, Pd, Ir sobre	Rh/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Ni-Ce-ZrO <sub>2</sub> CuNiMg
Pt/ZrO <sub>2</sub>	Ni/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> Ni/ZrO <sub>2</sub>	Rh/ZrO <sub>2</sub> Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub> /CeO <sub>2</sub>	La <sub>2-x</sub> Sr <sub>x</sub> NiO <sub>4</sub>
WC/ZrO <sub>2</sub>	Ni/SiO <sub>2</sub>	Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub> /CeO <sub>2</sub> -ZrO <sub>2</sub> Ni/SiC	Co/SiO <sub>2</sub> -MgO
Mo <sub>2</sub> C/ZrO <sub>2</sub> Ni-Al-Ca-Mg Mo <sub>2</sub> C/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Ni-Rh/SiO <sub>2</sub> CeO <sub>2</sub> /ZnO Co/TiO <sub>2</sub>	BaTi <sub>1-x</sub> Ni <sub>x</sub> O <sub>3</sub> Mo/H-ZSM5	Pt/ZrO <sub>2</sub> Mo <sub>2</sub> C/ZrO <sub>2</sub>
	Ni/TiO <sub>2</sub>		WC/ZrO <sub>2</sub>
	Co-Ni/TiO <sub>2</sub>		

El principal inconveniente de los catalizadores basados en níquel es la deposición de coque. Por este motivo, la introducción de aditivos para evitar este fenómeno es uno de los aspectos más estudiados. Por otro lado, no menos importante es evitar la desactivación del catalizador por sinterización (apartado 1.8.2).

En este sentido, para inhibir la formación de coque, se ha estudiado ampliamente la adición de elementos alcalinos [184]. Los efectos de los promotores

alcalinos son: aumentar la adsorción del vapor de agua, e inhibir la deshidrogenación de las especies  $C_1$  adsorbidas, aunque también disminuyen la velocidad de reformado. Estos efectos están asociados a una reconstrucción de la superficie catalítica de forma que se produce:

- una disminución de la actividad del catalizador en el proceso de reformado debido a que la adsorción del álcali bloquea los centros activos de la superficie de níquel y disminuye el área activa disponible para la adsorción del hidrocarburo [185]
- una disminución en la adsorción de metano sobre los centros activos mayor de lo que puede explicar el efecto de bloqueo de los centros activos por la presencia del promotor. La adición de un promotor alcalino crea un fuerte momento bipolar inducido en el estado de transición de la molécula de  $CH_4$  que se disocia. Esto hace que aumente la energía de disociación del metano y se inhiba la formación de coque. Por tanto la adición de un promotor alcalino inhibe la formación de coque por dos motivos, porque aumenta la adsorción del vapor de agua (spill-over de especies  $OH^-$  desde el soporte hacia el níquel metálico) y porque disminuye el grado de disociación del metano (aparición de un momento bipolar inducido que aumenta la energía de disociación) [186].

Borowiecki y Golebiowski [187-189] investigaron la influencia de aditivos como molibdeno y tungsteno en las características de los catalizadores de níquel usados en el proceso de reformado con vapor de agua. Un catalizador  $Ni/Al_2O_3$  que contenía 0.5 % en peso de  $WO_3$  o  $MoO_3$  mantenía su actividad catalítica en el proceso de reformado de metano con vapor de agua, en comparación con el catalizador de níquel con potasio como promotor. Sin embargo, el efecto beneficioso de la adición de molibdeno sigue siendo confuso puesto que un catalizador  $Ni/Al_2O_3$  (3 % en peso de  $MoO_3$ ) mostró un aumento en el índice de deposición de carbón durante el proceso de metanación de CO en un orden de magnitud. Además, se sabe que la morfología y el mecanismo de formación de los depósitos de carbón durante el proceso de reformado con vapor de agua de hidrocarburos y de metanación de CO son similares. Borowiecki y col. [189-192] también investigaron los efectos de la adición de pequeñas cantidades de  $MoO_3$  sobre las características de los catalizadores de níquel para el reformado de hidrocarburos con vapor de agua. Llegaron a la conclusión de que la introducción de cantidades pequeñas de compuestos del molibdeno (< 0.1 % en peso de  $MoO_3$ ) redujo

considerablemente el índice de deposición de carbón y aumentó la actividad de reformado con vapor de agua de metano. Con cantidades más altas de  $\text{MoO}_3$ , la actividad disminuyó más lentamente que la reducción del índice de formación de carbón. Los autores también indicaron que la actividad de los catalizadores Ni-Mo/ $\text{Al}_2\text{O}_3$  depende de la relación hidrógeno/vapor de agua en la mezcla de reacción; el máximo en actividad se desplaza hacia un contenido más alto en  $\text{H}_2$  cuando las cantidades de molibdeno aumentan.

La introducción de otros aditivos tales como óxidos de metales de tierras raras (uranio, lantano y cerio) en los catalizadores de níquel ha mostrado una mejora en su resistencia a la formación de depósitos de carbón [193-199]. Zhuang y col. [194] investigaron el efecto del óxido de cerio como promotor en los catalizadores de níquel soportados para el reformado de metano con vapor de agua. El óxido de cerio muestra un efecto positivo disminuyendo el índice de deposición de carbón y manteniendo la actividad catalítica durante el período de inducción de formación de coque, así como también en la región de deposición de carbón a velocidad constante. El efecto promotor del óxido de cerio se ha explicado en base a un mecanismo redox: el bajo estado de valencia del cerio permite la adsorción disociativa del agua ( $-\text{O}$  y  $-\text{OH}$ ). Estas especies se transfieren al níquel y reaccionan con el carbono adsorbido en él para dar  $\text{CO}$ ,  $\text{CO}_2$  e  $\text{H}_2$ . El óxido de cerio acelera la reacción entre el vapor de agua y el carbono adsorbido, por tanto, reduce la deposición de carbono y aumenta la actividad hacia el reformado.

Su y Guo [195] también encontraron una mejora significativa en la estabilidad y la resistencia al sinterizado, que tiene lugar en presencia de vapor de agua a alta temperatura, de los catalizadores Ni/ $\text{Al}_2\text{O}_3$  dopados con óxidos de tierras raras. El crecimiento de las partículas de Ni, la oxidación del Ni activo, y la formación de  $\text{NiAl}_2\text{O}_4$ , se retardaron por la adición de óxidos de tierras raras, reduciendo perceptiblemente la desactivación del catalizador. También indicaron que los óxidos de tierras raras de mayor peso molecular tenían un efecto más acentuado que los más ligeros.

Se han estudiado las ventajas del uso de magnesia como soporte para los catalizadores de níquel usados en los procesos de reformado con vapor de agua. Comparado con el níquel soportado sobre alúmina, los catalizadores de níquel-magnesia



muestran actividades específicas iniciales similares y reducen considerablemente la formación del coque. Se ha establecido que la magnesia aumenta la gasificación del coque sobre la superficie del catalizador, de modo que mantiene los centros activos libres para la reacción de reformado con vapor de agua [200].

Se ha estudiado la desactivación de los catalizadores Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> por sinterización durante el proceso de reformado con vapor de agua de metano entre 773 y 1073 K. La temperatura elevada, la presencia de vapor de agua, y la naturaleza de fases sólidas son los parámetros más importantes que influyen sobre la sinterización de los cristales de níquel [201]. Los autores concluyeron que la combinación de la presencia de vapor de agua y de la temperatura elevada aumenta el índice de sinterización de los cristales pequeños de níquel, particularmente para las distribuciones de tamaño de cristal estrechas y las dispersiones de metal elevadas. El efecto beneficioso del lantano como promotor consiste en inhibir el crecimiento de los cristales de metal, bajo condiciones de reducción y de reacción.

### ***Catalizadores usados para el reformado con vapor de agua de hidrocarburos pesados***

En el reformado de hidrocarburos superiores también se usa el mismo tipo de catalizadores que los usados para el reformado de hidrocarburos ligeros, pero como en este caso la tendencia a formar coque es mayor, el material usado como catalizador se debe formular para evitar la deposición de carbón sobre la superficie. En la tabla 1.7.6 podemos ver distintos tipos de catalizadores usados en el proceso de reformado de hidrocarburos en diferentes condiciones de operación.

<b>CATALIZADOR</b>	<b>ALIMENTO</b>	<b>CONDICIONES DE OPERACIÓN</b>	<b>ESTUDIO</b>	<b>referencia</b>
Ni/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	n-heptano	25 ml de catalizador, P <sub>atm.</sub> 973-1123 K, LHSV= 0.8 g C <sub>7</sub> /ml cat/h, S/C = 4 mol H <sub>2</sub> O/átomo C	Estudio de la influencia del compuesto precursor de níquel sobre la dispersión del metal en el soporte, y la influencia del método de preparación.	Indian J Technol. 1978 (16) 190-192
Ni/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	nafta	3 MPa, 723-1073 K, SV = 1.75 h <sup>-1</sup> , S/C = 3.5 mol H <sub>2</sub> O/átomo C	Estudio de la estabilidad, reducibilidad, actividad, resistencia a la formación de carbono. Importancia de la obtención de una estructura superficial y una estructura del soporte estable.	Int. J. Hydrogen Energy, 1992, 7(2), 97-100

CaO-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -MgO	Nafta, natural	gas	P <sub>atm</sub> , 1123-1273 K, S/C = 1-4 mol H <sub>2</sub> O/átomo C	Estudio de la estabilidad del material frente a la reasistencia a la formación de coque.	Am. Chem. Soc., 1979 (1-6) 717-727
Ni/MAI <sub>2</sub> O <sub>19</sub> ; M = Ca, Ba, Sr	n-hexano		P <sub>atm</sub> , 873 K, SV = 7100 h <sup>-1</sup> , S/C = 1-5 mol H <sub>2</sub> O/átomo C	Materiales que ofrecen mayor resistencia a temperatura elevada, a P <sub>H<sub>2</sub>O</sub> elevada y a la formación de coque.	Chem. Letters, 1991, 231-234
Cat. InnovaTek (metal noble sobre alúmina modificada)	Metano, isoctano, gasóleo y hexadecano.	y	P <sub>atm</sub> , 923-1123 K, S/C = 2.7-3.6 mol H <sub>2</sub> O/átomo C, (5-8 gramos de catalizador / 0.12-0.3 ml de isoctano líquido)	Estudio de la conversión y distribución de productos en función de la temperatura. Estabilidad, resistencia a la formación de coque y al envenenamiento por azufre. Aproximación al equilibrio de WGS.	Cat. Today, 2002 (77) 51-64
Pd/CeO <sub>2</sub>	Metano, hexano, octano y tolueno	y	P <sub>atm</sub> , 523-773 K, SV = 100000 h <sup>-1</sup> , S/C = 1-3 mol H <sub>2</sub> O/átomo C	Influencia de la alimentación sobre la actividad, selectividad y estabilidad del catalizador.	Appl. Cat. A: Gen. 224 (2002) 209-218
1-10% Ni/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , Ni-Pd/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , Pd/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , Pt/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	n-octano		Patm, 773-973 K, S/C = 3 mol H <sub>2</sub> O/átomo C, SV = 1000 h <sup>-1</sup>	Influencia de la carga de níquel, de la naturaleza del catalizador, de la reducción o no del mismo y de la temperatura de reacción sobre la conversión, distribución de productos y estabilidad del catalizador. El catalizador bimetalico Ni-Pd es el que muestra mejores resultados.	Int. J. Hydrogen Energy, 26 (2001) 795-800
Ni/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , Ni-Pd/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	n-octano		Patm, 773-973 K, S/C = 3 mol H <sub>2</sub> O/átomo C, SV = 1000 h <sup>-1</sup>	Estudio de la actividad, selectivita y estabilidad del catalizador. El Pd aumenta la estabilidad del material.	Appl. Cat A: Gen., 243 (2003) 251-259
Ni, Ni-Mo, Ni-Co, Ni-Re sobre Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , ZSM5, CeZSM5	Metilciclohexano, C <sub>7</sub> H <sub>14</sub> , tolueno		P <sub>atm</sub> , 853 K, S/C = 1 mol H <sub>2</sub> O/átomo C, SV = 4.1 h <sup>-1</sup> , (hidrocarburo/H <sub>2</sub> O/N <sub>2</sub> = 1/7/2.2)	Estudio del efecto bimetalico sobre la actividad, estabilidad, resistencia al azufre y a la formación de coque.	Appl. Cat. A: Gen., 257 (2004) 43-47
Ni-Mo y Ni-Re sobre Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	gasolina		P <sub>atm</sub> , 853 K, S/C = 1 mol H <sub>2</sub> O/átomo C, SV = 4.1 h <sup>-1</sup> , (hidrocarburo/H <sub>2</sub> O/N <sub>2</sub> = 1/7/2.2)	Los catalizadores Ni/CeZSM <sub>5</sub> , y Ni-Re/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> dan mejores resultados.	Appl. Cat. B: Gen., 48 (2004) 243-248
Ni/CeO <sub>2</sub> , Ni-Pt/CeO <sub>2</sub> , Ni-Mn/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , Ni-W/ Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ,	gasolina		P <sub>atm</sub> , S/C = 3.4 mol H <sub>2</sub> O/átomo C, SV = 27000-60000 h <sup>-1</sup>	Influencia de las características del catalizador sobre la actividad, estabilidad, resistencia al azufre.	Appl. Cat. B: Gen., 48 (2004) 243-248
Ni-Pt/CeO <sub>2</sub> , Ni-Mn/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ,	iso-octano		12 Mpa, 923K	Influencia del Pt sobre la actividad catalítica del catalizador basado en níquel.	Cat. Today, (93-95) (2004) 17-22
Ni-W/ Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ,				Influencia del catalizador bimetalico sobre la actividad del catalizador.	Appl. Cat. A: Gen., 272 (2004) 53-60
Rh-Ce/ Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> M/MgO/ Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , MM/MgO/ Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , M = Ni, Fe, Co,	Iso-octano		P <sub>atm</sub> , 773-1023 K, S/C = 3 mol H <sub>2</sub> O/átomo C, SV = 4000-50000 h <sup>-1</sup>	Diseño del reactor.	
				Influencia de la composición del catalizador sobre la conversión, distribución de productos, estabilidad y resistencia a la formación de coque y a compuestos de azufre.	Cat. Letters, 89 (2004) 207-212

Mo Pt-Re-Sn/Ce- Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Ciclohexano	P <sub>atm</sub> , 673 K	Influencia del orden de adición de los metales. Estudio de actividad y resistencia a la formación de coque y a compuestos de azufre. Se produce un aumento de la actividad catalítica debido a la transferencia electrónica desde Sn y Re hasta el platino.	Appl. Cat. A: Gen., 269 (2004) 91-103
LiLaNi/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	n-heptano	P <sub>atm</sub> , 1023-1223 K, S/C = 1 mol H <sub>2</sub> O/átomo C, SV = 27000 h <sup>-1</sup>	Influencia de la temperatura de reacción, la relación S/C y la velocidad espacial, sobre la actividad y estabilidad del catalizador.	Cat. Today 93-95 (2004) 257-261
Ni/Mg/Al mixto	óxido Parafinas ligeras	P <sub>atm</sub> , 973-1173 K, mol H <sub>2</sub> O/átomo C	Influencia de la temperatura de reacción, la relación S/C y la velocidad espacial, sobre la actividad y resistencia a la formación de coque del catalizador.	Appl. Clay. Sci., 18 (2001) 59-69
Ni/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , Ni-Pt/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	n-butano	P <sub>atm</sub> , 823-973 K, SC = 3 mol H <sub>2</sub> O/átomo C, S/V = 30000 h <sup>-1</sup>	Influencia de la introducción del platino sobre la actividad que presenta el catalizador. Estudio cinético.	Appl. Cat. A: Gen., 257 (2003) 235-243
Catalizadores comerciales: UCI, ICI 46-4	Aceite de girasol	de P <sub>atm</sub> , 823-1123 K, S/C = 3-9 mol H <sub>2</sub> O/átomo C, F/W = 0.76-1.90 mol C <sub>1</sub> /g <sub>cat</sub> /h	Influencia de las condiciones de operación, y de la carga de níquel en el material Ni/Al sobre la actividad catalítica y la producción de hidrógeno.	Ind. Eng. Chem. Res. 2000 (39) 2140-2147,
Ni/Al óxido mixto				Cat. Comm. 2001 (2) 119-124  Cat. Letters 2003 (85) 41-48

**Tabla 1.7.6.-** Estudios relacionados con los catalizadores usados en el reformado de hidrocarburos con vapor de agua.

La adición de lantano y cerio en catalizadores del tipo Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, muestra una mejora en la propiedades del material tales como actividad, estabilidad térmica y deposición de carbón, siendo mayor la estabilidad de las partículas metálicas bajo condiciones de reacción [202].

Krumpelt y col. [203] han revisado el desarrollo de nuevos catalizadores de reformado. De acuerdo con su revisión, ellos han desarrollado muchos catalizadores soportados en un sustrato conductor de iones óxido (Ce, Zr, La) dopado con un elemento no reducible (Gd, Sm, etc.). También han estudiado la actividad de diferentes metales de transición (Fe, Cu, Co, Ag, Ru, Ni, Pt, Pd, Rh) para la conversión de iso-octano en una corriente rica en hidrógeno. Todos los metales muestran conversión completa del hidrocarburo por encima de 973 K, con una velocidad espacial de 3000 h<sup>-1</sup>. Por debajo de esta temperatura la conversión cae más rápidamente para los elementos

del primer periodo correspondiente a los elementos de transición (Ni y Co) que para los del segundo (Ru, Pd) o el tercero (Pt).

Se ha demostrado la contribución de los iones óxido de la red cristalina del óxido metálico usado como soporte del metal activo en la reacción. La migración de los iones óxido se produce a través de un mecanismo de difusión en función de los defectos de la estructura del óxido metálico [204]. La teoría de “bomba de oxígeno”, que implica la migración por difusión de los iones óxido a través de la red del óxido metálico, favorece la actividad y estabilidad del catalizador en el proceso de reformado de hidrocarburos con vapor de agua.

La transferencia de oxígeno desde un soporte como el óxido de cerio hacia el centro metálico activo, aumenta la actividad de las reacciones de reformado con vapor y de WGS [205]. Los catalizadores Ni/CeO<sub>2</sub> o Ni/CeO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub> muestran mejor comportamiento que los catalizadores convencionales Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

Los catalizadores basados en níquel soportados sobre zeolitas dopadas con cerio muestran mayor actividad y resistencia frente a la formación de coque o envenenamiento por azufre, que los materiales en los cuales el soporte es alúmina [206-210].

Los catalizadores de níquel soportado sobre MgO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> también muestran mejor comportamiento catalítico que los catalizadores Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> [211]. Los catalizadores del tipo Ni/M/MgO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, concretamente Ni/Fe/MgO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y Ni/(Fe,Co)/MgO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, muestran mayor actividad y resistencia al envenenamiento por azufre que un catalizador comercial ICI.

La introducción de MgO en catalizadores de Ni soportado sobre Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> mejora las características catalíticas del material tales como actividad, estabilidad y resistencia a la formación de carbono. Boroviecki [212-215] investigó los efectos de la temperatura de calcinación, las condiciones de reducción y la composición de las fases sobre la resistencia a la formación de coque de los catalizadores Ni/MgO-NiO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> para reformado de n-butano con vapor de agua. Las temperaturas de calcinación y de reducción influyen fuertemente sobre el tamaño de cristal de níquel y la composición de

las fases presentes en los catalizadores. La mezcla de óxidos de níquel y de magnesio forma una disolución sólida. Un aumento de la temperatura de calcinación produce una solución sólida rica en NiO, y también una disminución en el grado de reducción del NiO. Temperaturas altas de reducción aumentan el grado de reducción de NiO. Por tanto, se llegó a la conclusión de que las temperaturas óptimas de calcinación y reducción eran 673 y 773 K, respectivamente. Además, la disolución sólida de MgO-NiO rica en MgO y la fase MgO disminuyen el índice de la deposición de carbón sobre el catalizador, mientras que la solución sólida NiO/MgO rica en NiO aumenta la formación de coque.

Como hemos mencionado anteriormente, el uso de magnesia como soporte disminuye la deposición de coque sobre el catalizador debido al aumento de la capacidad de gasificación de los depósitos de carbono con vapor de agua. Sidjabat y Trimm [216] estudiaron las ventajas del empleo de magnesia en los catalizadores basados en níquel usados en el reformado de etano y propano. Los catalizadores de Ni/MgO se desactivaron mucho más lentamente que los catalizadores Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. También concluyeron que el método de preparación de la magnesia afecta fuertemente a la actividad catalítica y a la velocidad de formación de coque.

Borowiecki [217-223] investigó los factores directos e indirectos que afectan a la velocidad de deposición de carbono. La dispersión del níquel y la composición de las fases presentes en el soporte influyen de forma directa en la formación de depósitos de carbón. Por otra parte, otras variables relacionadas con el procedimiento de preparación del catalizador, tales como la composición y las condiciones de preparación, afectan indirectamente a la formación de coque sobre el catalizador. Se ha estudiado la estructura de los depósitos de carbón en los catalizadores de Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y de Ni/MgO formados durante el reformado de n-butano con vapor de agua entre 673 y 953 K. Se observaron en ambos catalizadores estructuras de carbón similares, en forma de filamentos, tubos, y vainas. También se ha estudiado la dependencia de la temperatura de las estructuras creadas y de su grado de grafitización. La disposición de las capas de carbón en los depósitos formados depende de la forma de las partículas de níquel. Se ha supuesto que la velocidad de deposición de coque sobre la superficie del catalizador no influye en la morfología de los depósitos de carbón formados.

La introducción de cantidades pequeñas de molibdeno (< 1.0 % en peso) en los catalizadores basados en níquel, aumenta su resistencia a la formación de coque [223]. Esto es debido a una menor velocidad de deposición de coque por la adición del molibdeno. Además, la gasificación de los depósitos carbonosos formados sobre la superficie del catalizador depende de la composición de la mezcla reactante. La presencia de nitrógeno en la mezcla proporcionó mayor velocidad de eliminación de los depósitos, mientras que la velocidad más baja de eliminación se obtuvo con la adición de hidrógeno ( $H_2O: H_2 = 1:1$ ). Sin embargo, la velocidad de gasificación de los depósitos de carbón no está afectada por la presencia del molibdeno en mezclas de  $H_2 + N_2$ .

Kepinski y col. [224] investigaron la deposición de carbón sobre los catalizadores  $Ni/Al_2O_3$  y  $Ni-Mo/Al_2O_3$  durante el reformado de n-butano con vapor de agua. El catalizador  $Ni-Mo/Al_2O_3$  mostró una reducción considerable en la deposición de coque. La morfología del carbón es similar en ambos catalizadores.

Se ha estudiado el efecto beneficioso de la adición de cantidades pequeñas de molibdeno en los catalizadores de Ni usados en el proceso de reformado de n-heptano con vapor de agua. Se ha propuesto el mecanismo de la mejora en la resistencia a la formación de coque obtenida en los catalizadores con molibdeno como promotor. Este mecanismo es como sigue: el  $Mo^{n+}$  en la superficie de níquel es oxidado inicialmente a  $Mo^{+(n+2)}$ , que reacciona con las especies Ni-C o Ni- $CH_x$  adsorbidas produciendo  $H_2$  y CO, y finalmente es reducido de nuevo a  $Mo^{+n}$ . Se ha supuesto que solamente algunos átomos de  $M^{+n}$  pueden aumentar significativamente la oxidación de las especies Ni-C o Ni- $CH_x$  adsorbidas, previniendo así la acumulación de carbón sobre la superficie de níquel [225].

La adición de un segundo metal (Co, Mo, Re, Pd, Pt) aumenta la actividad y estabilidad de los catalizadores  $Ni/Al_2O_3$  [226]. La caracterización de estos materiales muestra que el aumento en la estabilidad se debe a una fuerte interacción metal-soporte. La mejora en las características catalíticas de los catalizadores bimetálicos también se ha atribuido a efectos estructurales y electrónicos más que al grado de dispersión del metal.

Otras aleaciones bimetálicas que se han estudiado son Ni-W, Ni-Mn, y Rh-Ce sobre alúmina, siendo la combinación Rh-Ce la que presenta mejores resultados [227]. Por otro lado, de entre las alternativas Ni-Re y Ni-Mo, es la de Ni-Re la que presenta mejores resultados en cuanto actividad y resistencia al envenamiento por azufre [228].

Comparado con el reformado de metano, hay muy poca literatura con respecto a los sistemas catalíticos para la producción de hidrógeno a partir de combustibles como gasolina y diesel. Para la profundización del comportamiento de los catalizadores basados en Ni utilizados con cargas pesadas, se puede obtener información examinando la literatura relacionada con el reformado de aceites con vapor de agua. Wang y col. [229] investigaron la producción de hidrógeno a partir de biomasa mediante reformado catalítico con vapor de agua de aceites de pirólisis, usando catalizadores comerciales basados en Ni. Se alcanzaron producciones de hidrógeno elevadas, un 85% del valor estequiométrico, mediante reformado con vapor de la fracción acuosa de aceite a 1023 K. Además, los catalizadores se regeneraron fácilmente mediante la gasificación de los depósitos carbonosos usando vapor o CO<sub>2</sub> a 1173 K durante 12 h. Una variedad de catalizadores preparados y comerciales basados en níquel se han estudiado en la reacción de reformado con vapor de bio-aceites derivados de la pirólisis de biomasa. De esta revisión se concluye que los catalizadores Ni-Co y Ni-Cr soportados sobre MgO-La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> son los catalizadores que presentan mejor comportamiento. Se ha propuesto que la adición de Co o de Cr modifica los centros activos de metal existentes, formando aleaciones metálicas dan lugar a un tamaño de partícula metálica menor. Markevich y col. [230] estudiaron el reformado de aceite de girasol con vapor de agua para la producción de hidrógeno, usando un catalizador comercial basado en Ni. Aunque el catalizador mostró cierta desactivación, la actividad fue recuperada después de la gasificación de los depósitos de carbón con vapor de agua a alta temperatura (1073 K).

### **1.7.6.- Catalizadores metálicos que no contienen níquel**

Aunque los catalizadores basados en níquel tienen muchas ventajas según lo mencionado anteriormente, no son resistentes a la formación de carbón, causando una desventaja importante en su uso industrial. Por lo tanto, es esencial desarrollar

catalizadores alternativos, que sigan siendo activos pero más resistentes a la deposición de coque. York y col. [231] propusieron el uso de carburos de molibdeno y de tungsteno como catalizadores para el reformado de metano con vapor de agua, usando los reactantes en proporción estequiométrica y a presión ligeramente elevada. Los catalizadores eran extremadamente activos y estables durante más de 72 horas. Además, no se observó ninguna deposición de carbón.

Los catalizadores soportados sobre circona son eficaces en procesos como reformado de metano con vapor de agua, oxidación parcial de metano y reformado de metano con vapor de agua y CO<sub>2</sub> [232]. Se han estudiado catalizadores que contenían 1% (en peso) de Co, de Cu, de Fe, de Ni, de Pd y de Pt soportados sobre zircona en el proceso de reformado de metano con vapor de agua en el intervalo entre 673-1073 K. Los catalizadores de Pt, Pd y Ni mostraron mayor actividad, pero solamente el catalizador de Pt seguía siendo estable a 1073 K, debido a una resistencia más alta a la deposición de carbón.

Los catalizadores porosos de metal/cerámica están basados en una mezcla de aluminato y de lantanato de níquel. Estos son activos y estables en el proceso de reformado de hidrocarburos con vapor de agua. Tikhov y col. [233] estudiaron el impacto en la actividad catalítica específica de la formación de la estructura de poros de los materiales compuestos basados en Al/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. La composición de la fase del precursor del componente activo es el parámetro más importante para conseguir una elevada actividad; los catalizadores preparados a partir de perovskita cerámica como precursor mostraron una actividad mucho más elevada y mayor selectividad hacia CO que los preparados por una técnica basada en termólisis con plasma.

Tal como se indicó anteriormente [234], otros metales además del níquel son activos en la reacción de reformado de hidrocarburos con vapor de agua, en particular los del grupo VIII.

Los catalizadores de rodio y de rutenio son más activos que los catalizadores de níquel en el proceso de reformado de etano o de heptano con vapor de agua. Kikuchi y col. [235] investigaron el efecto de la dispersión de rodio, soportado sobre  $\gamma$ -alúmina, en la actividad catalítica que presenta en el proceso de reformado de n-heptano con vapor



de agua. Concluyeron que la actividad específica depende fuertemente de la dispersión de rodio se forma que la actividad disminuye cuando la dispersión del rodio aumenta. Un aumento en la dispersión del rodio produce una disminución de la proporción de átomos activos en las caras, con respecto a los átomos en aristas o bordes.

Kikuchi [236] estudió el efecto del soporte de los catalizadores basados en Rh y Ru que son más activos y más estables que los basados en Ni para la reacción de reformado de hidrocarburos con vapor. Este autor observa que el Rh es más estable soportado sobre  $\text{Al}_2\text{O}_3$  que sobre  $\text{SiO}_2$  [237]. Los catalizadores soportados sobre  $\text{Al}_2\text{O}_3$  con bajo contenido en Rh (0.1%) y tamaño de cristal menor de 40 Å tienen una actividad muy baja. La misma relación inversa entre actividad y tamaño de cristal se ha encontrado con Rh/ $\text{SiO}_2$  [238]. Takami y col [239] estudiando  $\text{WO}_3$  como soporte, indican que la actividad de un catalizador de 0.5% Rh/ $\text{MgWO}_4$  es muy superior a la de un catalizador 40% Ni/ $\text{WO}_3$ , observando conversiones en el reformado de n-heptano de 20 y 13% respectivamente.

Barbier y Duprez [240] estudiaron el reformado de propano con vapor de agua, con y sin oxígeno, sobre catalizadores Pt-Rh soportado sobre  $\text{CeO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ . El catalizador con 1% en peso de platino y 0.2 % en peso de Rh es el más activo. El catalizador se desactiva totalmente después de 12 h de exposición a la corriente de alimento. Los autores concluyeron que el platino, que era intrínsecamente inactivo, aumenta perceptiblemente la actividad del rodio en el catalizador bimetalico, por lo tanto se muestra un efecto sinérgico. Por otra parte, los catalizadores soportados sobre  $\text{CeO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  mostraron una actividad mucho mayor que los soportados solamente sobre  $\text{CeO}_2$ . Además, los catalizadores eran más estables durante la reacción de reformado con vapor en presencia de oxígeno en la mezcla reactante.

Maillet y col. [241] investigaron el reformado de propano con vapor en presencia de oxígeno sobre un catalizador Pd/ $\text{Al}_2\text{O}_3$ . El paladio presenta mayor resistencia térmica que el platino. En el proceso de oxidación parcial, la fase activa son las especies  $\text{PdO}_x$ , siendo la presencia del vapor de agua la que mantiene estas especies estables frente a la reducción que pueden sufrir.

También se han estudiado catalizadores de Fe, a atmósferas muy ricas en H<sub>2</sub> ( $P_{H_2O}/P_{H_2} < 0.1$ ), encontrándose actividades muy inferiores a las de Ni [242].

## **Soportes no convencionales**

### ***Zeolitas***

Al-Ubaid y Wolf [243] han estudiado el reformado de metano con vapor de agua empleando catalizadores Ni/zeolita Y. Se estudiaron tres catalizadores preparados por impregnación de HY con níquel, (Ni/HY), impregnación con níquel de NaY (Ni/NaY) e intercambio de esta última con Ni<sup>2+</sup> (Ni/NaY-ex). El tamaño de cristal de los dos últimos es alrededor de 500 Å y el contenido de Ni de 10.7%. El catalizador más estable, el Ni/NaY, se desactiva mucho más que los de Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, incluso a  $P_{H_2O}/P_{H_2}$  tan bajas como 2.5. A 838 K y  $P_{H_2O}/P_{H_2} = 5.7$ , hay una pérdida prácticamente total de actividad al cabo de ~ 2h de reacción. La estabilidad de este catalizador es incluso inferior a la actividad de un catalizador con el 15% de Ni soportado sobre SiO<sub>2</sub>. Estudios de XPS y RX indican que la desactivación del catalizador se debe a una mayor oxidación de la superficie de níquel.

### ***Soportes mixtos metal-cerámica***

Kutznetsova y col [244] han descrito las propiedades de catalizadores tipo “composite” para el reformado de metano con vapor de agua. Estos catalizadores contienen del 10 al 25% de Ni, soportados sobre un soporte de cerámica-metal,  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Al, preparado a partir de aluminio en polvo. Esta disposición aumenta la conductividad térmica y eficiencia del catalizador en comparación con los catalizadores preparados por impregnación sobre óxidos metálicos (~ 0.25 W m<sup>-1</sup> K<sup>-1</sup> en los convencionales frente a 1-4 W m<sup>-1</sup> K<sup>-1</sup> en los metal-cerámicos). El aumento no aditivo de la actividad específica con el contenido de Ni se ha atribuido a un aumento de la densidad electrónica del Ni debido a la interacción de los cristales de Ni con partículas de Al metálico. Los autores proponen un modelo de las micropartículas de catalizador, en donde los cristales de níquel están soportados sobre partículas tipo espinela, existiendo una aleación Al/Ni entre los islotes de Ni/espinela.



## 1.8.- Desactivación del catalizador

Generalmente, los catalizadores industriales utilizados para el proceso de reformado de hidrocarburos con vapor de agua están basados en níquel por varios motivos: la frecuencia de turnover elevada que presenta este metal frente a otros, el tiempo de vida elevado, y su bajo coste [245]. Sin embargo, en la práctica industrial de este proceso sobre este tipo de catalizadores se observan inconvenientes, como es la desactivación del catalizador por formación de coque, y el sinterizado térmico que tiene lugar a la temperatura de trabajo elevada y en presencia de una presión parcial de vapor de agua también elevada.

Durante el proceso de reformado de hidrocarburos con vapor de agua para la producción de hidrógeno, el catalizador está sometido a condiciones de operación caracterizadas por una temperatura elevada, la presencia de hidrocarburos y una presión parcial de vapor de agua elevada. En estas condiciones, la estabilidad del catalizador es un aspecto muy importante, ya que tienen lugar distintos mecanismos de desactivación del mismo.

Bajo estas condiciones de operación a las que tiene lugar el proceso, además de la formación de coque, tienen lugar otros mecanismos de desactivación que tienen como consecuencia la pérdida de área superficial activa tales como la sinterización, que conlleva la coalescencia de las partículas de níquel y la agregación del soporte [246], la oxidación del níquel metálico [247], la reacción del mismo con el soporte formando compuestos difícilmente reducibles (p.e.  $\text{NiAl}_2\text{O}_4$ ) [248], o el envenenamiento de los centros metálicos por venenos presentes en la alimentación, como puede ser el azufre. Además de las condiciones de operación, estos mecanismos de desactivación también van a depender de las características del catalizador.

El soporte del metal y los promotores introducidos juegan un papel importante en la prevención de la formación de coque y de otros mecanismos de desactivación. Los

metales alcalinos y alcalino-térreos se introducen en los catalizadores basados en níquel para aumentar la gasificación de carbón y suprimir la adsorción de olefinas, que son las que dan lugar a la deposición de carbón sobre la superficie del níquel [249]. Los soportes básicos tales como  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$ ,  $\text{CaAl}_2\text{O}_4$ ,  $\text{BaAl}_2\text{O}_4$ , y  $\text{Al}_2\text{O}_3$  con elementos lantánidos, han ganado un gran interés y se han probado en la reacción con hidrocarburos ligeros  $\text{C}_2\text{-C}_4$ . La introducción de ciertos aditivos, como los elementos lantánidos en los catalizadores de níquel, aumentan la resistencia a la formación de coque [250]. Es de gran importancia conseguir introducir promotores en la formulación de los catalizadores de níquel que aumenten la resistencia a la formación de coque, pero sin sacrificar a cambio la actividad del catalizador.

La variación de la actividad de los catalizadores de reformado de hidrocarburos con el tiempo de reacción se debe fundamentalmente a los factores siguientes:

- a) deposición de carbón o coque sobre la superficie activa
- b) envenenamiento de los centros activos, debido generalmente a azufre, arsénico, halógenos, cobre o plomo que pueden estar presentes en los hidrocarburos alimentados
- c) deterioro de la estructura del catalizador, debido a sinterización del soporte y/o del metal activo en las condiciones de reacción
- d) oxidación del níquel metálico por la presencia de vapor de agua a alta temperatura
- e) reacción del níquel con el soporte en las condiciones de reacción

### 1.8.1.- Formación de depósitos de coque

En este apartado se incluye una descripción de la desactivación del catalizador por formación de coque, así como también diferentes aproximaciones para controlar el

proceso de su formación, y el papel que juegan los aditivos y el soporte en la minimización de la deposición de carbón [251].

Los procesos de reformado de hidrocarburos con vapor de agua para la obtención de hidrógeno, implican un riesgo de formación de carbón, que puede causar serios problemas durante el proceso. Debido a las temperaturas de reacción tan elevadas, la desactivación del catalizador por formación de coque no se puede evitar. Por tanto, es conveniente conocer el mecanismo de formación de coque y explorar las medidas que permitan controlar este mecanismo, para minimizar la desactivación del catalizador por el mismo durante la práctica del proceso [252].

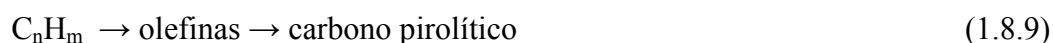
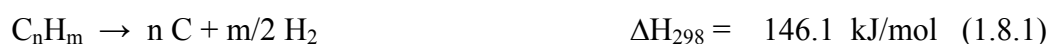
A pesar de que existen muchos estudios que indican el efecto beneficioso producido por la introducción de aditivos o por las características del soporte para minimizar la formación de coque, todavía se requieren más estudios con el fin de analizar cuál es la influencia de estos elementos sobre el mecanismo de desactivación.

Se ha descrito el carbón como producto de la reacción de desproporción de CO (reacción de Boudouard), mientras que el coque se produce por descomposición o condensación de hidrocarburos sobre metales [253]. El mecanismo de formación de coque se ve favorecido a altas temperaturas de reacción.

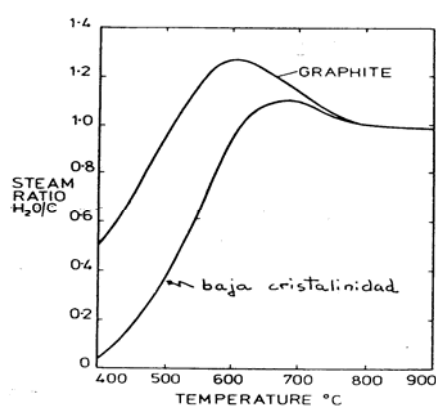
El carbón puede ser formado por diferentes vías, obteniéndose carbones con diferente morfología. La velocidad de formación de coque depende de la naturaleza de la alimentación (características del hidrocarburo: peso molecular, grado de insaturaciones, grado de aromaticidad, etc.) [254]. Además las diferentes rutas de formación de coque afectan a la morfología y reactividad del coque y de cómo éste pueda ser eliminado de la superficie del catalizador gasificando los depósitos.

#### ***1.8.1.1.- Termodinámica de la formación de depósitos de carbono***

En general la formación de carbón en el reformado de hidrocarburos puede producirse por una de las siguientes vías:



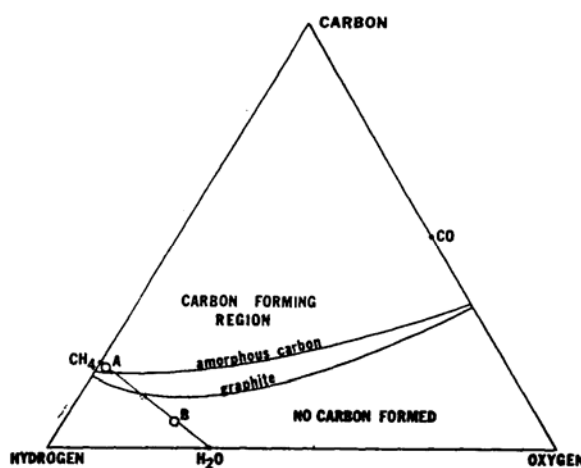
La reacción 1.8.3, conocida como la reacción de Boudouart, es un proceso exotérmico favorecido a temperaturas inferiores a 973 K. Esta reacción puede implicar la formación de varios derivados de carbón: carbón atómico adsorbido, carbón amorfo, carbón vermicular, carburo de níquel o carbón grafitico [255]. De forma general, a mayor temperatura se forma un carbón de mayor cristalinidad.



**Figura 1.8.1.-** Formación de carbón en función de la temperatura de reacción y de la relación agua/carbón.

Otras vías de formación de carbón pueden darse por las reacciones entre CO, CO<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub> e H<sub>2</sub>, reacciones 1.8.4 – 1.8.7. En este caso, como los compuestos CO, CO<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub> e H<sub>2</sub> son productos de reacción y el agua es un reactante, la formación de carbón puede evitarse aumentando la concentración de agua en la mezcla de reacción.

Existen figuras, como la figura 1.8.1, en las que podemos ver la influencia de la temperatura de reacción sobre la mínima relación agua/carbono para prevenir la formación de carbón [256]. Sin embargo, en condiciones cercanas al equilibrio, tanto en procesos de metanación como de reformado de hidrocarburos con vapor de agua (a temperaturas de 673 y 1073 K, respectivamente), se pueden obtener diagramas ternarios como el mostrado en la figura 1.8.2. Estos diagramas pueden servir para estimar la cantidad de carbón formado en unas condiciones de reacción determinadas [257]. Resultados aplicables sólo cuando las reacciones que intervienen en el proceso de reformado están en equilibrio, y por tanto, hemos de indicar que este tipo de representaciones son orientativas, ya que no se pueden aplicar en sistemas donde el gas no esté en equilibrio. Por esto, es necesario realizar pruebas "in situ" para determinar las condiciones idóneas en las que se puede evitar la formación de carbón.



**Figura 1.8.2.-** Isotermas para la formación de carbono en el equilibrio C-H-O a 723 K y 1.4 atm [257].

Además de las condiciones de operación, una baja actividad o selectividad del catalizador puede favorecer la formación de carbón [258]. También, una alta temperatura del catalizador respecto al gas alimentado puede ser causante de la formación de carbón, incluso en condiciones favorables para la no formación de carbón [259].

Por otra parte, la presencia de  $\text{CO}_2$  puede favorecer los procesos de formación de carbón [260]. La presencia de  $\text{CO}_2$  conduce a unas condiciones más críticas para formar carbón, debido a una menor relación C/O. Dado que la relación  $\text{H}_2/\text{CO}$  en el reformador



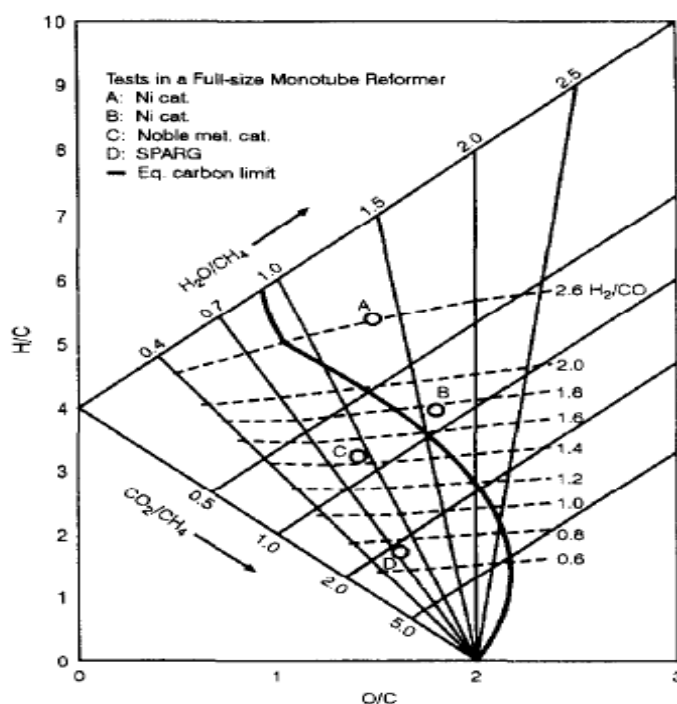
puede ser calculada termodinámicamente, conociendo la relación O/C y H/C en la alimentación, la presión y temperatura a la salida del reformador, se puede predecir la formación de carbón en base a representaciones ternarias como las de la figura 1.8.2.

En el reformado de naftas y otros hidrocarburos, la formación de carbón, también puede ocurrir por la reacción irreversible 1.8.1 Aunque a partir del equilibrio termodinámico no sea predecible su formación. Algunos resultados experimentales muestran que esto es posible por debajo de valores críticos en la relación  $H_2O/C$  [261].

Los datos termodinámicos dan una idea de la extensión de las distintas reacciones, de forma que usando esos datos es posible estimar la mínima relación  $H_2O/C$  a la que se puede trabajar sin formar coque durante el reformado. Las condiciones de operación industriales se eligen en base a estos cálculos termodinámicos.

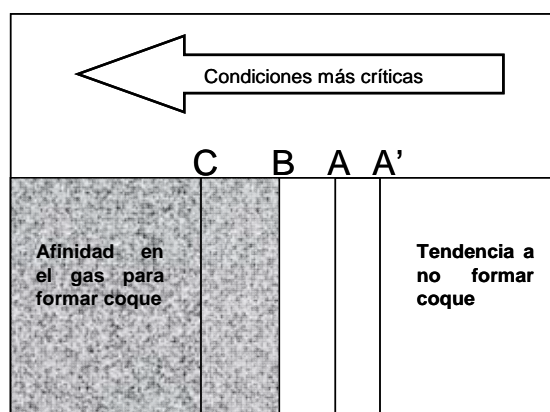
Los cálculos basados en datos termodinámicos, como los que se muestran en la figura 1.8.3, permiten estimar la cantidad de carbón formada que puede estar en equilibrio con los productos de la fase gas a determinados valores de las relaciones C/H, O/H, la temperatura de reacción, y la presión del sistema. Sin embargo, en la práctica se producen desviaciones del equilibrio. Por ejemplo, aunque la composición de equilibrio prediga que no se forma coque, éste se puede formar por actividad baja del catalizador bajo condiciones de estado estacionario [262]. De igual modo, basado en la temperatura del seno de la fase gaseosa, se puede formar coque cuando la temperatura de la superficie de catalizador es superior a la de la fase gas [263].

Se han estudiado los efectos de la temperatura, presión, composición de la alimentación y tipo de carbón sobre las isotermas de deposición de carbón. La fracción de carbono es la que tiene un mayor impacto en los límites de deposición de carbón. La tendencia a formar coque disminuye cuando se añaden agua o hidrógeno en la mezcla de alimentación puesto que aumentamos así la relación C/H [264].



**Figura 1.8.3.-** Límites de formación de carbón en base a cálculos termodinámicos [264].

Es importante hacer notar que la termodinámica de la formación de carbón es independiente de la composición del catalizador, de la presencia de promotores y del tipo de soporte, mientras que la cinética está fuertemente influenciada por estos factores. Por ejemplo, el equilibrio termodinámico puede predecir la formación de coque en unas determinadas condiciones de reacción, pero en la práctica se puede lograr que no se deposite carbono en esas condiciones utilizando un catalizador de unas determinadas características. Esto lo podemos ver en la figura 1.8.4 en la que se han representado de forma gráfica las condiciones para que tenga lugar la formación de coque. En esta figura, A' representa condiciones en las que no existe un potencial para que se forme coque, A es la relación crítica agua/carbono para que se forme coque sobre catalizadores de níquel, B representa el potencial termodinámico límite en el que el gas tiene afinidad para formar coque y C representa el límite en el que comenzaría a formarse coque en catalizadores que estén basados en metales nobles o que tienen un tamaño de las agrupaciones que conforman los centros activos controlado [265].



**Figura 1.8.4.-** Condiciones críticas para que se forme coque

### 1.8.1.2.- Tipos de coque y rutas de formación de los mismos

Los depósitos de carbón obtenidos por desproporción de CO se pueden dividir en cinco grupos, dependiendo de su reactividad y temperatura de formación: carbono atómico adsorbido ( $C_{\alpha}$ ), carbono amorfo ( $C_{\beta}$ ), carbono vermicular ( $C_{\nu}$ ), carburo de níquel ( $C_{\gamma}$ ) y carbono grafitico cristalino ( $C_c$ ).

Los tipos de carbón más comunes son [266]:

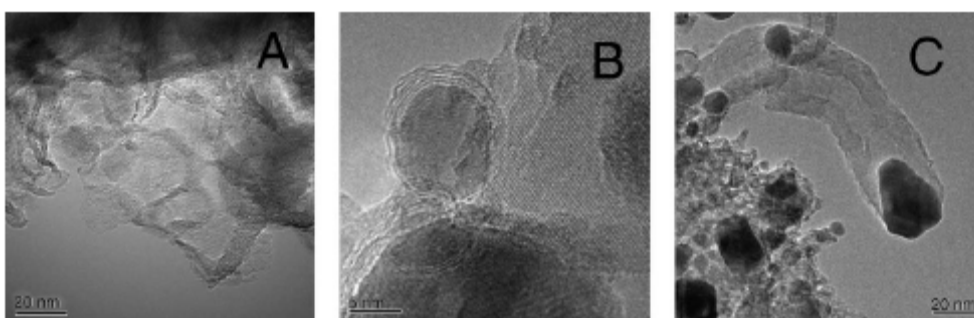
- en forma de fibras de carbono (whiskerlike), formado a temperaturas superiores a 723 K
- carbón polimérico, formado por polimerización a temperaturas menores de 773 K
- carbón pirolítico, a temperaturas superiores a 873 K por craqueo de hidrocarburos

De acuerdo con algunos autores, las diferencias de estructura del carbón se asocian con diferencias en la estructura y tipo del catalizador usado y también con el hidrocarburo alimentado [267]. Podemos ver diferencias en la estructura de los distintos tipos de carbón en la figura 1.8.5, en la que se muestran fotos de microscopía electrónica de transmisión de los distintos tipos de carbón.

Tipo de carbón	Reacción	Fenómeno	Parámetros críticos para que se forme
Carbón polimérico	(1.8.10)	Bloqueo de la superficie de níquel	Baja relación agua/carbono, ausencia de H <sub>2</sub> , baja temperatura, presencia de hidrocarburos aromáticos
Fibras de carbón	(1.8.1-1.8.8)	Rotura de las partículas de catalizador	Baja relación agua/carbono, alta temperatura, presencia de olefinas y aromáticos
Carbón pirolítico	(1.8.9)	Encapsulado de las partículas de catalizador	Alta temperatura, presencia de olefinas

**Tabla 1.8.1.-** Distintos tipos de coque, parámetros críticos para que se formen y fenómenos que producen.

En la tabla 1.8.1 podemos ver los parámetros críticos para que se formen los distintos tipos de carbón y los fenómenos que producen.



**Figura 1.8.5.-** Microscopía electrónica de transmisión de distintos tipos de coque [268]. A = pirolítico, B = polimérico, C = fibras de carbón

El carbón de tipo filamentoso (estructura whiskerlike) se forma por la difusión del carbón en la partícula metálica, pero generalmente conlleva a una menor desactivación a diferencia del carbón formado en procesos de craqueo. La formación de este tipo de carbón se produce generalmente a temperaturas superiores a 720 K en condiciones de bajas relaciones H<sub>2</sub>O/C<sub>n</sub>H<sub>m</sub> y baja actividad del catalizador.

El segundo tipo de carbón, el carbón tipo polimérico, se puede formar por reacción de hidrocarburo adsorbido sobre la partícula metálica formando una cápsula que envuelve los centros activos. Este fenómeno se observa en la descomposición de hidrocarburos puros para formar carbón grafitico [269], y en el reformado con agua en condiciones de baja temperatura.

En condiciones de alta temperatura se produce el craqueo del hidrocarburo en la fase gas que da lugar a la producción de olefinas y otras especies de carbón. Estos intermedios carbonáceos pueden condensar sobre la superficie del catalizador e ir degradándose formando el carbón pirolítico.

### ***1.8.1.3.- Cinética de la formación de depósitos de carbono***

En los apartados 1.8.1.1 y 1.8.1.2 se han descrito brevemente los tipos de carbón que se pueden formar así como algunos aspectos termodinámicos de su formación. En el presente apartado trataremos los aspectos cinéticos de la formación de los distintos tipos de carbón.

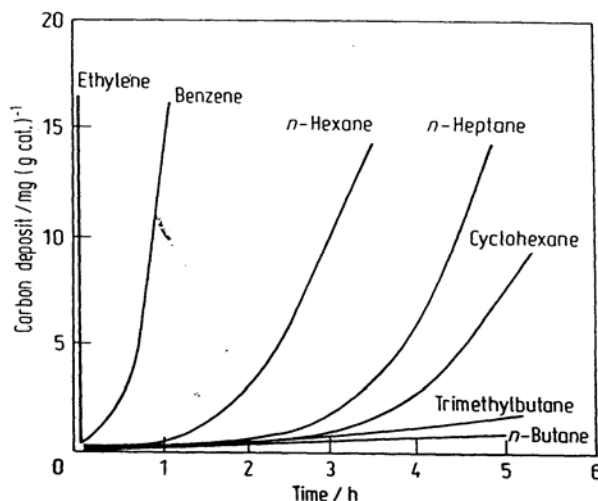
A pesar de que la mayor parte del carbón se deposita a partir de la desproporción de CO (reacción de Boudouard, 1.8.3), existe muy poca información sobre la cinética.

La formación de carbón depende de la relación entre la cinética de formación y la cinética de gasificación [270]. En este sentido se ha observado que el carbón no se deposita en el reformador si la reacción de gasificación es más rápida que las reacciones de formación de coque.

La actividad catalítica para la formación de coque depende de los metales en el orden siguiente:  $Fe > Co > Ni$ . Además, la velocidad de formación de coque es de primer orden con respecto a la concentración de CO.

El carbono atómico adsorbido ( $C_{\alpha}$ ) es altamente reactivo, y la mayor parte de él se puede gasificar con una adecuada relación agua/hidrocarburo reduciendo la deposición de carbono. Sin embargo, parte del carbono reactivo  $C_{\alpha}$ , puede ser convertido a carbono  $C_{\beta}$  a través de polimerización o reestructuración del carbono  $C_{\alpha}$ . Seguidamente, el carbono  $C_{\beta}$ , puede ser gasificado o transformado en distintos tipos de carbón por encapsulado de la superficie del catalizador, o por disolución en los cristales de níquel [271]. Conocer la cinética de las distintas reacciones de  $C_{\alpha}$  y  $C_{\beta}$  nos ayudará a predecir la extensión de la formación de coque [272].

La velocidad de formación de carbón puede ser obtenida por estudios de termogravimetría en condiciones de reformado con vapor [273]. En la figura 1.8.6 se muestran los resultados obtenidos para distintos hidrocarburos.



**Figura 1.8.6.-** Formación de carbón durante el proceso de reformado de distintos hidrocarburos [274].

La tendencia a formar coque para diferentes hidrocarburos aumenta con:

- el peso molecular del hidrocarburo
- el grado de aromaticidad del hidrocarburo
- el grado de insaturaciones.

En general, podemos indicar que la formación de carbón sobre catalizadores de níquel decrece de acuerdo con la secuencia:

Aromáticos > olefinas > parafinas

En este sentido, se ha observado que la formación de carbón es varios órdenes de magnitud superior a partir de benceno o tolueno, que a partir de CO, y 10 veces más rápido que a partir de metano [275].

La formación y tipo de carbón depende fuertemente del método de preparación del catalizador, así como de la concentración de níquel y la proporción relativa de las

caras expuestas en el cristal. El orden de actividad de las diferentes caras de cristales de níquel en función de la interacción del carbón sobre la superficie del catalizador es [276]:

Deposición con baja interacción:  $(110) > (111) > (100)$

Deposición con fuerte interacción:  $(111) > (110) > (100)$

Por otro lado, para los catalizadores de níquel es común la adición de óxidos metálicos o alcalinos al catalizador para aumentar la gasificación del carbón [277]. En ausencia de agua, la presencia de alcalinos no influye significativamente en la velocidad de formación de coque [278]. Sin embargo, cuando la reacción se lleva a cabo en presencia de agua, la presencia de metales alcalinos parece estabilizar la presencia de intermedios  $\text{CH}_x$  y retardar su conversión hacia la formación de carbón [279].

El carbón atómico adsorbido es más estable en las aristas que en las caras. Consecuentemente, las aristas son centros más activos para la nucleación del coque que las terrazas.

Por otro lado, se requiere un conjunto de átomos que conformen una isla de una determinada dimensión para que la formación de coque tenga lugar. A partir de los cálculos de DFT (Density Functional Theory) el tamaño crítico de la isla necesario para que tenga lugar la nucleación de coque, de forma que sea más estable que los átomos de carbono adsorbidos sobre las aristas del cristal, es de 25 Å [280]. Esto implica que sólo las partículas de un determinado tamaño son capaces de soportar la nucleación de coque, lo que está de acuerdo con la observación experimental de que las partículas de níquel pequeñas (menos de 40 Å de diámetro) no muestran formación de coque.

Después de la etapa de nucleación, el crecimiento de las fibras de carbono tiene lugar mediante un transporte de átomos de carbono hacia la isla de coque formada. Normalmente, el grafito llega a cubrir todo el cristal de níquel. Los átomos de carbono son mucho más estables en las aristas que en las caras cristalinas.

Estos resultados nos indican que los centros activos situados sobre las aristas de los cristales de níquel son importantes, tanto para la obtención de una elevada velocidad

de reacción, como para el proceso de formación de coque. Esto nos lleva a la cuestión de cómo actúan los promotores y dónde se localizan.

#### **1.8.1.4.- Mecanismo de formación de coque**

La temperatura elevada a la que se trabaja en los procesos de reformado de hidrocarburos con vapor de agua para la producción de hidrógeno, favorece la formación de depósitos carbonáceos sobre la superficie del catalizador, lo cual puede dar lugar a la desactivación del mismo. La deposición de carbón por las ecuaciones 1.8.3 – 1.8.7 es reversible, es decir, puede ser eliminado de la superficie del catalizador por gasificación, mientras que el que se forma por la ecuación 1.8.1 y 1.8.2 es irreversible.

Como hemos indicado, el coque se puede formar sobre la superficie del catalizador a partir de distintas vías, por las reacciones en fase gas (reacciones 1.8.3-1.8.7), o por reacciones que tienen lugar directamente sobre la superficie catalítica (reacciones 1.8.1 y 1.8.2).

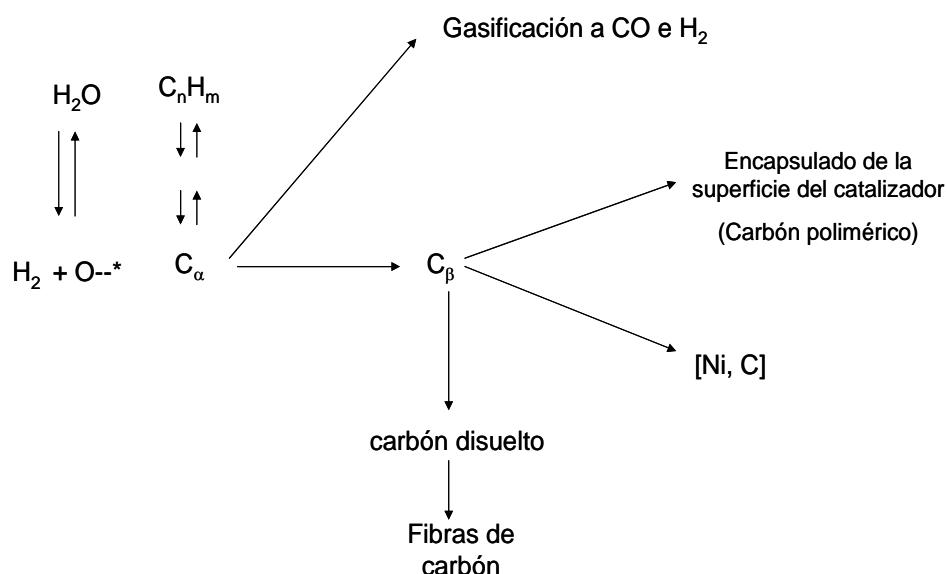
Debido a las temperaturas elevadas del proceso, las reacciones en fase gas pueden dar lugar a intermedios carbonáceos que condensan sobre la superficie del catalizador [281-284]. Estas reacciones implican polimerización de estos intermedios a partir de radicales libres. En estos casos la adición de un diluyente de la corriente del hidrocarburo, como puede ser un exceso de vapor de agua, disminuye su importancia. A pesar de todo, el coque que procede de la fase gas se puede acumular sobre la superficie del catalizador con la consiguiente desactivación del mismo, particularmente en hidrocarburos de mayor peso molecular.

El proceso de formación de coque sobre la superficie del catalizador (coque catalítico) tiene lugar mediante el mecanismo descrito a continuación [285-293]. El hidrocarburo se adsorbe sobre la superficie del catalizador, más concretamente sobre la superficie del níquel metálico, dónde se disocia produciendo especies de carbono altamente reactivas ( $C_{\alpha}$ ) que son probablemente carbono atómico. La mayor parte del carbono  $C_{\alpha}$  se gasifica, pero una pequeña fracción de éste se va transformando en



carbono menos reactivo ( $C_\beta$ ), mediante polimerización y reorganización de las especies  $C_\alpha$ . El carbono se puede gasificar, puede encapsular la superficie del catalizador o se puede disolver en los cristales de níquel. El carbono que se disuelve en los cristales de níquel, difunde a través de ellos y en la parte trasera de éstos se produce la nucleación de cristales de carbono. El crecimiento de estos cristales es lo que da lugar a la formación de las fibras de carbono. En este caso, la formación de coque no conduce a la desactivación del catalizador, hasta que pasado un tiempo suficiente, se produce un aumento de presión en el reactor y la rotura de las partículas de catalizador, siendo necesario reponer el catalizador (en este caso no es posible la regeneración del mismo).

Por otro lado, el carbono que encapsula el catalizador, bien sea el carbono que procede de la fase gas, o bien el carbono menos reactivo ( $C_\beta$ ) que procede de la evolución del carbono  $C_\alpha$  que no se gasifica y que no se disuelve en los cristales de níquel, da lugar a la formación de coque que, en este caso, sí produce la desactivación del catalizador.



**Esquema 1.8.1.-** Mecanismo de desactivación por formación de coque.

El mecanismo de formación de coque lo podemos visualizar de forma esquematizada en el esquema 1.8.1. La extensión de la formación de coque está determinada por la cinética de las posibles reacciones de los carbonos  $C_\alpha$  y  $C_\beta$ . De forma que para evitar la formación de coque debemos maximizar la gasificación de  $C_\alpha$  y minimizar los procesos que dan lugar a la formación de coque catalítico.

### 1.8.1.5.- Estrategias para minimizar la formación de coque

Existen distintas estrategias para minimizar la formación de coque, las podemos agrupar en los siguientes grupos:

Relación límite agua/carbono (S/C): Se forma coque por debajo de una determinada relación  $H_2O/C$  que aumenta con la temperatura de reacción y también varía con las características del hidrocarburo alimentado. Por tanto, se puede evitar la formación de carbono manteniendo la relación  $H_2O/C$  por encima de este valor límite.

Uso de catalizadores alternativos (metal activo): Se puede reducir la tendencia a formar depósitos de carbón utilizando catalizadores alternativos al níquel.

- níquel ---- > disuelve el carbón, el cual se difunde en este metal
- rodio y rutenio ----> no disuelven el carbón.

Control de reacciones superficiales: Dopando la superficie de níquel también se puede reducir la tendencia a formar coque, puesto que las agrupaciones de níquel necesarias para que tenga lugar la reacción de reformado es menor que las necesarias para que tenga lugar la disolución de carbono sobre el níquel.

- mediante azufre: añadiendo trazas de azufre en la alimentación se forman agrupaciones sobre la superficie del catalizador dejando islas con centros de níquel libres, es importante controlar el tamaño de las agrupaciones de azufre sobre los centros metálicos (la disociación del metano requiere una isla de átomos de níquel de menor tamaño que la necesaria para la disolución del carbono) [294].
- mediante aleaciones con metales: la aleación de níquel con otro metal impide la formación de carburo de níquel (intermedio en la disolución de carbono en níquel con la consiguiente formación de fibras de carbono). Ejemplos: aleación Ni-Cu → la deposición de carbono no se elimina totalmente ya que el cobre y el níquel forman una

disolución sólida y por tanto no se alcanza el grado de recubrimiento suficiente, como el que se consigue cuando se utiliza azufre (el cobre modifica la configuración electrónica del níquel promocionando la formación de carbono cuando la cantidad de cobre es baja [295]; aleación Ni-Au → de este modo sí que se forman clusters bi-metálicos puesto que estos dos metales son inmiscibles, el oro inhibe la disociación del hidrocarburo pero cuando se trata de una aleación Ni-Au aumenta la disociación del hidrocarburo sobre el níquel. En presencia de oro la estabilidad del carbón adsorbido sobre la superficie de níquel se reduce drásticamente por los átomos vecinos de oro, de forma que la actividad del carbono en estado estacionario disminuye y por tanto se reduce la tendencia a formar coque [296].

Características del soporte: Modificando las características del soporte se puede aumentar la velocidad de gasificación del coque, por ejemplo adicionando metales alcalinos, alcalino-térreos o tierras raras.

### ***Diferentes aproximaciones para controlar la formación de coque en función de las características del catalizador***

Las aproximaciones para controlar la formación de coque mediante un diseño adecuado del catalizador se han propuesto y explicado en la literatura en términos del mecanismo de formación de coque. Entre ellas están, el control del tamaño del ensamble formado por agrupaciones de átomos metálicos que conforma los centros activos, y la prevención de la formación de carburo de níquel (intermediario en la formación de coque) mediante la introducción de aditivos [297].

El concepto de control del tamaño del ensamble consiste en minimizar la formación de coque controlando el número de centros activos requeridos para la reacción de formación de coque. Se conoce que en la formación de coque intervienen intermedios carbonáceos que se producen mediante las reacciones 1.8.5-1.8.8. Por tanto, la minimización de coque se puede conseguir controlando la selectividad de la reacción que favorece el reformado con vapor más que la formación de coque. Además se sugiere que la formación de coque requiere mayor superficie de centros activos que el

proceso de reformado con vapor. Los beneficios de esta aproximación se han corroborado por la adición de trazas de azufre en el alimento creando agrupaciones del tamaño correcto. Cuando se adsorbe la cantidad de azufre adecuada sobre la superficie del catalizador, se previene la formación de coque sobre la misma a expensas de la actividad catalítica. Por tanto, es muy importante controlar el nivel de azufre para evitar envenenar la superficie catalítica.

Así pues, se puede minimizar la formación de carbón introduciendo distintos aditivos, mediante el bloqueo de los centros activos para la nucleación del coque [298].

Por otro lado, la prevención de la formación de carburo de níquel también puede prevenir la formación de coque sobre la superficie del catalizador, puesto que la formación de carburo de níquel es un intermedio en la formación de fibras de carbono [299].

Dopando la superficie catalítica con pequeñas cantidades de metales para formar una aleación, se puede reducir significativamente la formación de coque [300]. Sin embargo, aunque se puede producir la segregación superficial de distintas fases, la formación de una aleación con el elemento dopante no es necesaria.

Es sabido que la adición de metales alcalinos, alcalino-térreos o tierras raras sobre los catalizadores de reformado disminuyen la formación de coque sobre la superficie del catalizador, pero pueden reducir parte de su actividad catalítica. En el caso de los catalizadores basados en níquel que contienen óxido de cerio, disminuyen la velocidad de deposición de coque y además mantienen su actividad. El efecto promotor del cerio está descrito en base a un mecanismo redox: el óxido de cerio adsorbe disociativamente el agua y aumenta la reacción del vapor con las especies adsorbidas sobre la superficie de níquel produciendo rápidamente los productos de reacción. Su y Gao [301] han confirmado un aumento significativo de la estabilidad de un catalizador Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> con óxidos de tierras raras, en presencia de una gran cantidad de agua a alta temperatura. La presencia de tierras raras reduce el crecimiento de las partículas de níquel y también la transformación de las especies de níquel activas (Ni<sup>0</sup>) a componentes irreducibles como NiO y NiAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, y por tanto, disminuyendo el grado de desactivación del catalizador.

Trimm [302] ha estudiado la cinética de la reacción de reformado de hidrocarburos con vapor de agua y la de la formación de coque sobre catalizadores basados en níquel soportado dopado con distintos contenidos de estaño. Llegó a la conclusión de que pequeños contenidos de estaño (1.75 % en peso) tienen un efecto negativo muy pequeño sobre la actividad del catalizador, pero la formación de coque sí que se ve reducida de forma muy significativa.

Bengaard y col. [303] usaron los cálculos de DFT para evaluar la estabilidad de varios promotores tales como el potasio, el azufre y el oro sobre las superficies de níquel. Llegaron a la conclusión de que el azufre y el oro son más estables sobre las aristas que sobre las terrazas, y el potasio es más estable cuando está enlazado a un oxígeno a lo largo de la arista. El potasio es el más estable de todos en forma de filas K-O-K-O- sobre las aristas. El oro sobre el níquel es atraído hacia las aristas del cristal. Por tanto, se concluyó que el efecto de estos promotores en la prevención de formación de coque sobre la superficie de níquel, consiste en el bloqueo de las aristas para evitar la nucleación del coque sobre ellas. En el caso del potasio y del azufre, se produce un bloqueo físico de de las aristas. En el caso del oro se produce una segregación preferencial hacia las aristas, de forma que se elimina la habilidad de estos centros para adsorber átomos de carbón [304].

La introducción de aditivos puede disminuir la actividad del catalizador. La disminución de la actividad está asociada al grado de recubrimiento de las aristas de los cristales. No es necesario que los promotores cubran todos los centros ubicados en las aristas, puesto que la isla necesaria para que tenga lugar la nucleación del coque tiene un tamaño finito, de forma que los promotores pueden mejorar la resistencia a la formación de coque, sin necesidad de destruir la actividad completamente [305]. Con respecto a esta observación, la decoración de la superficie de níquel con oro o con azufre es más efectiva que la decoración de la misma con potasio, porque el oro y el azufre se mantienen segregados sobre las aristas mientras que los enlaces del potasio con el oxígeno dan lugar a interacciones considerables entre los átomos de potasio.

Es importante resaltar que la introducción de aditivos para evitar la formación de coque sobre la superficie de níquel, mediante el bloqueo de algunos de los centros activos situados sobre las aristas, puede disminuir la actividad del catalizador.

### **1.8.2.- Pérdida de la estructura del catalizador debido a la sinterización del soporte y/o del metal activo en las condiciones de reacción**

La sinterización es un mecanismo de desactivación importante que sufren los catalizadores usados en el proceso de reformado. La desactivación térmica, conlleva la pérdida de actividad catalítica como consecuencia de la pérdida de área específica producida por un sobrecalentamiento [306-311]. El proceso más importante que tiene lugar durante la desactivación térmica es la sinterización, producida mediante interacciones sólido-sólido, la volatilización del sólido también puede ocurrir, pero es menos probable.

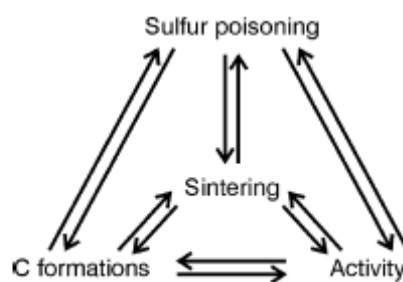
En los catalizadores de tipo metal-soportado, la sinterización conlleva a la pérdida de la actividad con el tiempo como resultado de la sinterización del metal, del soporte o de ambos. La sinterización del metal conlleva una pérdida de la superficie metálica y la sinterización del soporte resulta en la disminución del área superficial, del volumen de poro, de forma que puede atrapar algunos centros catalíticos durante la reorganización de la estructura [312].

Se han propuesto dos mecanismos de sinterización (pérdida de área metálica) de los metales soportados [313]. El primero sugiere la migración de los cristales metálicos a través de la superficie en la que están soportados, dando lugar a la colisión entre los mismos, coalescencia y pérdida de área superficial. El segundo sugiere el crecimiento de los cristales pequeños a cristales más grandes. Normalmente los dos mecanismos pueden ocurrir simultáneamente. En los catalizadores usados en el proceso de reformado, la sinterización de las partículas metálicas tiene lugar a través de un mecanismo de migración y coalescencia. La migración de los cristales metálicos se produce cuando los éstos son menores de 5 nm y no están anclados a la superficie muy

fuertemente. Esto está relacionado con la interacción metal-soporte y la localización de las partículas metálicas en las cavidades de la red.

El soporte también puede sinterizar al producirse cambios bajo las condiciones de operación a las que está expuesto. En el caso de la alúmina se producen transformaciones de fase que dan lugar a cambios estructurales importantes. La fase alúmina más estable es la  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  (2-10 m<sup>2</sup>/g). Sin embargo, la alúmina utilizada como soporte se prepara como  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  (150-300 m<sup>2</sup>/g), de forma que la pérdida de área durante la sinterización puede ser muy importante.

Los catalizadores usados en el proceso de reformado de hidrocarburos con vapor de agua están sujetos a varios mecanismos de desactivación: formación de coque, envenenamiento y sinterización [314]. El crecimiento de las partículas metálicas que tiene lugar como consecuencia de la sinterización influye en la resistencia del material frente a la deposición de coque y envenenamiento por azufre. La resistencia a la formación de coque está relacionada con el tamaño de partícula de los cristales metálicos, y la capacidad para adsorber azufre también está relacionada con el área metálica. Además, la actividad del catalizador también depende de la superficie activa de níquel. Esta relación la podemos ver en el esquema 1.8.2.



**Esquema 1.8.2.-** Relaciones entre actividad y mecanismos de desactivación que tienen lugar durante el proceso de reformado.

La comprensión del mecanismo de sinterización es crucial para predecir la extensión de este mecanismo de desactivación y para poder diseñar catalizadores que sean más resistentes a la desactivación por este mecanismo aumentando así su tiempo de vida.

El mecanismo de sinterización está fuertemente influenciado por diferentes parámetros tales como, la temperatura de operación, el entorno químico que rodea a la partícula de catalizador, la composición y estructura del catalizador y la morfología del soporte [315]. Los más importantes son, la temperatura y la atmósfera que rodea al catalizador, de forma que un aumento en la temperatura da lugar a una velocidad de sinterización mayor y la presencia de vapor de agua también acelera el proceso de sinterización. La sinterización también es más rápida cuando el tamaño de las partículas metálicas es menor. Se ha sugerido que la estructura porosa del soporte determina el tamaño final de las partículas de níquel. Sin embargo, hay que tener en cuenta que la estructura del soporte también cambia bajo condiciones de reacción ocurriendo la sinterización del mismo. Las transiciones de fase en el soporte y las reacciones entre el soporte y las partículas de níquel que constituyen la fase activa pueden afectar al fenómeno de sinterización.

Es interesante la introducción de aditivos (promotores texturales) que inhiben el crecimiento de las partículas de catalizador para formar partículas más grandes y menos activas, de forma que los promotores inhiban la pérdida de área activa, la sinterización y aumenten la estabilidad térmica del catalizador.

Los catalizadores de reformado con vapor de agua sufren pérdida de actividad con el tiempo. La sinterización da lugar tanto a la reducción de la superficie específica de níquel como a la del soporte. La velocidad a la que este proceso tiene lugar depende tanto del tipo de catalizador como de las condiciones de operación.

Williams y col [316] describen la pérdida de área de níquel y de soporte de catalizadores de Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. El catalizador se preparó por coprecipitación con carbonato potásico, (tipo hidrotalcita), con un 25 % de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> en el catalizador reducido. Se observa una disminución marcada de la actividad dentro de las primeras horas de operación, disminuyendo rápidamente el área para T > 773 K. Por este motivo, estos catalizadores no deben emplearse a T > 773 K. Los catalizadores Haldor-Topsoe parecen más resistentes ya que a 823 K no existe prácticamente variación de la superficie de Ni, mientras que a 1123 K el área disminuye un 70% [317]. En general, y en presencia de vapor de agua, se puede considerar que la sinterización es significativa a una temperatura de 1/3-1/2 del punto de fusión del sólido [318]. El área total y el área del



níquel se estabilizan, en general, tras ~ 60 h de operación, permaneciendo el tamaño de cristal de níquel relativamente constante.

La pérdida de área superficial de la alúmina va acompañada de su transformación en  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, lo que provoca la coalescencia de las partículas de níquel. Se han estudiado varios métodos para aumentar la resistencia de la alúmina frente a la sinterización. Iones trivalentes como el La<sup>3+</sup> [319-321] ó Cr<sup>3+</sup> [322] mejoran la resistencia de los catalizadores de Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> frente a la sinterización. En este último caso se emplean cantidades del orden del 5-10%.

La relación H<sub>2</sub>O/hidrocarburo tiene un efecto muy notable sobre la velocidad de desactivación del catalizador. Bhatta y Dixon [323] han encontrado una variación lineal de la velocidad inicial de desactivación en función de la presión parcial de agua en el reformado de butano, empleando 15% Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> como catalizador. Teniendo en cuenta la elevada relación agua/hidrocarburo empleada en las reacciones de reformado de hidrocarburos (naftas) con vapor de agua, un requisito importante del catalizador es su estabilidad frente a presiones parciales de agua elevadas.

Los catalizadores de Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> preparados por coprecipitación son más estables, en general, que los de SiO<sub>2</sub>. No obstante, la estabilidad depende de la relación Ni/Al, siendo el catalizador más estable, el preparado con una composición del 33% Ni molar [324].

### 1.8.3.- Envenenamiento

El envenenamiento por azufre de catalizadores Haldor-Topsoe ha sido estudiado por Rostrup-Nielsen [325], mientras que Bridger y Wyrwas [326] han estudiado el catalizador ICI-46 (para el reformado de hidrocarburos). Ambos concluyen que la reacción está gobernada por la termodinámica de formación de una capa superficial de sulfuro inestable por debajo de cierta relación  $P_{SH_2}/P_{H_2}$  [327].

Las concentraciones de azufre en el gas natural, como SH<sub>2</sub> generalmente, son bajas y raramente exceden 3000 ppm v/v [328]. El azufre presente en otros compuestos se convierte en SH<sub>2</sub> en las condiciones de operación típicas del reformado.

Los catalizadores de alta actividad del tipo ICI (57-1 ó 46-1) requieren contenidos de azufre de 1 a 5 ppm en peso para alcanzar su máxima actividad a 750 °C. El nivel tolerante de azufre decrece con la temperatura y, a 973 K es sólo de 0.2 ppm, (en reactores internos) siendo menor cuanto más activo es el catalizador. Además, el envenenamiento por azufre es un proceso reversible, pudiendo eliminarlo pasando hidrógeno a través del catalizador a temperaturas elevadas.

Teniendo en cuenta la dependencia del envenenamiento por SH<sub>2</sub> con la temperatura de calcinación del catalizador, no es de extrañar que la distribución del azufre a lo largo del lecho catalítico sea compleja. Suponiendo que no existen gradientes radiales en el lecho y tampoco dentro de la pastilla de catalizador, pueden calcularse los gradientes de azufre a lo largo del lecho catalítico [329]. Los datos demuestran claramente la influencia de la temperatura y de la presión parcial de hidrógeno en el recubrimiento de azufre en equilibrio. Además, se observa que no existe un límite mínimo de contenido de azufre de la alimentación por debajo del cual no ocurra envenenamiento, en contradicción con lo indicado por Bridger [330], que establece ese límite en 0.2 ppm en peso de azufre.

Muchos catalizadores contienen azufre (hasta un 0.03%), que proviene de las materia primas empleadas en la fabricación del catalizador. El catalizador ICI se desulfura durante aproximadamente un día (a 1-2 kg vapor / kg catalizador, y ~ 0.25 m<sup>3</sup>/H<sub>2</sub>). La desulfurización tiene lugar normalmente durante la puesta en marcha del reactor (Bridger, 1970).

Otro veneno que se debe evitar es el arsénico, sobre todo porque la pérdida de actividad es irreversible. El arsénico proviene generalmente de la disolución empleada para eliminar el CO<sub>2</sub>, ó de las impurezas de algunos óxidos de cinc empleados para eliminar SH<sub>2</sub>, [331].

Bridger ha encontrado un efecto del cloro similar al del azufre, siendo también reversible, en catalizadores dopados con álcali, [332]. Sin embargo, Rostrup-Nielsen [333] no observa influencia del cloro en la actividad de un catalizador Ni/MgO, sugiriendo que la diferencia se debe a la presencia de álcali en el primer caso.

## 1.9.- Sólidos básicos heterogéneos

Puesto que los materiales con carácter ácido catalizan las reacciones de craqueo del hidrocarburo dando lugar a la formación de compuestos precursores del coque como son las olefinas, y ya que este es el mecanismo de desactivación del catalizador más importante, nos vamos a centrar en el estudio de materiales con carácter básico para el estudio de la reacción de reformado de hidrocarburos con vapor de agua. A continuación se incluyen los materiales que se han estudiado en este trabajo de investigación.

### 1.9.1.- Zeolitas y aluminosilicatos mesoporosos

Las zeolitas y los sólidos mesoporosos pueden presentar características básicas tras el intercambio iónico de los cationes de compensación por cationes metálicos alcalinos, o tras la incorporación de óxidos de metales alcalinos o alcalino-térreos [333].

Las zeolitas intercambiadas presentan centros básicos de tipo Lewis que están asociados a los átomos de oxígeno de la red cristalina. El número de centros básicos es función del número de Al de red y su fuerza depende de la densidad de carga del átomo de Al.

La electronegatividad promedia de los átomos que constituyen una molécula se puede calcular a partir de la relación de equivalencia de Sanderson [334]. La densidad de carga se puede evaluar considerando la composición química de la muestra, sin tener en cuenta la influencia de su estructura. Una escala de basicidad utilizando el pirrol como molécula sonda ácida mostró que la basicidad de las zeolitas catiónicas aumenta con el número de átomos de aluminio y disminuye con la electronegatividad del catión de compensación:  $\text{Cs}^+ > \text{Rb}^+ > \text{K}^+ > \text{Na}^+ > \text{H}^+$ . En cualquier caso, las zeolitas intercambiadas presentan una basicidad débil.

La carga negativa del aluminio tetraédrico presente en materiales mesoporosos, como la MCM-41, puede compensarse por cationes alcalinos, como ocurre en las zeolitas, y adquirir de esta manera propiedades básicas.

### 1.9.2.- Óxidos metálicos

Los óxidos de metales alcalinos, alcalino-térreos y de tierras raras, junto con los óxidos metálicos anfóteros, como los de zirconio, son probablemente los catalizadores básicos heterogéneos más ampliamente estudiados y usados. Las propiedades de los óxidos se relacionan con el carácter de las interacciones catión-catión. Los materiales más iónicos son considerados básicos debido al hecho de que los electrones del metal se transfieren al oxígeno, generando especies  $O^{2-}$  capaces de ceder un par de electrones o de formar enlaces dativos con compuestos electrófilos, de tipo donador-aceptor. Sin embargo, la naturaleza del enlace metal-oxígeno es determinante respecto a la basicidad mostrada por el óxido. Así, a medida que disminuye el carácter iónico o que aumenta la covalencia del enlace, disminuye la basicidad. En catálisis, la actividad está directamente unida a la cantidad de centros básicos y/o a la fuerza básica de los mismos. Los mecanismos de reacción que tienen lugar sobre la superficie de los sólidos básicos, se supone que son los mismos que cuando se utilizan catalizadores básicos homogéneos. Con respecto a la naturaleza de los centros básicos en óxidos de metales alcalinos, Coluccia y col. [335] propusieron un modelo de representación de la superficie de MgO donde coexistan pares de iones de coordinación diferentes. El par de iones de tipo  $Mg^{2+}_{3c}O^{2-}_{3c}$  es el más reactivo, con respecto a la adsorción de  $CO_2$ , por consiguiente es el más básico. La formación de sitios necesita  $Mg^{2+}_{3c}O^{2-}_{3c}$  temperaturas de tratamiento más elevadas y es, en consecuencia, más inestable.

Existen en la bibliografía numerosos ejemplos de la utilización del MgO como catalizador básico. Así, ha sido ampliamente utilizado en reacciones de isomerización de un doble enlace, como en el caso del 1-buteno para la obtención del 2-buteno; en reacciones de deshidratación / deshidrogenación de propanol; en deshidrociclodimerización de dienos conjugados; en condensaciones aldólicas; en deshidrogenación de olefinas, etc.

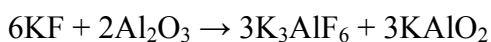
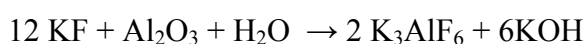
También existen en la bibliografía numerosas aplicaciones del CeO<sub>2</sub> como catalizadores básicos para reacciones de condensación aldólica, de transesterificación, también en reacciones de oxidación e hidrodesulfuración, etc.

### **KF/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>**

Las sales de fluoruro, que no reaccionan con el agua, son capaces de actuar como catalizadores básicos. En 1977, Clark y Millar [336] la alta actividad de estas sales a la formación de puentes de hidrógeno entre F<sup>-</sup> y el compuesto prótico, que genera una gran polarización de los enlaces, aumentando el carácter nucleófilo del sustrato. Estudios comparativos de varios tipos de sales de fluoruro, pusieron de manifiesto que el KF sobre alúmina era uno de los catalizadores básicos más activos para llevar a cabo un gran número de reacciones. Por lo tanto, KF/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ha sido ampliamente descrito como catalizador heterogéneo, que destaca por su alta basicidad y actividad catalítica en condiciones de reacción moderadas para diferentes tipos de reacciones.

La actividad catalítica de KF/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> depende mucho de las condiciones de activación del material que debe secarse a altas temperaturas (> 473 K), a presión reducida.

Aunque en su inicio se pensaba que las especies básicas podían ser también aluminatos KAlO<sub>2</sub> y KOH (esquema 1), diferentes estudios permitieron determinar las especies activas del sólido que no son únicamente los fluoruros.



Ando et al. describieron la existencia de tres especies básicas o la formación de tres tipos de centros en la superficies de la alúmina:

- los fluoruros dispersados en la superficie
- los iones Al-O<sup>2-</sup> capaces de generar iones OH<sup>-</sup> en presencia de agua

- la asociación de especies Al-OH y F<sup>-</sup> capaces de comportarse como una base generada in-situ a lo largo de la reacción

### 1.9.3.- Hidróxidos dobles laminares con estructura de tipo hidrotalcita

Las arcillas aniónicas tanto naturales [333-339] como artificiales de doble capa de hidróxidos conteniendo aniones intercambiables, no son tan conocidas y difundidas como las arcillas catiónicas. Las hidrotalcitas pertenecen a esta gran clase de arcillas aniónicas, y pueden ser tomadas como una referencia para muchos otros compuestos isomórficos.

Las hidrotalcitas se las puede representar por la siguiente fórmula general:  $[Mg_6Al_2(OH)_{16}CO_3 \cdot 4H_2O]$ .

Las arcillas aniónicas basadas en compuestos tipos hidrotalcitas tienen varias aplicaciones tales como: Catalizadores (hidrogenación, condensación, epoxidación de olefinas, etc) soportes catalíticos (Ziegler-Natta, CeO<sub>2</sub>), industria (tamiz molecular, intercambio iónico), medicina (antiácidos, antipéptico), adsorbente (tratamiento de efluentes, extracción de halógenos).

Las hidrotalcitas son usadas principalmente después de calcinadas [340]. Las propiedades más interesantes que presentan estos compuestos después de calcinados son las siguientes: alta área superficial, propiedades básicas, formación de óxidos mixtos con un pequeño tamaño de cristal, estables a tratamientos térmicos, por reducción forma pequeños cristales metálicos también estables térmicamente, efecto memoria, por lo que permite la reconstrucción, en determinadas condiciones, de la estructura de la hidrotalcita original cuando luego de calcinarlas se las pone en ambientes húmedos conteniendo aniones.

Las tres primeras propiedades son las que hacen que estos materiales se los utilice como catalizadores heterogéneos.

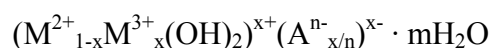
Los materiales tipo hidrotalcitas tienen una estructura tipo brucita, Mg(OH)<sub>2</sub> donde octaedros de iones Mg<sup>2+</sup> en coordinación 6 con OH<sup>-</sup>, compartiendo aristas

forman una capa infinita. Estas capas se apilan unas sobre otras y son retenidas por enlaces hidrógeno.

Cuando los iones  $Mg^{2+}$  son sustituidos por iones trivalentes de radio similar, tal como  $Al^{3+}$  se genera una carga positiva en la capa de los hidróxidos. Esta carga es compensada por aniones  $CO_3^{2-}$  para el caso de las hidrotalcitas (pero pueden utilizarse una serie de aniones como:  $NO_3^-$ ,  $CN^-$ ,  $SO_4^{2-}$ , etc.) los cuales permanecen en la región de la intercapa entre dos capas de brucitas. Las capas conteniendo cationes son construidas como en la brucita, donde los cationes ocupan los huecos en el octaedro, en una configuración empaquetada de iones  $OH^-$ . En este espacio libre de la intercapa, también encuentra un lugar el agua de cristalización. Los aniones y el agua son localizados en forma no ordenada en la región de la intercapa [341-343].

La principal característica de estas estructuras está determinada por la naturaleza de la capa tipo brucita, por la posición de los aniones y el agua en la región de la intercapa y por el tipo de empaquetamiento de la capa tipo brucita.

Una hidrotalcita es un hidróxido doble laminar de fórmula general:



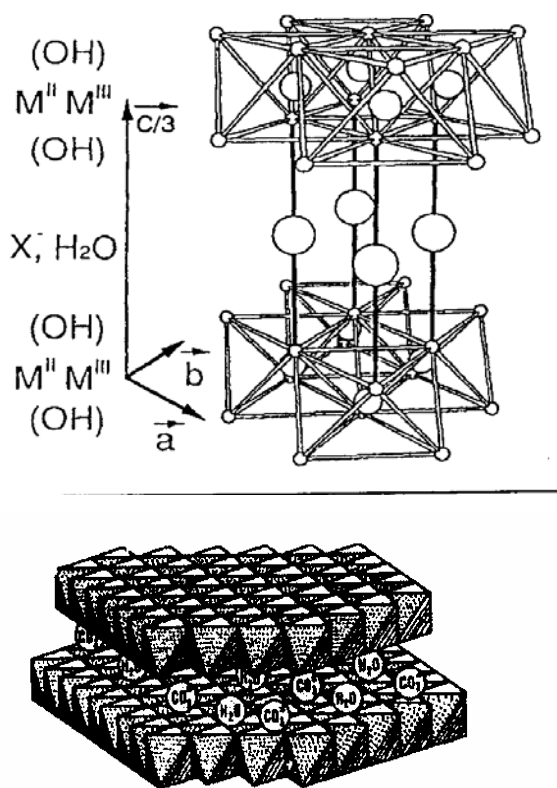
Desde su descubrimiento en 1842 en Suecia, las hidrotalcitas que han recibido también el nombre de arcilla aniónica o hidróxido doble laminar, fueron el objeto de numerosos estudios para elucidar su estructura y estudiar sus propiedades intrínsecas.

En 1968 Allman [344] y en 1969 Taylor [345] establecieron que los cationes  $M^{2+}$  y  $M^{3+}$  se localizaban en una misma lámina y que los aniones y el agua ocupaban el espacio interlaminar. Cada lámina está formada por octaedros ocupados en su centro por un metal bivalente  $M^{2+}$  ( $Mg^{2+}$ ,  $Zn^{2+}$ ,  $Ni^{2+}$ ,  $Cu^{2+}$ , etc.) y parcialmente por un metal trivalente  $M^{3+}$  ( $Al^{3+}$ ,  $Cr^{3+}$ ,  $Fe^{3+}$ , etc.) octaédricamente coordinados por grupos  $OH$  (figura 1.9.1).

Cada unidad octaédrica comparte sus vértices con tres octaedros contiguos que forman a lo largo del espacio una lámina bidimensional infinita de tipo Brucita. La sustitución de un catión bivalente por un catión trivalente en la lámina crea un exceso de



carga que ha de ser compensado por un anión intercambiable, en general  $\text{CO}_3^{2-}$ , situado en el espacio interlaminar que contiene, además, moléculas de agua [346].



**Hidrotalcita de fórmula general:**

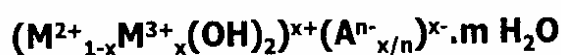


Figura 1.9.1.- Estructura laminar de una hidrotalcita [347].

### 1.9.3.1.- Métodos de síntesis

Existen numerosos métodos de síntesis de arcillas aniónicas de tipo hidrotalcita. Los métodos más empleados consisten en la precipitación de sales solubles de los cationes di y trivalentes por soluciones alcalinas con un control continuo del pH, o en la coprecipitación a un pH constante.

La optimización del tiempo de envejecimiento, de la temperatura y del pH permite obtener materiales con diferentes cristalinidades [348]. El método de coprecipitación requiere condiciones de sobresaturación que son alcanzadas por métodos físicos (evaporación) ó químicos, por ejemplo por variación del pH, estando

este método ampliamente desarrollado en la síntesis de hidrotalcitas en el que se suele operar a un pH superior al de precipitación de los dos hidróxidos [349].

### ***Métodos de coprecipitación***

#### a) a baja sobresaturación

La solución de metales, por una parte, y la solución alcalina, por otra, se condicionan a una velocidad constante e igual, con el fin de mantener un pH de precipitación del hidróxido doble laminar invariable, bajo agitación magnética vigorosa y a temperatura controlada. El gel obtenido es envejecido a una temperatura de 333 K durante 10 horas, lo cual permite el crecimiento de los cristales. Este método de síntesis produce materiales homogéneos y cristalinos.

#### b) a alta sobresaturación

La solución de metales es añadida a la solución alcalina rápidamente, lo que provoca una variación constante del pH que sólo se controla al final de la síntesis. Los materiales obtenidos suelen ser menos cristalinos que los preparados por el método anterior debido a que la velocidad de nucleación, en este caso, es comparable a la velocidad de crecimiento de los cristales.

### ***1.9.3.2.- Propiedades***

#### a) Naturaleza del catión $M^{2+}$ ó $M^{3+}$

Los cationes  $M^{2+}$  ó  $M^{3+}$ , que ocupan las posiciones octaédricas de las láminas de tipo Brucita, deben tener radios iónicos compatibles de manera que no deformen la red [350]. Por lo tanto, los radios suelen estar en un rango comprendido entre 0.5 y 0.7 Å. Así los cationes bivalentes suelen ser  $Mg^{2+}$ ,  $Zn^{2+}$ ,  $Ni^{2+}$ ,  $Cu^{2+}$ ,  $Co^{2+}$ ,  $Mn^{2+}$  y  $Ca^{2+}$ , y los cationes trivalentes suelen ser  $Al^{3+}$ ,  $Cr^{3+}$ ,  $Fe^{3+}$ ,  $Ni^{3+}$ ,  $Co^{3+}$ ,  $Mn^{3+}$  y  $La^{3+}$ . No obstante,  $Ca^{2+}$  y  $La^{3+}$  tienen, respectivamente, un radio iónico de 0.99 y 1.04 Å que se alejan del rango previamente especificado, lo que genera un entorno octaédrico inestable y, como

consecuencia, los octaedros se abren al espacio interlaminar, lo que genera una coordinación 6+1, descentrándose el catión del plano de la lámina.

b) Valor de  $x$ , relación molar Al/(Al+Mg) ( $T^{3+}/T^{2+}+T^{3+}$ )

No obstante, si la posibilidad de obtener sólidos con estructura de hidrotalcita se define para un rango de  $x$  entre 0.1 y 0.5, la obtención de una fase hidrotalcita pura corresponde a un rango de  $x$  desde 0.2 a 0.33 [351]. Para los valores situados fuera de este rango, se ha observado la formación de diferentes fases. Así, por ejemplo, se describió la obtención de hidrotalcita de relación 0.15 con la aparición de otras fases de tipo Brucita e Hidromagnesita, o bien, para la relación 0.44 donde se observó un valor constante de  $a$ , debido a la repulsión de los cationes  $M^{3+}$ . En este rango, se cumple la regla de Vegard, según la cual un grupo hidroxilo no puede ser compartido por dos cationes  $M^{3+}$  porque no soporta una carga superior a 1+. Por lo tanto, esta regla se cumple sólo por valores de  $x$  inferiores a 0.33. Para las relaciones inferiores a 0.20, la baja densidad de cationes  $M^{3+}$  favorece, en los primeros momentos de la síntesis, el crecimiento de cristales de  $M^{2+}(\text{OH})_2$ .

Para el sistema  $\text{Mg}^{2+}/\text{Al}^{3+}$  se observa una correlación entre los valores de  $x$  y el parámetro  $a$  que cumple la regla de Vegard. El radio iónico del Al, 0.5 Å, inferior al del Mg, 0.65 Å, provoca una disminución regular de  $a$  mientras aumenta el valor de  $x$  (figura 13).

c) Naturaleza del catión de intercambio

Aparentemente, no existen limitaciones en cuanto a la naturaleza del anión usado para compensar el exceso de carga positiva, siempre que permita la obtención de una sola fase en materiales bien cristalizados. El anión compensador con mayor afinidad hacia las láminas debido a su densidad de carga y a su tamaño es el ión carbonato,  $\text{CO}_3^{2-}$ . Sin embargo, una síntesis en atmósfera inerte permite la introducción en el espacio interlaminar de diferentes aniones orgánicos o inorgánicos.

Como ejemplos descritos en la literatura se pueden citar los siguientes:

- aniones inorgánicos:  $F^-$ ,  $Cl^-$ ,  $Br^-$ ,  $I^-$ ,  $ClO_4^-$ ,  $NO_3^-$ ,  $OH^-$ ,  $CO_3^{2-}$ ,  $SO_4^{2-}$ ,  $WO_4^{2-}$ ,  $CrO_4^{2-}$ ,  $Fe(CN)_6^{3-}$ ,  $Fe(CN)_6^{4-}$ ,  $SiO(OH)^{3-}$ .
- Heteropolianiones:  $(PMo_{12}O_{40})^{3-}$ ,  $(PW_{12}O_{40})^{3-}$ ,  $(V_{10}O_{28})^{6-}$ .
- Ácidos orgánicos: adípico, oxálico, succínico, malónico, dodecanodicarboxílico, arilsulfonatos, clorocinnámico y complejos organometálicos tales como Ru (4, 7-difenil-1, 10-fenantrolino disulfonatos)<sup>34-</sup>.
- Aniones tipo  $Si_3Al_{10}O^-$ : obtención de sólidos pilareados de tipo clorita,  $(Mg_2Al(OH)_6)^+(Mg_3(OH)_2/SiAlO_{10})^-$ .

La distancia interlaminar viene determinada por el número de aniones, el tamaño y la orientación del anión y por la fuerza de los enlaces entre el anión compensador y los grupos hidroxilos de las láminas. El valor de  $c$  calculado a partir de  $d_{003}$  es, por lo tanto, función del anión intercalado entre dos láminas. Existen ejemplos de intercambios de aniones observados por difracción de rayos X, donde se puede observar el desplazamiento de la reflexión (001) hacia distancias mayores al aumentar el tamaño del anión intercalado.

### 1.9.3.3.- Tratamientos post-síntesis y aplicaciones

#### *Hidrotalcita*

Debido a sus propiedades de intercambiador de aniones las hidrotalcitas pueden ser empleadas en el tratamiento de aguas residuales con el fin de eliminar los aniones contaminantes [352]. Asimismo, numerosas hidrotalcitas fueron desarrolladas como nuevos catalizadores debido a la gran capacidad que tiene el espacio interlaminar para acoger aniones de todo tipo y tamaño. Así, se obtuvieron hidrotalcitas que incorporan aniones vanadatos para la epoxidación de alcoholes arílicos en presencia de un peróxido, molibdatos para la oxigenación de alquenos en presencia de agua oxigenada, poliácidos que confieren al material propiedades ácidas para llevar a cabo reacciones de esterificación, heteropolianiones, aniones orgánicos y especies de tipo porfirinas.

#### *Óxido mixto*

Desde los años ochenta, la hidrotalcita ha despertado mucho interés en la comunidad científica como precursor de catalizadores básicos ya que al sufrir un tratamiento térmico la estructura laminar se colapsa para formar un óxido mixto amorfo con nuevas características físico-químicas de [353]:

- alta superficie externa
- propiedades básicas
- formación de óxidos mixtos homogéneos de tamaño de cristal pequeño estables frente a los tratamientos térmicos
- “efecto memoria” que permite la regeneración de la estructura laminar a partir del óxido mixto, por contacto con una solución acuosa conteniendo iones o más sencillamente por humidificación.

Durante el proceso de calcinación de una hidrotalcita se produce un fenómeno de deshidroxilación que empieza a 400 K. Entre 400 y 500 K la lámina se mantiene y la deshidroxilación ocurre entre hidróxilos (OH) adyacentes de una misma lámina. A temperaturas superiores a 500 K, la deshidroxilación ocurre entre grupos OH de láminas contiguas, provocando el colapsamiento de la estructura laminar. Al mismo tiempo, se produce en la lámina modificaciones estructurales debido al cambio de coordinación del aluminio que pasa de un entorno octaédrico a un entorno tetraédrico. Por otra parte, a partir de 550K ocurre el proceso de descarbonatación que consiste en la descomposición de  $\text{CO}_3^{2-}$  en  $\text{CO}_2$ , lo cual favorece la formación de microporos o “cráteres” en el sólido final.

En el caso de una hidrotalcita de aluminio magnesio, la calcinación se acompaña de la formación de centros básicos muy fuertes debido a la aparición de átomos de oxígeno con baja coordinación unidos a átomos de magnesio que tienen completa su esfera de coordinación. Además, la sustitución isomórfica del magnesio por el aluminio asociada a un exceso de carga, provoca la aparición de defectos metálicos debido a que la sustitución de 3 Mg por 2 Al se traduce en la aparición de una vacante en la lámina. Esta vacante producirá defectos en la coordinación de los oxígenos, generando nuevos centros básicos. Este material ofrecerá centros ácidos y básicos Lewis debidos a la formación de vacantes catiónicas que provocarán una coordinación incompleta de

algunos átomos de oxígeno, proporcionando una alta basicidad a estos materiales. Además, a partir de cálculos teóricos se mostró que se puede generar una fuerte basicidad en los oxígenos puentes formados por la condensación de dos grupos OH entre dos átomos de magnesio, entre microcristales o entre láminas.

Debido a la basicidad de estos óxidos mixtos, se han descrito en la literatura numerosas aplicaciones de hidrotalcitas calcinadas como catalizadores básicos. Así se realizaron reacciones de condensación aldólicas de la acetona para la obtención de óxido de mesitilo e isoforona que son intermedios para la producción de insecticidas y solventes, del benzaldehído con la acetona, de polimerización de la B-propiolactona, de oxidación y reducción o de alquilación de fenoles.

Además, la reducción de compuestos nitroaromáticos o de reducción selectiva de Meewein-Ponndorf-Verley ha sido descrita con óxidos mixtos incorporando metales diferentes al Mg y Al, como CuII o CoII y MnII, y la impregnación de Pd ha permitido llevar a cabo reacciones de hidrogenación.

### ***Hidrotalcita regenerada***

La calcinación de hidrotalcitas de Al/Mg, en un rango de temperaturas de 623-1073K, conduce a la formación de óxidos mixtos o soluciones sólidas de Al/Mg capaces de recuperar, por tratamiento con agua o en solución acuosa, la estructura laminar original de la hidrotalcita [354]. Este fenómeno constituye un método muy importante para obtener hidrotalcitas intercaladas o intercambiadas con diferentes aniones orgánicos o inorgánicos, así como para obtener hidrotalcitas pilareadas. En la literatura la conversión del óxido mixto en hidrotalcita ha sido denominada como “regeneración”, “reconstrucción”, “restauración” o “rehidratación” y el proceso completo fue designado como proceso de “calcinación-rehidratación” o “efecto memoria”, aunque el mecanismo de regeneración de la estructura laminar no ha sido descrito. El proceso de calcinación-reconstrucción de las hidrotalcitas introduce la posibilidad de generar hidrotalcitas con basicidad fuerte debido a la aparición de centros básicos Brønsted por formación de grupos hidroxilos.

La estructura Meixnerita de las hidrotalcitas de Al/Mg que corresponde a la estructura laminar totalmente intercambiada por aniones OH<sup>-</sup>, posee centros básicos Brønsted muy fuertes de gran interés para llevar a cabo numerosas reacciones de química fina. Sin embargo el intercambio directo de una hidrotalcita por hidroxilos no es posible debido a la gran afinidad de estos materiales por los aniones carbonato. Así, un método general para la obtención de Meixnerita, y aplicado a la intercalación de aniones grandes, consiste en el proceso de “calcinación-rehidratación”. Primero se calcina la hidrotalcita a temperaturas altas, obteniéndose un óxido mixto, que posteriormente se añade a una solución acuosa que contiene el anión a intercalar. Más especialmente, la Meixnerita se obtiene por descomposición térmica de una hidrotalcita de Al/Mg en un rango de temperatura de 673-873K, reconstruyéndose la estructura laminar con hidroxilos como únicos aniones de compensación en fase acuosa o a través de un flujo de nitrógeno saturado en agua.

#### ***1.9.3.4- Posibilidades de diseño que ofrecen estos materiales***

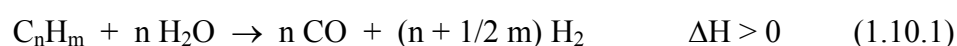
Las características del catalizador vienen determinadas por sus propiedades físico-químicas, estructurales y texturales como son: el área activa, el tamaño de partícula del metal, la dispersión y reducibilidad del mismo, etc. Estas propiedades dependen del grado de interacción entre el metal y el soporte y se pueden establecer en las distintas etapas de la síntesis del catalizador, en función de la composición del material precursor, del método de preparación y de los tratamientos térmicos (calcinación, reducción) a los que es sometido el catalizador [355-361].

Los óxidos mixtos obtenidos por la descomposición térmica de hidrotalcitas (17,18) ofrecen la oportunidad de controlar la naturaleza de los centros activos y de su entorno, así como la textura y estabilidad del catalizador. Se pueden preparar con multitud de cationes en su estructura obteniendo materiales multifuncionales. Las hidrotalcitas que contienen metales nobles o de transición, después del apropiado tratamiento de activación, dan lugar a un catalizador del tipo metal soportado; la interacción metal-soporte permite controlar el tamaño de las partículas metálicas y su estabilidad. Los óxidos mixtos derivados de hidrotalcitas presentan mayor actividad, estabilidad y resistencia a la formación de carbono que los catalizadores comerciales [362].

## 1.10.- Consideraciones a tener en cuenta a la hora de realizar el estudio del proceso de reformado de hidrocarburos con vapor de agua

### *Proceso de reformado de hidrocarburos con vapor de agua*

El reformado con vapor convierte una corriente de hidrocarburos en una mezcla gaseosa formada por CO<sub>2</sub>, CO, CH<sub>4</sub> e H<sub>2</sub>. Las principales reacciones que tienen lugar son las siguientes [1]:



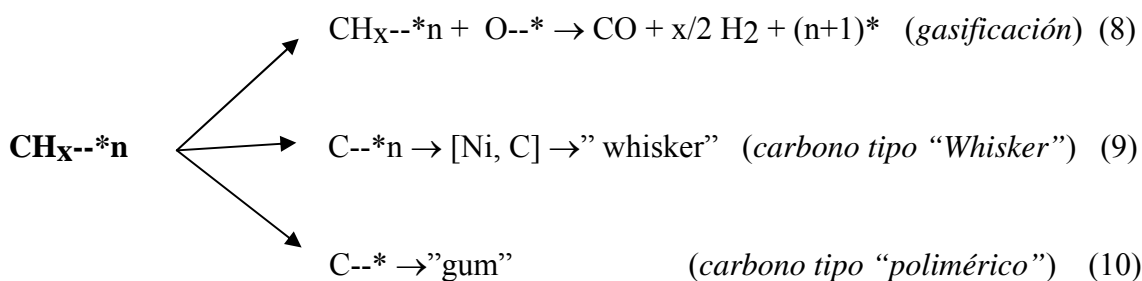
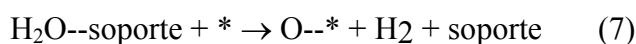
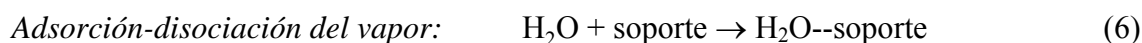
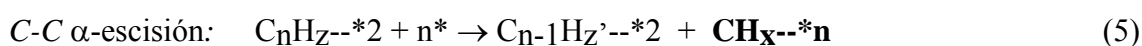
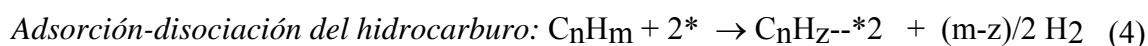
Normalmente en la práctica se trabaja a conversión completa del hidrocarburo, de forma que la composición del producto de la reacción queda determinada por el equilibrio termodinámico que se establece entre las especies gaseosas según las condiciones de operación a las que tiene lugar el proceso (*presión, temperatura, relación agua/carbono y velocidad espacial*). Así, para la obtención de una corriente de gas rica en hidrógeno conviene trabajar a baja presión, alta temperatura y con una relación agua/carbono elevada, con el fin de desplazar al máximo los equilibrios termodinámicos que determinan la composición del gas hacia la formación de hidrógeno.

La reacción de reformado con vapor tiene lugar sobre la superficie de un catalizador sólido, para este proceso se suelen utilizar catalizadores basados en níquel, metal que presenta una mejor relación actividad/coste, soportado sobre un material que le confiera suficiente resistencia mecánica y térmica para el proceso, normalmente



$\text{Al}_2\text{O}_3$ , con aditivos que prevengan la formación de carbono, la adición de álcalis ( $\text{KO}_2$ ) y el uso de soportes básicos ( $\text{MgO}$ ) es común para este fin.

El mecanismo de reacción, propuesto por Rostrup Nielsen [i], establece que las moléculas reactantes son adsorbidas sobre la superficie del catalizador donde el níquel ataca selectivamente el carbono terminal de la cadena mediante sucesivas escisiones en posición  $\alpha$ . Las especies  $\text{C}_1$  resultantes de este ataque pueden reaccionar con las especies oxígeno procedentes de la adsorción-disociación de agua, o bien permanecer adsorbidas sobre el centro activo donde se irán transformando según una de las posibles vías de formación de coque (deposición de carbono). Esta secuencia la podemos esquematizar como sigue:



\*: representa centros activos

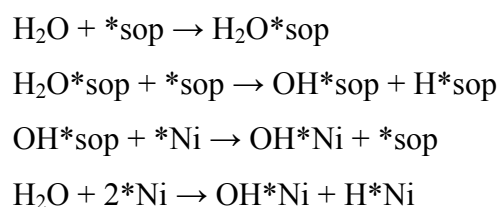
\* 2: representa centros activos que actúan en el mismo tiempo

El agua se adsorbe preferentemente sobre el soporte en los catalizadores y después se transfiere hacia la superficie de níquel (spill over), el soporte se debe formular para aumentar la adsorción del vapor y para permitir la movilidad de las especies que proceden de la disociación del agua sobre su superficie (especies  $\text{O}^{2-}$ ). Las moléculas de hidrocarburo se adsorben preferentemente sobre la superficie del metal (níquel metálico), y la reacción de reformado con vapor ocurre en la interfase metal-soporte.

***Spill-over del vapor de agua desde el soporte hacia los centros activos***

El vapor de agua se adsorbe sobre el soporte. Un aumento en la adsorción del vapor está reflejado por un orden de reacción negativo con respecto al vapor de agua, y esto se puede conseguir mediante la adición de elementos alcalinos o usando magnesia como soporte.

Algunos autores indican que el spill-over del vapor de agua desde el soporte hacia los centros activos involucra el movimiento de especies OH<sup>-</sup> en lugar de la molécula de agua.



El spill-over implica un fenómeno dinámico que aumenta la resistencia a la formación de carbono en catalizadores soportados sobre magnesia, no por el aumento de la constante de adsorción del vapor sobre el soporte sino por la elevada velocidad de disociación del agua sobre el soporte.

Las consecuencias del spill-over son las siguientes:

- aumenta la cantidad de especies OH alrededor del níquel
- aumenta la eliminación de especies CH<sub>x</sub>, y
- retarda la deshidrogenación completa de CH<sub>x</sub> hacia C.

en definitiva aumenta la resistencia a la formación de carbono.

Como hemos visto algunos autores indican que son especies O<sup>2-</sup> las que se mueven sobre la superficie del catalizador desde el soporte hasta el centro metálico activo, y otros indican que se transfieren especies OH<sup>-</sup>. La adsorción-disociación del

agua se producirá formando un tipo de especies u otras en función de la naturaleza del soporte, y en algunos casos se producirá la transferencia de los dos tipos de especies.

Por lo tanto, los factores más importantes relacionados con la estructura del catalizador que más influyen sobre la actividad que presentan los catalizadores en el proceso de reformado con vapor son [i]:

- área activa, es decir, área metálica
- tamaño de partícula del metal
- área del soporte y su capacidad de adsorber agua
- interfase metal-soporte

La etapa limitante de la velocidad de reacción en el proceso de reformado de hidrocarburos con vapor de agua, es la reacción entre las especies adsorbidas procedentes de la disociación de los reactantes [ref]. Aunque la etapa limitante puede ser distinta en función de las características del catalizador o de las condiciones de operación utilizadas en el proceso [ref].

Que se produzca la formación de carbono, principal inconveniente de la reacción de reformado, es una cuestión cinética, es decir, de la velocidad relativa de las posibles alternativas de reacción de las especies  $C_1$  [i]. Que el proceso transcurra a través de un mecanismo u otro va a depender del tipo de hidrocarburo, de las condiciones de operación, y de las características del catalizador, el cual puede jugar un papel importante en aumentar la selectividad hacia la reacción deseada con respecto a las no deseadas.

El catalizador puede influir [i]:

- aumentando la velocidad de la adsorción-disociación del agua sobre el catalizador
- aumentando la velocidad de la reacción de gasificación con respecto a la de escisión de los enlaces C-C.

### ***Reformador***

El proceso de reformado con vapor es fuertemente endotérmico. El proceso se lleva a cabo en un reactor en presencia de un catalizador. Las operaciones de reformado en la industria se llevan a cabo en unidades que se encuentran alojadas en el interior de un horno de forma que se suministra el aporte de calor requerido por la reacción.

Muchos estudios de investigación se han centrado en la mejora de la transferencia de calor en las unidades de reformado. Para conseguir un adecuado balance entre el calor suministrado y el utilizado en la reacción (la diferencia puede producir puntos calientes en el sistema lo que conlleva a una mayor tendencia a formar depósitos de coque en esas zonas calientes, además del ataque térmico que sufren los materiales de construcción del reactor, que deben ser elegidos para mantener su integridad en las condiciones de operación). Los nuevos diseños en los cuales se consigue una mejor transferencia de energía permiten la construcción de plantas de menor coste. Esto es posible debido a una mejora en las propiedades de los materiales de construcción del reactor, mejor control de los límites de formación de carbono y la mejora en el diseño de los materiales utilizados como catalizadores de la reacción.

El flujo de calor a través del reactor es una medida de la severidad de las condiciones de operación en el reformador, pero en realidad el parámetro más crítico es la máxima diferencia de temperaturas a través de la pared del reactor. Los reformadores diseñados actualmente permiten un flujo de calor superior a 100000 kcal/m<sup>2</sup>/h (0.12 MW/m<sup>2</sup>), que es el doble del flujo permitido en los reformadores hace 20 años.

Se pueden conseguir elevadas eficacias en los reformadores tubulares haciendo uso de intercambiadores de calor, con grandes superficies de intercambio, que permitan la recuperación de la energía que no se ha consumido en el proceso.

El uso de un prerreformador presenta algunas ventajas entre ellas la flexibilidad de las materias primas que es capaz de tratar, disminuyendo la tendencia a formar coque en el reformador principal, pero por otro lado implican la necesidad de incluir otra etapa en el proceso.

Los desarrollos más recientes en la producción de hidrógeno mediante reformado con vapor de agua, además del estudio del material usado como catalizador,

se centran en la eficacia energética y en la mejora en el funcionamiento del reformador, junto con la integración del proceso al funcionamiento de la pila electroquímica, también en los aspectos que se refieren al secuestro de CO<sub>2</sub>.

### ***Inconvenientes del proceso de reformado***

El primero es que, por la termodinámica del proceso, se requieren temperaturas muy elevadas para conseguir una gran producción de hidrógeno. Además, el proceso es fuertemente endotérmico, lo que implica la necesidad de conseguir una elevada transferencia de energía, a través de materiales con suficiente resistencia mecánica y térmica para soportar las condiciones de operación.

Frente a estos inconvenientes existen en la literatura algunas propuestas para resolverlos. Por ejemplo, para solucionar el aspecto relacionado con la necesidad de usar temperatura elevada por cuestión de la termodinámica, una solución es el uso de membranas selectivas que permiten el paso únicamente de hidrógeno, de forma que se consigue desplazar el equilibrio hacia una producción de hidrógeno mayor a una temperatura menor.

Para solucionar el problema del aporte de energía se plantea el uso de dos lechos, uno para calentar el catalizador y otro para la reacción y se van alternando; ó el uso de lechos fluidizados, en los que se consigue una velocidad de transferencia de energía elevada.

### ***Funcionamiento del reformador y del catalizador***

La reacción de reformado tiene lugar, normalmente, sobre catalizadores basados en níquel. La actividad de estos catalizadores depende del área superficial de níquel. Puesto que la forma del catalizador se debe optimizar para conseguir una máxima actividad haciendo que la pérdida de carga a través del lecho sea mínima, en la práctica la utilización de la actividad intrínseca del catalizador es menor del 10% por las restricciones del transporte. Aunque no se pueda aprovechar toda la actividad del catalizador, el parámetro más importante es el complejo acoplamiento entre la reacción

catalítica y la transferencia de calor necesaria para la reacción. Esto implica que en la práctica se consigan gradientes de temperatura radiales y axiales.

Otro inconveniente del uso de catalizadores de níquel para tratar cargas del tipo hidrocarburo como el gas natural, nafta o diesel, es la posibilidad de que estos combustibles contengan compuestos azufrados, ya que el níquel es sensible a la presencia de éstos, de forma que el azufre es quimisorbido por el níquel y queda bloqueando los centros activos para la reacción.

### ***Reformado de distintos tipos de hidrocarburos***

Cuando no se dispone de gas natural, los hidrocarburos mayores se pueden utilizar en el proceso de reformado para la obtención de hidrógeno. En las refinerías existe una corriente de hidrocarburos ligeros ( $C_5$ - $C_7$ ) que presentan muy poco octanaje y no son muy útiles en las gasolinas, de forma que el proceso de reformado de esta corriente para la obtención de hidrógeno es muy útil, puesto que las necesidades de hidrógeno en las refinerías es muy grande, la demanda va aumentando. En la producción de hidrógeno para pilas de combustible, el reformado de hidrocarburos líquidos como gasolina ó diesel está ganado cada vez mayor interés.

El calor requerido por átomo de carbono es menor para el n-heptano que para el metano. Por tanto, las necesidades energéticas en un reformador en el que se alimenta nafta son ligeramente inferiores que las de un reformador con metano en iguales condiciones de operación. La reactividad de los hidrocarburos con más de un átomo de carbono es mayor que la del metano, los hidrocarburos aromáticos presentan una reactividad similar a la del metano.

La conversión de hidrocarburos de más de un átomo de carbono sobre catalizadores de níquel, tiene lugar a través de la adsorción irreversible sobre la superficie, de forma que sólo se desorben de la superficie especies  $C_1$ . En consecuencia, podemos convertir una corriente de hidrocarburos líquidos en gas de síntesis sin trazas de hidrocarburos mayores en el producto de la reacción.

La reacción de reformado va acompañada de craqueo térmico (pirólisis) de los hidrocarburos, cuando la temperatura de operación excede 823-1073 K, que son las temperaturas necesarias para desplazar el equilibrio hacia la formación de hidrógeno.

### ***Velocidad de reacción***

Debido a la termodinámica de la reacción de reformado, como hemos visto anteriormente, la reacción se lleva a cabo a temperaturas elevadas, a las cuales la actividad del catalizador es muy elevada. Esta reacción también está caracterizada por un balance energético negativo (requiere un gran aporte de calor, puesto que es un proceso fuertemente endotérmico). Como consecuencia, el proceso de reformado de hidrocarburos con vapor de agua está sujeto a significantes restricciones de masa y de energía que hacen que este proceso sea muy difícil de estudiar, fundamentalmente a escala de laboratorio; los datos de laboratorio pueden estar fácilmente sujetos a error.

Por ejemplo, los datos obtenidos en el laboratorio para determinar la actividad intrínseca del catalizador en unas condiciones de operación, se obtiene con partículas de catalizador muy finas (casi polvo) pero estos datos no se pueden extrapolar al funcionamiento de catalizadores industriales en los cuales se utilizan partículas de catalizador muy grandes para evitar la pérdida de carga y en los cuales el funcionamiento de la reacción está limitado por la difusión en los poros de estas partículas.

Además las partículas de catalizador, en los ensayos a escala de laboratorio, se encuentran diluidas con una cantidad de partículas inertes para evitar el gradiente de temperaturas que se produciría por la endotermicidad de la reacción, mientras que en los reformadores industriales el lecho catalítico no se encuentra diluido y por tanto, se establece un gradiente de temperaturas radial y axial.

En los reactores a escala de laboratorio en los cuales se trabaja con flujos mucho menores que en los industriales y, por tanto, número de Reynolds menor (aproximadamente entre 10 y 100 frente a 10000 en las unidades industriales), la resistencia a la transferencia de masa y de calor por convección es mucho mayor.

En los experimentos a escala de laboratorio, la resistencia al transporte en la fase gas que rodea a la partícula de catalizador puede llegar a ser muy grande. Consecuentemente, en la investigación del proceso de reformado con vapor de hidrocarburos pesados, se debe evitar que éstos queden sobre la superficie del catalizador. Al mismo tiempo, la temperatura en la partícula de catalizador será significativamente menor que en el seno de la fase gas, por la endotermicidad del proceso. Cuanto mayor es la actividad catalítica, menor es la temperatura. Esto, fácilmente, puede dar lugar a resultados erróneos.

Incluso en los reactores a escala de laboratorio, diseñados para realizar estudios de investigación de la reacción, en los cuales se utilizan partículas de tamaño muy pequeño, es difícil eliminar totalmente el gradiente de temperaturas. Evidentemente es difícil conseguir que el funcionamiento del reactor tenga lugar sin el establecimiento de un gradiente de temperatura cuando se trabaja a temperaturas mayores de 873 K. Este gradiente de temperaturas puede dar lugar a la medida de energías de activación aparentes menores que el valor real.

A las velocidades espaciales elevadas que se requieren para determinar la velocidad intrínseca a bajas conversiones, la falta de difusión de los productos gaseosos puede dar lugar a la oxidación del níquel metálico. Este problema se puede solucionar con la adición de hidrógeno en la alimentación (por ejemplo  $H_2O/H_2 = 10$ ).

Variando el flujo de alimento es posible determinar la cinética a las conversiones elevadas que se alcanzan en los reformadores a gran escala. Aunque en realidad la velocidad espacial es un orden de magnitud menor que la alcanzada en un reformador industrial.

### ***Estudios cinéticos***

La inconsistencia de los datos con respecto a diferentes estudios cinéticos en la bibliografía puesto que éstos se realizan con diferentes tipos de catalizador y en condiciones de operación muy diferentes, es debida a que el mecanismo de las reacciones de reformado con vapor no puede ser representado por una única etapa



determinante de la velocidad de reacción en un rango amplio de condiciones de operación.

### ***Mecanismo del reformado con vapor de hidrocarburos***

La reacción de reformado de hidrocarburos con vapor de agua tiene lugar sobre la superficie de níquel. La comprensión del mecanismo se obtiene a partir de los resultados de experimentos en los cuales se estudia el proceso sobre monocristales de níquel. Existen estudios en los que se ha estudiado la activación del CH<sub>4</sub>, CO, CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O e H<sub>2</sub> sobre monocristales de níquel y también la activación de metano sobre catalizadores basados en níquel. Se puede obtener una evaluación detallada del mecanismo de reformado, del mecanismo de formación de coque y del efecto producido por diferentes promotores a partir de los cálculos de teoría de densidad funcional (Density Functional Theory, DFT).

De los resultados obtenidos a partir de los cálculos de DFT se concluye que las aristas de los cristales de níquel son mucho más reactivas que las caras del cristal. Todos los intermedios de reacción se adsorben mucho más fuertemente en las aristas que en las caras de los cristales. La barrera energética para que tenga lugar la reacción es mucho mayor cuando se trata de las caras del cristal que cuando se trata de las aristas. Sin embargo, normalmente, siempre existen más centros cristalinos libres sobre las caras que sobre las aristas, esto es debido a que existe una mayor proporción de caras con respecto a aristas en los catalizadores usuales para esta reacción. Un aumento en la dispersión del metal da lugar a una mayor proporción de aristas con respecto a caras.

### ***Consideraciones relacionadas con los catalizadores usados en el proceso de reformado***

La mejora de las características de los catalizadores usados en los procesos de reformado de hidrocarburos con vapor de agua, es un factor clave en el desarrollo de este tipo de procesos para la obtención de hidrógeno.

Las propiedades o características que este tipo de catalizadores deben poseer vienen dictadas por las condiciones de operación a las que tiene lugar este tipo de

procesos y la alimentación que se va a procesar. Hay varios aspectos a tener en cuenta para su diseño: la actividad intrínseca, el área superficial, la microestructura y porosidad, la resistencia mecánica, la estabilidad térmica y química de sus componentes y la resistencia a la deposición de carbón y otros mecanismos de desactivación.

Los catalizadores utilizados en los procesos de reformado de hidrocarburos con vapor de agua están basados, normalmente, en níquel. El cobalto y los metales nobles también son activos para esta reacción pero su coste elevado con respecto al del níquel, hace que este último sea la mejor opción como metal activo.

Dado que los cristales de níquel sinterizan rápidamente por encima de la temperatura de Tamman (863 K para el Ni) y que la actividad del catalizador depende del área superficial de níquel, el proceso de sinterización se puede prevenir parcialmente usando un sistema de microporo en la estructura del soporte estable en condiciones de operación. En los catalizadores de reformado se utilizan típicamente soportes de baja área superficial, tales como  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{MgO}$ ,  $\text{CaO}$ , ó  $\text{CaAl}_2\text{O}_4$ . El área superficial del soporte está normalmente entre 5 y 50  $\text{m}^2/\text{g}$ , con lo que no se obtiene una elevada dispersión del NiO, pero proporciona elevada estabilidad para mantener la integridad mecánica requerida.

Para los catalizadores normales de reformado con vapor, otros aspectos a considerar son los relacionados con las restricciones al transporte, que limitan la utilización de la actividad a, aproximadamente, el 10%. Las restricciones al transporte de masa se relacionan principalmente con la difusión en los poros de las partículas catalíticas, mientras que las restricciones al transporte térmico están localizadas en la película gaseosa que rodea las partículas de catalizador, lo que da lugar a una caída de la temperatura a través de ésta de 5-10 K.

El soporte del catalizador debe ser estable bajo las condiciones del proceso y bajo las condiciones usadas durante la puesta en marcha y la parada de la planta. De hecho, las condiciones durante estas etapas pueden llegar a ser críticas.

Generalmente las velocidades espaciales másicas en las plantas de reformado con vapor suelen ser elevadas, oscilan entre 40000 y 70000  $\text{Kg}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}$ , y se requieren

tamaños de partícula del catalizador relativamente grandes para reducir la pérdida de presión a través del lecho catalítico. Así, el tamaño y la forma de las partículas del catalizador se deben optimizar para alcanzar la máxima actividad y máxima transferencia de calor, mientras que se reduce al mínimo la pérdida de presión. Una gama de formas de las partículas de catalizador se encuentra entre los catalizadores comerciales, que se diseñan en base a aumentar la relación superficie geométrica/volumen, mientras que reducen la pérdida de presión y maximizan la transferencia de calor.

La degradación del catalizador puede causar la obstrucción parcial o total del reactor dando como resultado el desarrollo de "puntos calientes". La deposición de carbono puede también producir problemas similares. El que el proceso tenga lugar sin deposición de carbono sobre la superficie del catalizador depende del balance cinético entre las etapas elementales de la reacción y de las velocidades relativas entre la adsorción de hidrocarburo sobre el níquel y la gasificación del carbón desde la superficie por el vapor de agua. Los átomos de carbón adsorbidos no transformados a la forma CO se disuelven en los cristales de níquel generando fibras de carbono, que después de la etapa de nucleación, van creciendo en la interfase níquel-soporte. Por lo tanto, la cantidad de carbón superficial adsorbido en el estado estacionario se puede disminuir mediante: a) un aumento de la adsorción de vapor de agua, b) un aumento de la reacción superficial de oxidación, y c) una disminución del grado de activación y de disociación de las especies  $CH_x$ .

En la literatura existen numerosos estudios sobre el mecanismo y la cinética de las reacciones de reformado, estos estudios acentúan la implicación de especies OH superficiales en la catálisis de estos procesos y la importancia del "spill-over" entre el soporte y el metal, la importancia del aumento de la adsorción del vapor de agua para evitar o para retardar la acumulación de carbón en la superficie del níquel. El análisis cinético de la adsorción de metano en catalizadores metal-soportado ha proporcionado la información a cerca de la importancia de este proceso, que se favorece principalmente en presencia de ciertos óxidos en el soporte.

### ***Tendencias en la actividad del catalizador***

La adición de potasio a los catalizadores de níquel resulta en una disminución de la actividad del catalizador. La influencia de la presencia de metales alcalinos es mucho mayor en catalizadores sobre soportes menos ácidos. Cuanto menos ácido es el soporte menor es la fuerza del enlace entre el material y los elementos alcalinos, resultando en un transporte más rápido de álcali desde el soporte hacia el metal, de forma que se produce un bloqueo de los centros activos.

***Promotores usados en los catalizadores de reformado de hidrocarburos con vapor de agua.***

Se utilizan promotores para disminuir el riesgo de formación de carbono. La tendencia a la formación de carbono se puede disminuir:

- aumentando la adsorción de vapor de agua
- aumentando la velocidad de las reacciones superficiales
- disminuyendo la velocidad de disociación de hidrocarburo con respecto a la de gasificación.

La adsorción de vapor de agua aumenta al usar soportes de magnesia y con la presencia de álcalis. El spill-over del agua adsorbida sobre el soporte, hacia la superficie del metal juega un papel muy importante en la resistencia del material a la formación de carbono. Esto queda reflejado en un orden negativo con respecto al vapor de agua [ref]. El método de preparación de los catalizadores Ni/MgO juega un papel muy importante sobre el efecto promotor de la magnesia.

Efectos similares se han obtenido con el uso de  $\text{La}_2\text{O}_3$  y  $\text{Ce}_2\text{O}_3$  en los procesos de reformado con vapor, pero no existe mucha literatura para clarificar cual es el efecto promotor introducido en el aumento de la adsorción de agua [ref].

La adsorción de agua sobre algunos soportes utilizados en el proceso de reformado con vapor de agua se puede determinar por microcalorimetría. En contraste con lo que cabía esperar, el soporte de magnesia muestra el menor contenido de agua adsorbida seguida del soporte magnesio-alúmina y luego la alúmina. Sin embargo, mediante experimentos de intercambio isotópico se ha demostrado que los soportes

basados en magnesia son mucho más activos para la disociación del vapor adsorbido. Es decir, lo realmente importante no es la capacidad de adsorción de agua sino la capacidad de disociación del agua adsorbida [ref]. Este aumento en la capacidad de disociación del agua adsorbida que presentan los soportes basados en magnesia es lo que da como resultado un aumento en la resistencia a la formación de carbono que presentan estos materiales. Esta capacidad de los soportes basados en magnesia, demuestra que es un efecto dinámico.

Bradford y Vannice [i] desarrollaron un modelo cinético para catalizadores del tipo Ni/MgO y Ni/TiO<sub>2</sub> y concluyeron que los grupos OH superficiales, situados en el soporte, reaccionan con las especies CH<sub>x</sub> (intermedios de reacción) que están adsorbidos sobre el níquel. El trabajo de Efstathiou y col. [i] indica que el spill-over del oxígeno de la red del soporte YSZ está involucrado en el mecanismo de la reacción. Bitter y col. [i] encontraron para catalizadores de Pt/ZrO<sub>2</sub> que la velocidad de reacción es proporcional a la longitud del perímetro de la interfase metal-soporte.

Investigaciones recientes indican el efecto de la composición del catalizador en la activación del metano. Osaka y col. [i] estudiaron el grado de deshidrogenación de las especies CH<sub>x</sub> en varios catalizadores, y encontraron que el valor de x es mayor para el níquel que para el cobalto, y también es mayor para catalizadores soportados sobre magnesia que para los soportados sobre sílice.

Zhang y Verykios [i] encontraron un doble efecto similar, en cuanto a la activación del hidrocarburo y el aumento de la capacidad de adsorción de vapor, como responsables del efecto promotor en catalizadores Ni/La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Otros investigadores encontraron un efecto similar para los catalizadores que contienen Ce<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Borowiecki y col. [i] encontraron una disminución en la velocidad de formación de coque en catalizadores con molibdeno o tungsteno, siendo el óxido de molibdeno el responsable en la reducción de la velocidad de formación de coque.

Bradford y Vannice [i] encontraron que las capas de TiO<sub>x</sub> sobre catalizadores de platino suprimía la deposición de carbono, probablemente por control del conjunto de átomos de níquel que conforman el centro activo “ensemble control”. Se requiere más

trabajo para explicar el efecto promotor de algunos óxidos, y para aclarar cómo los promotores actúan decorando la superficie de níquel.

Se ha observado un bloqueo directo de los átomos superficiales de níquel con el resultante control del conjunto de átomos de níquel que conforman el centro activo, para catalizadores de níquel parcialmente envenenados con azufre [ref]. Se ha propuesto un mecanismo similar para explicar el efecto promotor proporcionado por la adición de bismuto a los catalizadores de níquel. La aleación de níquel con cobre también puede disminuir la velocidad de formación de coque, pero no es posible alcanzar el recubrimiento de la superficie requerido con átomos de cobre, como se ha obtenido con los átomos de azufre para eliminar la deposición de carbono. [ref] Así como el cobre y el níquel forman una aleación estable, no ocurre así con el níquel y el oro. El níquel y el oro no forman una disolución sólida completa sino una mezcla de fases, pero pueden formar una aleación estable en las capas más superficiales. Como resultado, podemos controlar el grado de recubrimiento en la superficie y eliminar la formación de coque [ref]. También se han realizado estudios en los que se ha indicado que las aleaciones con platino, renio o estaño reducen la deposición de carbono [i].

### ***Desarrollo de nuevos catalizadores para el proceso de reformado usados en los reformadores a escala pequeña***

Los catalizadores usados en el reformado de hidrocarburos con vapor de agua se deben desarrollar para cumplir los requisitos necesarios para que se puedan usar en procesadores de combustible con aplicación a pilas de combustible. Deben poseer mayor actividad y estabilidad térmica y mecánica que los catalizadores usados en la producción de hidrógeno a gran escala. Para conseguir estos objetivos, el catalizador de reformado debe de procesar una corriente de alimento a una velocidad espacial de  $200000 \text{ h}^{-1}$  (basado en el flujo volumétrico de alimento en estado gaseoso a 298 K y 1 atm), obtener una conversión del combustible superior al 90%, selectividad a hidrógeno superior al 80% (moles de hidrógeno en el producto / moles de hidrógeno “extraíbles” del alimento) y un tiempo de vida superior a 5000 h.

Los reformadores para usos a pequeña escala, y en concreto para aplicaciones en automóviles, requieren nuevos catalizadores adaptados a las necesidades de estos

sistemas. Deben ser activos para el combustible elegido, ser estables en las condiciones de operación, ser resistentes a posibles venenos presentes en el alimento y a la deposición de carbono, tener suficiente resistencia mecánica por las velocidades espaciales elevadas o a variaciones grandes de temperatura y no deben introducir una gran pérdida de presión en el reformador.

Por otra parte, existe un creciente interés en reformar una gran variedad de combustibles, desde hidrocarburos ligeros hasta gasolina, diesel o mezclas combustibles que contienen compuestos aromáticos, y en una gran variedad de condiciones de operación con frecuentes arranques y paradas, ésto implica el desarrollo de catalizadores con alta resistencia a la formación de coque y buena estabilidad bajo diversas atmósferas. Los catalizadores de reformado típicos basados en níquel, dependiendo de las condiciones circundantes (en presencia de vapor o de aire) pueden oxidarse fácilmente. Esto significa que, durante los períodos de las paradas, el aire se debe mantener fuera del reformador. Si el catalizador se oxida, su acondicionamiento y reducción bajo condiciones de reacción pueden aumentar el riesgo de formación de coque. Algunos investigadores han propuesto el uso de metales nobles tales como platino, rodio, o rutenio para evitar estos problemas y para alcanzar la alta velocidad de producción de hidrógeno requerida y la estabilidad para la operación a largo plazo en estos reactores. Esto es de interés especial para el reformado de combustibles procedentes de los destilados medios que contienen compuestos aromáticos, puesto que los catalizadores de reformado basados en níquel se desactivan generalmente por la deposición de carbón usando esta clase de combustibles. Sin embargo, una consideración principal en el diseño y la optimización de catalizadores debe ser el coste de los materiales y su producción. El diseño de catalizadores se debe realizar en base a combinaciones metal/soporte de alta actividad y bajo coste de producción.

Para producir hidrógeno libre de CO para las pilas de combustible y otros procesos que son sensibles al envenenamiento por CO, se ha planteado el proceso de reformado con vapor de agua de metano en etapas. Se ha propuesto el proceso en dos etapas, que implica la descomposición catalítica de metano para producir el hidrógeno libre de CO (etapa I) seguida de la gasificación con vapor de agua del carbón superficial sobre catalizadores de Ni/circona (etapa II). No se observó CO en los productos de la etapa II, de modo que este proceso, operado en ciclos, puede proporcionar una fuente

excelente de hidrógeno. Posteriormente, Choudhary y Goodman [i] continuaron su trabajo optimizando las condiciones de reacción de este proceso tales como temperatura y recubrimiento de carbón. Concluyeron que la elevada temperatura tiene un efecto perjudicial en la etapa II mientras que un aumento en el recubrimiento de carbón superficial tenía un impacto negativo durante la gasificación. Consecuentemente, las temperaturas óptimas y el recubrimiento superficial de carbón es conveniente que estén entre 600-673 K y de 0.10-0.20 equivalente de la monocapa, respectivamente.

Como hemos indicado uno de los sectores de consumo energético interesado en el desarrollo de las pilas de combustible como dispositivos de producción de energía de forma eficaz, es el sector transporte. En el desarrollo de vehículos accionados mediante una pila de combustible del tipo PEM, la generación de hidrógeno a partir de combustibles basados en hidrocarburo más pesados y complejos tales como gasolina y diesel ha ganado mucha atención. Los problemas de formación de carbono y de envenenamiento con azufre sobre catalizadores basados en níquel, llegan a ser aún más serios cuando el proceso de reformado con vapor se lleva a cabo con hidrocarburos pesados. Moon y col. [i] investigaron la oxidación parcial y el reformado autotérmico de isooctano con o sin azufre (100 ppm tiofeno) y de nafta reformulada, sobre un catalizador comercial de reformado de nafta (ICI). El catalizador no muestra deposición de coque a 700K,  $H_2O/C=3$  y  $O/C=1$  durante 24h. Sin embargo, el catalizador se desactiva por envenenamiento por azufre cuando 100 ppm de tiofeno se introducen en la alimentación junto con el isooctano. Para el desarrollo con éxito de un procesador de combustible basado en gasolina o diesel, que se emplee como sistema de producción de hidrógeno para una PEM, es necesario un reactor de oxidación preferencial (PROX) para la conversión del CO y también, el desarrollo de catalizadores altamente resistentes a la formación de coque y al envenenamiento por azufre. Se ha revisado la producción de hidrógeno a partir de n-octano mediante oxidación parcial y/o reformado con vapor de agua usando catalizadores basados en níquel soportado sobre alúmina. La conversión de n-octano y la selectividad hacia la producción hidrógeno dependen de parámetros tales como, la carga de níquel en el catalizador y de condiciones de reacción como la temperatura de reacción y la relación  $H_2O/C_8H_{18}$  ó  $O_2/C_8H_{18}$ . Un aumento en estos parámetros da lugar a un aumento en la conversión de n-octano y en la selectividad a  $H_2$ . La presencia del paladio en los catalizadores basados en mejora el comportamiento catalítico y la estabilidad del catalizador.





# Capítulo 2

## OBJETIVOS

## 2.- Objetivos

Los objetivos planteados en la presente tesis son los siguientes:

- Montaje y puesta a punto de un sistema catalítico de lecho fijo conectado en línea a un sistema de análisis de los gases producidos en la reacción, con el fin de poder comparar la actividad catalítica que presentan distintos catalizadores en la reacción de reformado de hidrocarburos con vapor de agua y trabajar en un amplio rango de condiciones de operación.
- Síntesis y caracterización de catalizadores basados en níquel, en particular preparación de óxidos mixtos a partir de la descomposición térmica de materiales con estructura de tipo hidrotalcita que permiten una elevada dispersión de níquel.
- Optimización de las condiciones de operación (presión, temperatura, relación agua/hidrocarburo y velocidad espacial) más adecuadas para la producción de hidrógeno.
- Evaluación catalítica de los catalizadores preparados y comparación con catalizadores comerciales en distintas condiciones de operación.
- Establecimiento de las relaciones entre las características catalíticas y las propiedades físico-químicas de los catalizadores.
- Optimización de los catalizadores preparados mediante la introducción de aditivos. Estudio de su efecto sobre las características más importantes del catalizador, como son estabilidad y actividad.
- Estudio cinético y mecanístico de la reacción con el fin de conocer, por un lado, la formación y distribución de los productos de la reacción, y por otro, el mecanismo y la naturaleza de los centros activos.

## 2.1- Plan de trabajo

Para alcanzar los objetivos previstos se estableció el siguiente plan de trabajo:

1. Diseño y montaje de una instalación experimental, provista de un reactor integral de lecho catalítico fijo, con todos los dispositivos necesarios para la medida y el control de las variables de operación.
2. Elección y puesta a punto del método analítico para la separación y análisis de todos los productos de reacción.
3. Estudio de la contribución al proceso de la reacción homogénea y de las etapas físicas de transferencia de materia. Selección de las condiciones óptimas de operación.
4. Preparación y caracterización de diversos catalizadores basados en níquel soportado sobre distintos materiales constituidos por óxidos simples u óxidos mixtos. Determinación de la composición y de la naturaleza de las especies presentes en los catalizadores.
5. Determinación de la actividad y la distribución de productos que presentan distintos catalizadores en el proceso de reformado de hidrocarburos con vapor de agua para diferentes condiciones de operación.
6. Estudio de la evolución de la actividad y la selectividad con las variables de operación. Determinación del comportamiento de los diferentes productos de reacción.
7. Estudio de la superficie catalítica simulando las condiciones de reacción para determinar los intermedios adsorbidos y determinar la naturaleza de los centros activos para la reacción.
8. Estudio de la actividad del catalizador en condiciones de temperatura elevada y presiones parciales de vapor de agua e hidrocarburo con el fin de estudiar la estabilidad del material.

# Capítulo 3

**PROCEDIMIENTO**

**EXPERIMENTAL**

## 3.1.- Reactivos utilizados

Los reactivos utilizados para el desarrollo de esta tesis son los siguientes:

### 3.1.1.- Gases

Los gases fueron suministrados por Abelló Linde S. A. Gases Técnicos, y tienen las siguientes características de pureza:

- Nitrógeno, 99.995 %
- Hidrógeno, 99.995 %
- Helio, 99.995 %
- Aire (79% N<sub>2</sub>, 21% O<sub>2</sub>), 99.995 %
- Mezcla (17% H<sub>2</sub>, 2% CO, 7% CO<sub>2</sub>, 5% CH<sub>4</sub>, 0.5% C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>, 0.5% C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> en N<sub>2</sub>), 99.999%

### 3.1.2.- Líquidos

- Agua miliQ, H<sub>2</sub>O, Millipore
- Hexano, C<sub>6</sub>H<sub>14</sub>, 99%, Fluka
- Heptano, C<sub>7</sub>H<sub>16</sub>, 99%, Fluka
- Etanol, C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>O, grado HPLC
- Secbutóxido de aluminio, [C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>CH(CH<sub>3</sub>)O]<sub>3</sub>Al, 97%, Aldrich

### 3.1.3.- Sólidos

- Acetato de níquel (II), (CH<sub>3</sub>CO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>Ni·4H<sub>2</sub>O, 98%, Aldrich
- Ácido oxálico, C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, 99.5%, Fluka
- Alúmina, g-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 99.5%, Merck

- Carbonato de litio,  $\text{Li}_2\text{CO}_3$ , 99%, Merck
- Carbonato de sodio,  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , 99%, Fluka
- Hidróxido de sodio,  $\text{NaOH}$ , grado de síntesis, Scharlau
- Nitrato de aluminio,  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ , 99% Fluka
- Nitrato de calcio,  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ , 99% Aldrich
- Nitrato de cerio (III),  $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , 99% Aldrich
- Nitrato de cobalto,  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot$
- Nitrato de cobre (II),  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot$ , 99%, Fluka
- Nitrato de hierro (III),  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ , 99%, Fluka
- Nitrato de lantano,  $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot$
- Nitrato de magnesio,  $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , 99%, Fluka
- Nitrato de manganeso (II),  $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ , 99%, Fluka
- Nitrato de níquel (II),  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , 99%, Fluka
- Nitrato de paladio (II),  $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , 99%, Fluka
- Nitrato de sodio,  $\text{NaNO}_3$ , 99%, Fluka
- Nitrato de zinc,  $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , 99%, Fluka
- 
- Molibdato sódico
- Vanadato sódico
- Wolframato sódico
- Rutenio

## **3.2.- Preparación de los catalizadores**

### **3.2.1.- Introducción**

Para la reacción de reformado con vapor de hidrocarburos objeto de estudio en este trabajo se han empleado distintos tipos de materiales. Como catalizadores básicos heterogéneos hemos elegido óxidos metálicos (óxidos de metales alcalinos, alcalino-térreos, y de tierras raras), zeolitas y aluminosilicatos mesoporosos (tras el intercambio iónico de los cationes de compensación por cationes metálicos alcalinos o tras la incorporación de óxidos de metales alcalinos o alcalino-térreos), y óxidos mixtos obtenidos a partir de la descomposición térmica de hidróxidos dobles laminares (HDL).

En todos estos materiales se ha introducido níquel, de la forma indicada en cada caso, como elemento activo por ser este metal el que presenta una mejor relación actividad/precio para el proceso estudiado. Aunque se ha demostrado que los metales preciosos, tales como paladio, platino, rodio o rutenio, son activos y estables durante el proceso de reformado con vapor de hidrocarburos, su coste elevado sigue siendo la limitación más importante para su empleo. Por lo tanto, el menor coste y el funcionamiento probado a largo plazo de catalizadores basados en níquel, justifica los esfuerzos realizados en optimizar estos catalizadores para aplicaciones más exigentes en procesos de reformado de hidrocarburos con vapor.

### **3.2.2.- Catalizador comercial R67-7H**

Se ha utilizado el catalizador R67-7H que es un catalizador comercial utilizado en procesos de reformado de hidrocarburos con vapor de agua proporcionado por Haldor-Topsoe. Contiene un 16% en peso de níquel soportado sobre una espinela de aluminio-magnesio presinterizada a temperatura elevada (1200 °C).

### **3.2.3.- Catalizadores preparados por impregnación.- Soportes**



Se han preparado una serie de materiales a partir de la introducción por impregnación de níquel sobre los soportes descritos a continuación.

### ***Zeolitas y aluminosilicatos mesoporosos***

Las zeolitas empleadas en este estudio zeolita  $\beta$  e ITQ6 (zeolita deslaminada), así como las materiales mesoporosos SBA15 y MCM41 han sido preparadas en el Instituto de Tecnología Química, siguiendo los métodos descritos en la bibliografía para la obtención de estos materiales. REF

También se utilizó una sílice amorfa AEROSIL ( $\text{SiO}_2$  calcinado a  $800^\circ\text{C}$ ).

### ***Óxidos metálicos***

- Zircona (de procedencia comercial, Merk)
- óxido de titanio (síntesis en el Instituto de Tecnología Química siguiendo un procedimiento desarrollado en este Instituto para la obtención de sólido mesoporoso, también se ha usado uno de procedencia comercial, Merk) REF

También se han preparado óxidos de aluminio, magnesio, silicio, calcio, zirconio, cerio y titanio, precipitando el hidróxido correspondiente en medio básico a partir de un precursor, normalmente nitrato, y calcinando posteriormente el sólido obtenido.

### ***MgO de alta superficie***

El óxido de magnesio ( $\text{MgO}$ ) es un óxido básico que se obtiene al calcinar piedra dolomítica con alto contenido de magnesio, sin embargo, el  $\text{MgO}$  obtenido de esta manera presenta un área superficial muy baja. Para obtener  $\text{MgO}$  con una elevada área superficial, el proceso de síntesis se basa en la calcinación del oxalato de magnesio. El oxalato de magnesio se prepara añadiendo una disolución de acetato de magnesio 1M sobre una disolución de ácido oxálico 1M, a  $40^\circ\text{C}$  y bajo agitación. El precipitado

formado se filtra, se lava y se seca a 60 °C. Tras la etapa de calcinación se obtiene un óxido de magnesio de ~ 250 m<sup>2</sup>/g.

### *Alúmina de alta superficie*

Se utilizó una  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> de procedencia comercial, Merk.

Síntesis a partir de un método sol-gel modificado siguiendo el método descrito en la bibliografía (tesis Ohio). REF

### *Óxidos de cerio*

Las muestras de óxidos de cerio, un óxido amorfo, un óxido mesoporoso y un material formado por nanopartículas de óxido de cerio integradas en una fase silícea mesoporosa fueron suministradas por Rhodia.

### *KF/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>*

El fluoruro potásico (40% en peso) soportado sobre alúmina fue de procedencia comercial (Aldrich).

### **3.2.4.- Catalizadores preparados por precipitación.- Hidróxidos dobles laminares (HDL) ó hidrotalcitas (HT), y óxidos mixtos derivados**

La estructura y reactividad de los óxidos mixtos obtenidos por descomposición térmica de HDL está fuertemente influenciada por el método de preparación (precipitación, impregnación, intercambio iónico, sol-gel, hidrotermal, etc.) y las variables de síntesis (composición, naturaleza y cantidad de cada uno de los constituyentes, precursores metálicos, temperatura de la síntesis, velocidad de agitación, envejecimiento, secado, calcinación, reducción, etc.).

#### **3.2.4.1.- Método de síntesis por precipitación o método “estándar”**

Varios materiales de tipo HDL, con fórmula general  $[M^{2+}_{1-x} M^{3+}_x (OH)_2]_x^+ [A_{x/n}]^{n-} \cdot m H_2O$ , han sido preparados por el método de precipitación. A partir de estos precursores se obtienen catalizadores de tipo metal soportado, adecuados para la reacción de reformado de hidrocarburos con vapor de agua, después de las etapas de calcinación y reducción. Durante la etapa de calcinación tiene lugar la descomposición del HDL con la consiguiente formación de un óxido mixto mesoporoso del tipo  $M^{2+}M^{3+}(O^{2-})$ . La reducción de estos óxidos mixtos cuando contienen cationes reducibles, da lugar a un catalizador del tipo metal-soportado.

A continuación se describen los diferentes tipos de HDL que han sido preparados:

**HT-Mg/Al:** La síntesis de HDL se realiza por precipitación por coadición de una solución A, de Al+Mg (1.5 mol/L) y una solución B, de  $OH^- + CO_3^{2-}$  ( $CO_3^{2-}/(Al+Mg) = 0.66$ ) manteniéndose un pH de  $\sim 13$ , constante.

Las soluciones A y B se preparan:

- A: por disolución de los nitratos de magnesio y aluminio con una concentración de 1.5 mol/L, y un relación Al/(Al+Mg) determinada
- B: por disolución de hidróxido sódico en una solución 1M de carbonato sódico, con una relación  $CO_3^{2-}/(Al+Mg) = 0.66$

La coadición se realiza a una velocidad de 0.5 ml/min, a presión atmosférica, a temperatura ambiente y con agitación mecánica vigorosa. El envejecimiento de los geles se realiza a 333 K, en botes de propileno durante 18 horas. Los geles obtenidos se filtran, y lavan con agua destilada hasta alcanzar un pH neutro. El sólido se seca a 333 K durante 12 h.

**HT-Ni/Mg/Al:** Se han sintetizado varios HDL con níquel en la estructura variando la relación  $R=[Al^{3+}/(Ni^{2+}+Mg^{2+}+Al^{3+})]$  y el contenido de níquel. Para la síntesis de estos materiales se preparan dos disoluciones acuosas; una ácida y otra básica. La disolución ácida contiene los nitratos de magnesio, níquel y aluminio con una concentración total  $(Ni^{2+}+Mg^{2+}+Al^{3+}) = 1.5 M$  y la relación R deseada. Mientras que la disolución básica se obtiene mezclando las cantidades adecuadas de NaOH y  $Na_2CO_3$  que permitan

mantener una relación  $[\text{CO}_3^{2-}/(\text{Ni}^{2+}+\text{Mg}^{2+}+\text{Al}^{3+})] = 0.66$  y el pH del gel de síntesis en 13. Las disoluciones se añaden simultáneamente a una velocidad de 30ml/h, a temperatura ambiente, a presión atmosférica y con agitación mecánica vigorosa durante 4 horas. El gel obtenido se envejece en botes de propileno a 333 K durante 12 horas, tras el envejecimiento el sólido se filtra y se lava con agua destilada hasta que el pH en las aguas de lavado es neutro (pH = 7) y no se detectan carbonatos. Por último, el HDL se seca a 333 K durante la noche y se calcina en aire hasta 923 K durante 6 horas siguiendo el programa descrito posteriormente, obteniendo un óxido mixto Ni-Mg-Al.

**HT-Li/Al:** Este material se obtiene mezclando una disolución acuosa de litio con una disolución orgánica de aluminio. A pesar de contener un catión monovalente, proviene de un hidróxido doble laminar de composición química  $[\text{Al}_2\text{Li}(\text{OH})_6]\text{CO}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ , que ha sido preparado por síntesis hidrotermal a partir del carbonato de tri-sec-butóxido de aluminio y carbonato de litio. La disolución orgánica se prepara mezclando secbutóxido de aluminio (ASB) con hexano, mientras que para la disolución acuosa se usa  $\text{Li}_2\text{CO}_3$ . La mezcla de las disoluciones se realiza agregando lentamente la disolución orgánica a la acuosa, bajo agitación y a temperatura ambiente, el pH final del gel de síntesis es de 10. Luego se filtra y se lava con agua destilada y acetona. El envejecimiento del gel se realiza a 333 K en botes de propileno durante 12 horas, el sólido obtenido se filtra, se lava con agua destilada, se seca a 333 K durante la noche y se calcina en aire según el programa de calcinación descrito posteriormente. Este material tras un tratamiento térmico en aire se convierte en un óxido mixto amorfo con una superficie específica  $\sim 240\text{m}^2/\text{g}$ .

**HT-Ca/Al:** La síntesis de este material se realiza por coprecipitación de una disolución acuosa de  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$  y  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$  y una disolución acuosa de  $\text{NaNO}_3$  y  $\text{NaOH}$ , empleando agua descarbonatada. La primera disolución se añade sobre la segunda gota a gota bajo agitación y en atmósfera inerte, el mezclado se mantiene durante 12 horas a 333 K. Posteriormente el precipitado se centrifuga (primera centrifugación muy rápida en el tiempo para evitar la carbonatación), se lava y se seca. Finalmente el sólido es calcinado en aire durante 6 horas.

### 3.2.4.2.- Método de síntesis sol-gel

Se pueden obtener también materiales tipo HDL mediante un método de síntesis sol-gel, que consiste en la mezcla de una disolución acuosa con una disolución orgánica. La disolución orgánica se prepara a partir de isopropilato de aluminio disuelto en isopropanol, añadiendo las cantidades pertinentes de los nitratos de magnesio y níquel para mantener la relación  $Al/(Al+Mg+Ni)$  deseada. La disolución acuosa se prepara a partir de hidróxido de tetrapropil-amonio, para conseguir que el pH durante la síntesis se mantenga en  $\sim 13$ .

La adición de ambas disoluciones tiene lugar de igual forma que en el método estándar descrito anteriormente.

### **3.2.4.3.- Estudio de la influencia de la composición de los HDL- Sustitución total o parcial de uno de los elementos del HDL Ni/Mg/Al por otro catión.**

**HT-M<sup>2+</sup>/Mg/Al:** Estos materiales se sintetizaron siguiendo el mismo procedimiento descrito en la preparación de las HT-Ni/Mg/Al, pero sustituyendo los nitratos de níquel por nitratos de otros cationes bivalentes de metales activos para la reacción de reformado de hidrocarburos con vapor de agua (Rh, Ru, Pd, Co, Cu).

**HT-Ni/M<sup>2+</sup>/Al:** Estos materiales se sintetizaron siguiendo el mismo procedimiento descrito en la preparación de las HT-Ni/Mg/Al, pero sustituyendo los nitratos de magnesio por nitratos de otros cationes bivalentes como manganeso, cobre o zinc. (Mn, Zn, Cu, Co, Ca)

**HT-Ni/Mg/M<sup>3+</sup>:** Estos materiales se sintetizaron siguiendo el mismo procedimiento descrito en la preparación de las HT-Ni/Mg/Al, pero sustituyendo los nitratos de aluminio por nitratos de otros cationes trivalentes como Cr, Fe, La, Ce.

**HT-Ni-M<sup>2+</sup>:** Estos materiales se sintetizaron siguiendo el mismo procedimiento descrito en la preparación de las HT-Ni/Mg/Al, pero sustituyendo el 10% de los nitratos de

níquel por nitratos de otros cationes bivalentes de metales activos para la reacción de reformado de hidrocarburos con vapor de agua (Rh, Ru, Pd, Co, Cu).

**HT-Mg-M<sup>2+</sup>**: Estos materiales se sintetizaron siguiendo el mismo procedimiento descrito en la preparación de las HT-Ni/Mg/Al, pero sustituyendo el 10% de los nitratos de magnesio por nitratos de otros cationes bivalentes como manganeso, cobre o zinc. (Mn, Zn, Cu, Co, Ca).

**HT-Al-M<sup>3+</sup>**: Estos materiales se sintetizaron siguiendo el mismo procedimiento descrito en la preparación de las HT-Ni/Mg/Al, pero sustituyendo el 10% de los nitratos de aluminio por nitratos de otros cationes trivalentes como Cr, Fe, La, Ce.

#### **3.2.4.4.- Variables estudiadas en la síntesis de materiales NiMgAl.**

Los parámetros de síntesis estudiados son:

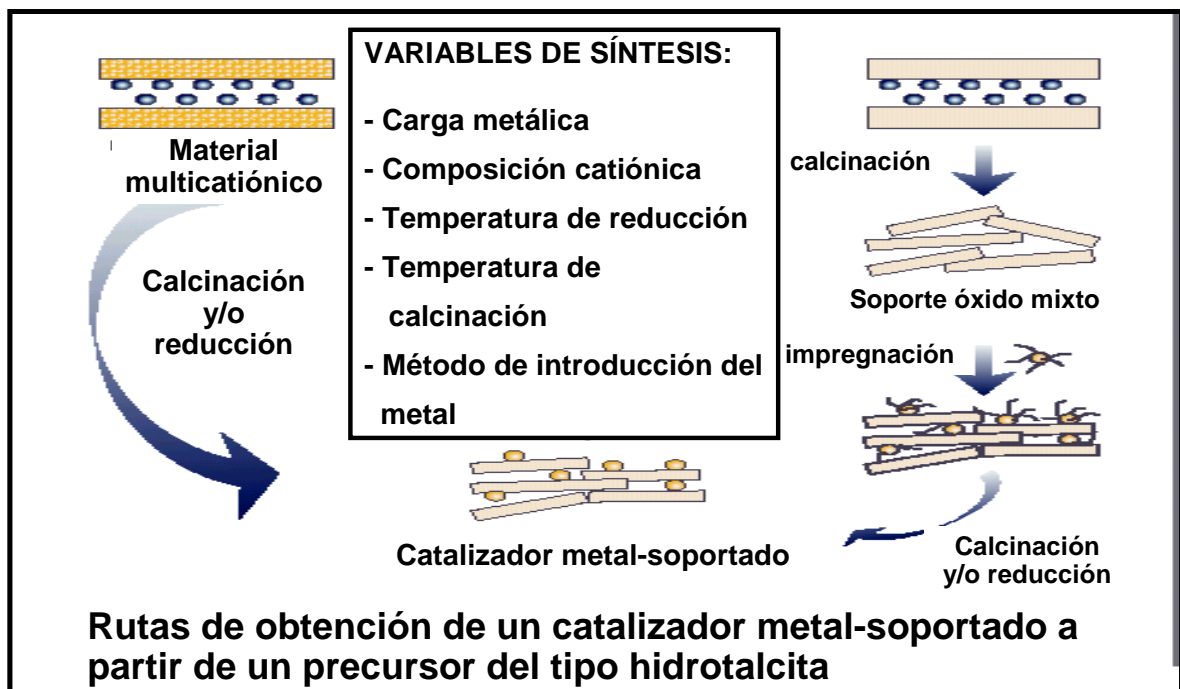
- contenido del níquel: 5-60 en peso %
- relación aluminio/magnesio:  $Al/(Al+Mg) = 0-1$
- temperatura de calcinación: 723-1173 K
- temperatura de reducción: 873-1073 K
- método de la incorporación de níquel: coprecipitación directa con magnesio y aluminio o impregnación del correspondiente soporte de aluminio y magnesio.

Para estudiar efecto de los parámetros de síntesis sobre las características catalíticas que ofrecen estos materiales han sido preparadas varias series de muestras. En cada una de ellas hemos variado uno de los parámetros indicados.

Como catalizador base, nombrado 15-HT, hemos considerado el que se sintetizó con los parámetros siguientes:

- contenido de níquel: 15 en peso %
- relación aluminio/magnesio:  $Al/(Al+Mg) = 0.25$
- temperatura de la calcinación:  $T_c = 923\text{ K}$
- temperatura de la reducción:  $T_r = 973\text{ K}$
- método de incorporación del níquel: coprecipitación directa con magnesio y aluminio.

En la siguiente figura vemos las rutas de síntesis de materiales a partir de precursores del tipo HDL:



Para determinar efecto del contenido de níquel sobre la actividad catalítica varios catalizadores se han preparado con los mismos parámetros que el catalizador base, pero variando el contenido de níquel del catalizador entre 5 - 60 % en peso. Estos

catalizadores se han nombrado X-HT, donde X indica el contenido nominal de níquel (porcentaje en peso).

Para determinar efecto de la relación aluminio/magnesio sobre la actividad catalítica, varios catalizadores se han preparado con distinto contenido de níquel y variando la relación  $Al/(Al+Mg)$  entre 0 - 1 para cada contenido de níquel estudiado. Estos catalizadores se han nombrado X-HT-Y, donde X indica el contenido nominal de níquel (porcentaje en peso) e Y indica la relación  $Al/(Al+Mg)$ .

Para determinar efecto de la temperatura de calcinación sobre la actividad catalítica, varios catalizadores se han preparado con distinto contenido de níquel y temperaturas de calcinación que varían entre 723-1173 K. Estos catalizadores se han nombrado X-HT-cY, donde X indica que el contenido de níquel (porcentaje en peso) e Y indica la temperatura de calcinación (K).

Para determinar efecto de la temperatura de reducción sobre la actividad catalítica, varios catalizadores se han preparado con distinto contenido de níquel y temperaturas de reducción que varían entre 873-1073 K. Estos catalizadores se han nombrado X-HT-rY, donde X indica que el contenido del níquel (porcentaje en peso) e Y indica la temperatura de reducción (K).

Para estudiar el efecto del método de incorporación del níquel sobre la actividad catalítica, se han preparado varios catalizadores con distinto contenido de níquel y el resto de variables como el catalizador base, se han preparado por coprecipitación y por impregnación en un soporte con los mismos parámetros que el catalizador base. Estos catalizadores se han nombrado X-HT-m, donde X indica el contenido nominal de níquel (porcentaje en peso) y m indica el método de incorporación del níquel (coprecipitación  $m = p$ , impregnación  $m = i$ ).

### **3.2.4.5.- Otras variables de síntesis estudiadas**

Además de las variables indicadas en el apartado 3.2.4.4 se ha estudiado la influencia de las siguientes variables sobre la estructura y reactividad del material HDL.



- pH de la síntesis (13-14)
- Velocidad de adición de las disoluciones (0.5 ml/min)
- Temperatura de envejecimiento del gel (333 K)
- Concentración de iones en las disoluciones adicionadas (1.5 M)
- Anión interlaminar (carbonato)
- Disolvente utilizado, en el caso de las muestras impregnadas

### 3.2.5.- Tratamientos post-síntesis

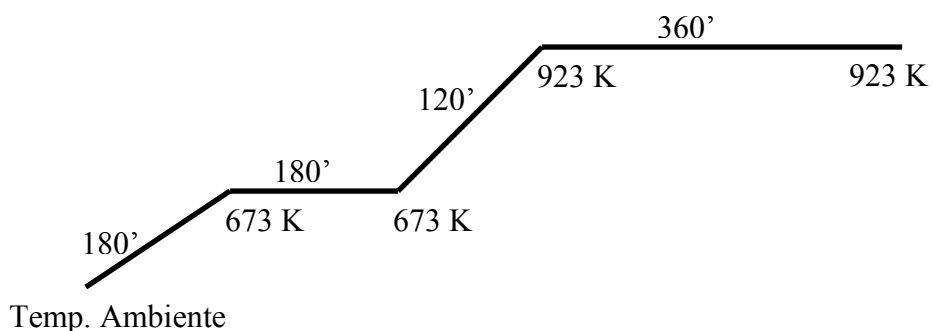
Todos los materiales, antes de ser utilizados en un ensayo para determinar su actividad catalítica en el proceso de reformado con vapor de hidrocarburos se han sometido a una etapa de calcinación y a una etapa de activación, que son descritas en el apartado siguiente.

#### 3.2.5.1.- Etapa de calcinación

La etapa de calcinación se realiza para evitar que el material descomponga posteriormente en el reactor al ser sometido a las condiciones de operación del proceso.

Esta etapa también se lleva a cabo para la formación de área específica superficial del material al generar mesoporos en la descomposición del mismo para formar los óxidos correspondientes.

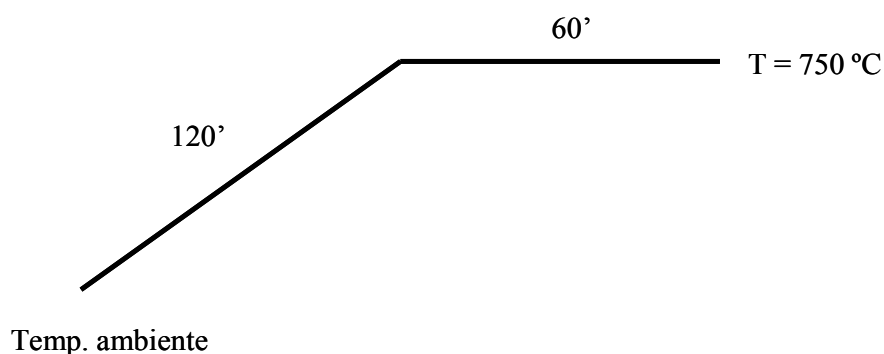
Salvo en los casos en los que se indique lo contrario, todos los materiales se han calcinado en atmósfera de aire hasta 923 K según el programa mostrado en la figura....:



### 3.2.5.2.- Etapa de activación

La etapa de activación del catalizador consiste en un proceso de reducción del metal que inicialmente se encuentra en los catalizadores como óxido, este proceso requiere un tratamiento del catalizador con un agente reductor (hidrógeno) a una temperatura elevada. Con el fin de determinar la temperatura, presión y duración óptimas de la etapa de activación se han realizado una serie de ensayos de reducción con uno de los catalizadores menos reducibles. En ellos se compara la conversión alcanzada, en iguales condiciones de reacción, realizando la etapa de reducción de distintos modos.

Salvo en los casos en los que se indique lo contrario, todos los materiales se han reducido con una mezcla 20% (vol.) de H<sub>2</sub> en Ar hasta 1023 K según el programa mostrado en la figura....:



### 3.2.5.3.- Etapa de impregnación

Los soportes descritos en el apartado 3.2.3 se deben tratar para introducir la fase metálica activa. En algunos se han empleado materiales monometálicos y bimetálicos, donde la fase metálica se ha incorporado usando el método de impregnación a volumen de poro.

La impregnación a volumen de poro de los catalizadores se realiza a partir de disoluciones acuosas que contienen al nitrato del metal que queremos introducir. Las

concentraciones de las sales metálicas dependen de la cantidad de metal que se desea incorporar al soporte.

Cuando se han impregnado óxidos mixtos obtenidos a partir de la descomposición térmica de HDL, en algunos casos en lugar de utilizar disoluciones acuosas de la sal metálica, ésta se ha disuelto en etanol para evitar la regeneración del HDL calcinado, durante la etapa de impregnación.

Para llevar a cabo el proceso de impregnación a volumen de poro se procede de la siguiente manera:

- **catalizadores monometálicos:** el soporte catalítico se impregna con la cantidad de disolución de la sal metálica suficiente para llenar todos sus poros, evitándose la presencia de un exceso de disolución alrededor del sólido. Posteriormente el catalizador se seca a 373 K durante la noche y luego se calcina en aire.
- **catalizadores bimetálicos:** la primera etapa de impregnación se realiza igual que con los catalizadores monometálicos. Tras la calcinación, se impregna a volumen de poro por segunda vez el sólido calcinado con la disolución del segundo metal a introducir, se seca a 373 K durante la noche y luego se calcina en aire. Como norma general, salvo en los casos en los que se indique lo contrario, se introduce primero el metal del cual la cantidad a introducir es mayor y segundo el otro, con el fin de evitar que los centros del metal impregnado primero queden totalmente bloqueados por el metal impregnado en segundo lugar.

#### **3.2.5.4.- Regeneración de la estructura HDL a partir de un óxido mixto.**

La calcinación de HDL's, en un rango de temperaturas de 623-1073K, conduce a la formación de óxidos mixtos o soluciones sólidas capaces de recuperar, por tratamiento con agua o en solución acuosa, la estructura laminar original del HDL. Este fenómeno constituye un método muy importante para obtener HDL intercalados o intercambiados con diferentes aniones orgánicos o inorgánicos, así como para obtener HDL pilareados. En la literatura la conversión del óxido mixto en la estructura laminar ha sido denominada como "regeneración", "reconstrucción", "restauración" o "rehidratación" y

el proceso completo fue designado como proceso de “calcinación-rehidratación” o “efecto memoria” este proceso lo podemos ver en la figura X, aunque el mecanismo de regeneración de la estructura laminar no ha sido descrito.

La estructura meixnerita de las hidrotalcitas de Al/Mg que corresponde a la estructura laminar totalmente intercambiada por aniones OH<sup>-</sup>, posee centros básicos Brønsted muy fuertes. Sin embargo el intercambio directo de una hidrotalcita por hidroxilos no es posible debido a la gran afinidad de estos materiales por los aniones carbonato. Así, un método general para la obtención de meixnerita, y aplicado a la intercalación de aniones grandes, consiste en el proceso de “calcinación-rehidratación”. Primero se calcina la hidrotalcita, obteniéndose un óxido mixto, que posteriormente se añade a una solución acuosa que contiene el anión a intercalar. Más especialmente, la meixnerita se obtiene por descomposición térmica de una hidrotalcita de Al/Mg en un rango de temperatura de 673-873K, reconstruyéndose la estructura laminar con hidroxilos como únicos aniones de compensación en fase acuosa o a través de un flujo de nitrógeno saturado en agua.

Los HDL regenerados, es decir, con grupos OH<sup>-</sup>, se prepararon según dos procedimientos:

- Método de rehidratación sometiendo una muestra de hidrotalcita calcinada a un flujo de nitrógeno saturado en agua. La muestra se pesa antes y después del proceso de rehidratación.
- Método de rehidratación por adición directa de un volumen exacto de agua Mili Q con una micropipeta. La muestra se pesa antes y después del proceso de rehidratación.

**Intercambio del anión interlaminar:** Algunas hidrotalcitas NiMgAl se han sintetizado en atmósfera inerte con nitratos, en lugar de carbonatos, como anión interlaminar. Estos materiales se han sometido a una etapa de intercambio aniónico, también en atmósfera inerte, para sustituir los nitratos por otros aniones como, molibdato, vanadato, wolframato, cerato.

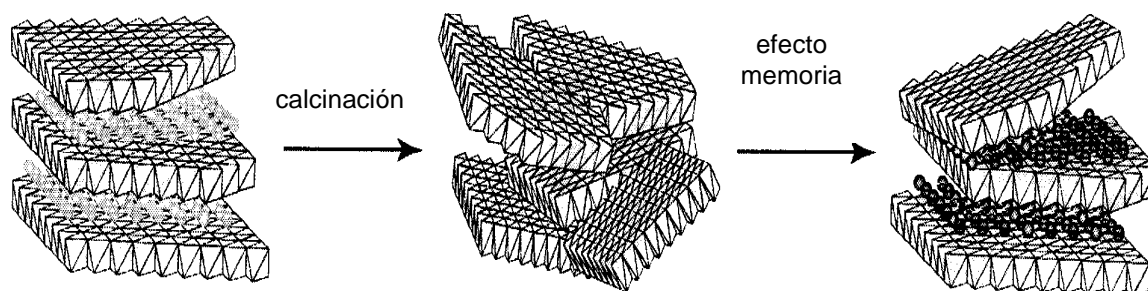


Figura .- calcinación y reconstrucción de un material del tipo HDL.

Además de la regeneración de la estructura laminar en medio acuoso con  $\text{OH}^-$  como único anión de intercambio, se ha regenerado el material con disoluciones que contienen otros aniones de interés como vanadato, wolframato, molibdato y cerato. La regeneración con otros aniones se realiza con agua descarbonatada y en atmósfera inerte para evitar la introducción de carbonatos en la estructura laminar.

### 3.2.5.5.- Impregnación de óxidos mixtos obtenidos por descomposición térmica de HDL

Se han preparado HDL de Mg/Al que, posteriormente a la etapa de calcinación, se han impregnado con níquel o con níquel y otro elemento siguiendo la técnica de impregnación indicada más arriba. Las disoluciones preparadas para la impregnación se han preparado en etanol para evitar la regeneración del HDL previamente calcinado.

También se han preparado HDL de NiMgAl en los que, posteriormente a la etapa de calcinación, se han impregnado los elementos introducidos como promotores.

### 3.2.5.6.- Estudio de exfoliación del material tipo HDL

A partir de todos los resultados expuestos en el capítulo 4 sería razonable imaginar que la obtención de un óxido mixto con un área específica superior a los  $400 \text{ m}^2/\text{g}$  permitiría mejorar definitivamente sus propiedades catalíticas, ofreciendo éstos una accesibilidad ilimitada hacia sus centros activos. En el caso de las HDL's, esto se podría conseguir

mediante la exfoliación de sus láminas. No obstante, si la exfoliación de arcillas se llevó a cabo con éxito debido a la posible intercalación de todo tipo de cationes, los cuales modifican las características de la superficie laminar, inhibiendo las interacciones electrostáticas entre láminas y, produciéndose, consecuentemente, la dispersión de éstas, no es obvia en el caso de los HDL's. En efecto, la alta densidad de carga de los hidróxidos dobles laminares junto con el alto contenido en aniones y en agua son responsables del establecimiento de interacciones electrostáticas entre láminas muy fuertes y del carácter muy hidrófilo del material. Por todo ello, la dispersión de las láminas no es posible por su suspensión en un disolvente orgánico o acuoso, tal como se puede conseguir con las arcillas, debido a la no-accesibilidad hacia la superficie de las moléculas de disolvente.

En la bibliografía se han descrito distintas estrategias posibles para el hinchamiento y la separación de las láminas. Estas consisten en el intercambio del anión compensador, por ejemplo  $\text{NO}_3^-$ , por un anión orgánico tal como un ácido graso o un agente emulgente aniónico. De esta manera, se modifican las propiedades hidrofílicas de la superficie introduciendo una cadena lipófila. Consecuentemente, se obtiene una lámina cubierta de cadenas hidrófobas entre las cuales se establecen interacciones de Van der Waals muy fuertes, impidiendo el establecimiento de interacciones con un disolvente acuoso. Asimismo, Forano y col. describieron un método de dispersión de un HDL intercalado con diferentes surfactantes aniónicos en disolventes inorgánicos (metanol, acetona, etilen glicol, etc.) y la obtención de soluciones coloidales. También, Jones y col. reportaron un método similar, preparando un HDL intercalado con glicina el cual se dispersó en formamida. Estos autores obtuvieron entonces una solución estable a la centrifugación (3500 rpm) y, con el tiempo (hasta tres meses).

Considerando todos estos aspectos, la metodología del estudio de la posible exfoliación de los HDL consiste en someter la solución coloidal del HDL compensada con oleato, en formamida a un emisor de ultrasonidos y recuperar el material por centrifugación (10000 rpm). Se supone que la aplicación de ondas ultrasónicas permitirá la dispersión de agrupaciones de láminas y láminas individuales, la también la ruptura de éstas, produciendo defectos en la red Mg-O-Mg, como ya se observó en el estudio precedente.

La forma de introducir el anión orgánico, para la obtención del HDL hinchado consiste en aprovechar la característica de regeneración de la estructura laminar al poner en contacto el óxido mixto con una disolución que contiene el anión de interés. Al poner en contacto el material hinchado con un disolvente inorgánico se obtiene una suspensión coloidal, a la cual se puede aplicar ondas ultrasónicas con el fin de dispersar la estructura en agrupaciones de láminas y láminas individuales.

La regeneración del material laminar se realiza utilizando agua descarbonatada y en atmósfera inerte.

## **3.3.- Caracterización de los catalizadores**

### **3.3.1.- Análisis químico por espectrometría de absorción atómica**

Para determinar la composición química de los materiales sintetizados se utilizó la técnica de espectrometría de absorción atómica (AA). Usando esta técnica hemos determinado el contenido de Ni, Mg, Al, Cu, Co, Pd, Ru, Zn, Mn, Ca, Fe, La, Cr, Ce, Mo, V, W. La disgregación de las distintas muestras se llevó a cabo añadiendo 30 mgr del sólido a analizar, a 1 cm<sup>3</sup> de una mezcla de HNO<sub>3</sub>, HF y HCl en una relación volumétrica 1:1:3. Las medidas se realizaron en un aparato Spectra-A 10 Plus (Varian).

### **3.3.2.- Difracción de rayos X**

La difracción de rayos X, y en concreto el método de polvo cristalino, fue la técnica utilizada sistemáticamente para identificar y/o confirmar la estructura cristalina de las fases HDL u óxidos metálicos en cada catalizador, dado que cada material cristalino presenta un patrón de difracción característico.

En el caso particular de los catalizadores de níquel, se estimó el diámetro medio de las partículas de óxido de níquel (NiO) y la dispersión metálica a partir de los diagramas de difracción de rayos X. Como se sabe, la anchura de las señales de difracción es debida a la presencia de defectos en la red cristalina del material. Cuanto menor es el tamaño de las partículas cristalinas mayor es la cantidad de defectos que presentan y mayor es la anchura de las señales de difracción correspondientes. Para la estimación del tamaño de partícula de NiO se determinó en primer lugar, la anchura a media altura de la señal de difracción más intensa del diagrama de difracción de rayos X (aproximadamente para un valor de  $2\theta$  igual a  $43.3^\circ$ ). Seguidamente se corrigió la anchura del pico a media altura ( $B_{Exp}$ ), con el ancho instrumental ( $B_{Inst}$ , obtenido a partir de un patrón de NiO



100% cristalino) del equipo en el que se realizan las medidas, como se indica en la ecuación (1):

$$B = B_{\text{Exp}} - B_{\text{Inst}} \quad (1)$$

A partir de la anchura de pico corregida, se estimó el tamaño promedio de las partículas de óxido de níquel aplicando el algoritmo de Scherrer para una geometría de partícula esférica, como se indica en la ecuación (2):

$$d_p(\text{NiO}) = \frac{\kappa \cdot \lambda}{B \cdot \cos(\theta)} \quad (2)$$

donde 'κ' es el factor geométrico escogido para la estimación del tamaño promedio de las partículas cristalinas (0,9 asumiendo una geometría esférica), 'λ' es la longitud de onda de la fuente de radiación utilizada para la medida (1,54056 Å), 'B' es la anchura del pico de difracción (corregido por el ancho instrumental) y 'θ' es el ángulo al que aparece la señal de difracción correspondiente dividido por dos.

De igual forma, a partir del diagrama de difracción correspondiente a las muestras reducidas (después de la etapa de activación) se puede obtener el tamaño de partícula correspondiente al níquel metálico. A partir del tamaño de partícula del níquel se puede estimar el área de níquel (área activa) y la dispersión metálica, haciendo uso de ecuaciones propuestas en la literatura.

El área activa de níquel se ha estimado por medio de una ecuación propuesta en la literatura (9-12) que considera tamaño de partícula del níquel, el contenido del níquel en la muestra y el grado de reducción alcanzado después del tratamiento de reducción. La ecuación es la siguiente:

$$A_{\text{Ni}} = \frac{5 \cdot 10^4 \cdot X_{\text{Ni}} \cdot \alpha_{\text{Ni}}}{\gamma_{\text{Ni}} \cdot d_{\text{Ni}}}$$

donde:  $A_{\text{Ni}}$ : área activa de níquel ( $\text{m}^2/\text{g}_{\text{cat}}$ )

$X_{\text{Ni}}$ : contenido (%) de níquel en la muestra ( $\text{g}_{\text{Ni}}/\text{g}_{\text{cat}}$ )

$\alpha_{\text{Ni}}$ : grado (%) de reducción alcanzado ( $\text{g}_{\text{Ni}}^0/\text{g}_{\text{Ni}}$ )

$\gamma_{\text{Ni}}$ : densidad específica del níquel,  $8.9\text{g}/\text{cm}^3$

$d_{Ni}$ : tamaño de partícula del níquel (Å)

$5 \cdot 10^4$ : factor geométrico que tiene en cuenta la geometría de las partículas de níquel

La dispersión del metal Ni<sup>0</sup> se pueden estimar usando otra ecuación propuesta en la literatura (18), que tiene en cuenta el tamaño de partícula de Ni<sup>0</sup> y asume geometría esférica de las partículas de metal. La ecuación es la siguiente:  $D(\%) = 971/d_{Ni}$  (Å)

Las medidas se han realizado en un difractómetro Philips PW 1830 (controlador PW 1710) empleando la radiación  $K_{\alpha}$  del Cu (potencia de la radiación 30 mA, 40 kV). Para la identificación de fases se utilizó un programa de barrido que mide 0,5° por paso desde 3,5° a 70° de  $2\theta$  y emplea un tiempo de medida por paso de 0,25 segundos. Para la estimación del tamaño medio de las partículas de níquel se utilizó un programa más lento, con un barrido de 30° a 40° de  $2\theta$  con un incremento de ángulo por paso de 0,01° y un tiempo de medida de 10 segundos por paso. Así, la definición de la señal de difracción es mayor y la estimación del diámetro medio de partícula es más precisa.

### 3.3.3.- Análisis textural. Adsorción volumétrica de nitrógeno

A partir de las isothermas de adsorción de nitrógeno a baja temperatura (-196 °C) es posible determinar la superficie específica, el volumen de poro y la distribución de dicho volumen en sólidos porosos aplicando distintos modelos matemáticos.

La determinación de la superficie específica se realizó utilizando el modelo matemático de Brunauer, Emmet y Teller más comúnmente conocido como modelo B.E.T. Este modelo asume las siguientes dos hipótesis: a) la superficie del adsorbente es uniforme y no porosa, b) las moléculas del gas se adsorben en capas sucesivas, despreciándose las interacciones entre moléculas vecinas. La ecuación matemática descrita por el modelo es la ecuación (7):

$$\frac{P}{V \cdot (P - P_0)} = \frac{1}{V_m \cdot C} + \frac{(C-1) \cdot P}{V_m \cdot C \cdot P_0} \quad (7)$$

donde, V es la cantidad de gas adsorbido a una presión P,  $P_0$  es la presión de saturación,  $V_m$  es el volumen de la monocapa de adsorbato y C es una constante relacionada con el

equilibrio de adsorción. La representación de la ecuación (7) es una recta de cuyos valores de ordenada en el origen y pendiente se pueden extraer los valores de  $V_m$  y  $C$ . Conocido  $V_m$  se puede calcular el área del material teniendo en cuenta el área ocupada por cada molécula de adsorbato y el número total de moléculas adsorbidas.

El área y volumen de microporo se pueden calcular a partir de los datos de adsorción de  $N_2$  utilizando el método de la curva  $t$  desarrollado por Boer y col. Éste consiste en representar el volumen de nitrógeno adsorbido frente al parámetro 't', que representa el espesor estadístico de la capa adsorbida en una superficie no porosa a una determinada presión relativa.

El modelo utilizado habitualmente para obtener el valor de 't' (en Ångstrom) es el desarrollado por Harkins y Jura. En este modelo se define la ecuación (8), en donde  $P$  es la presión de equilibrio y  $P_0$  es la presión de saturación.

$$t = \left( \frac{13.99}{\left( 0.34 - \text{Log} \left( \frac{P}{P_0} \right) \right)} \right)^{1/2} \quad (8)$$

Por último, la distribución de volumen de poro (equivalente a la distribución de diámetro de poro) se puede determinar a partir de la isoterma de adsorción de  $N_2$ , ya que la isoterma de adsorción permite relacionar la cantidad de adsorbato adquirido en un paso, con el tamaño medio de los poros llenados en ese mismo paso. El cálculo de la distribución de volumen de poro se puede determinar mediante el método desarrollado por Barrett, Joiner y Halenda, denominado más comúnmente como modelo B.J.H.

### 3.3.4.- Reducción Termoprogramada

La técnica de reducción termoprogramada, se suele utilizar para estudiar la reducibilidad de óxidos metálicos y de partículas de óxidos metálicos soportadas en otros materiales, así como el tipo y grado de interacción entre estas partículas soportadas y el material empleado como soporte.

Los experimentos de reducción termoprogramada consisten en una reacción de reducción en la cual se emplea una mezcla gaseosa diluida de H<sub>2</sub> (en He) como agente reductor, y en la que la temperatura de reacción se va aumentando a una velocidad constante y controlada. Durante el proceso de reducción disminuye la concentración de H<sub>2</sub> en la mezcla reductora debido al consumo de H<sub>2</sub> por la propia reacción, lo que modifica la conductividad térmica del agente reductor (mezcla de H<sub>2</sub> y He). La variación de la conductividad térmica durante el transcurso del experimento es registrada en un detector de conductividad térmica. Su representación en función del tiempo y de la temperatura, da lugar a un perfil característico que refleja la reducibilidad del metal presente en el catalizador en cuestión. La cantidad de H<sub>2</sub> consumido en la reducción se determina a partir del área generada por el perfil de la curva de reducción y un calibrado previo (ml H<sub>2</sub>/número de cuentas) del detector de conductividad térmica, que se realiza utilizando un óxido metálico de referencia (CuO, NiO, etc.).

Diferencias en la reducibilidad del níquel sobre un determinado soporte, debido a un grado de interacción metal-soporte distinto, quedan reflejadas en los perfiles de reducción termoprogramada como desplazamientos, ensanchamientos y/o deformaciones de picos, o aparición de nuevos picos.

Los experimentos de reducción termoprogramada se llevaron a cabo en un equipo TPD-TPR Autochem 2910 empleando un detector de conductividad térmica (TCD). Las muestras, ~100 mg, se introdujeron en una celda de cuarzo y se mantuvieron en flujo de argón a temperatura ambiente durante 30 minutos. A continuación, se pasó una mezcla de H<sub>2</sub>/Ar (15 % vol de H<sub>2</sub>) a través de la celda, y cinco minutos más tarde se incrementó la temperatura a una velocidad de 10 °C/min hasta 900 °C. La cantidad de hidrógeno consumido en el proceso de reducción se determinó usando como muestra de referencia NiO.

La reducibilidad del metal en las muestras calcinadas se ha estudiado mediante las curvas de termorreducción programada. La temperatura a la cual aparece un máximo en la curva de reducción del níquel ( $T_{\text{red máx}}$ ) se ha utilizado como medida del grado de interacción níquel-soporte. El grado de reducción se ha estimado de la comparación de las curvas de termorreducción programada correspondientes a las muestras calcinadas y reducidas.

El grado de reducción se ha estimado a partir del contenido en níquel que queda sin reducir en la muestra sometida al tratamiento de reducción determinado por termorreducción programada.

Para determinar el grado de reducción de los catalizadores de níquel tras el tratamiento de activación in-situ, se efectuaron medidas de reducción programada sobre muestras previamente reducidas in-situ, empleando el mismo protocolo de activación utilizado en los ensayos catalíticos. Una vez finalizado el tratamiento de activación, la muestra reducida se vuelve a someter a un ensayo de reducción termoprogramada, registrándose el consumo de H<sub>2</sub>. El grado de reducción se calculó en base a la cantidad de H<sub>2</sub> consumido durante el experimento de reducción termoprogramada.

La ecuación estequiométrica que describe la reducción del óxido de níquel se muestra en la ecuación (4)



Por lo tanto, la cantidad de H<sub>2</sub> consumido en el ensayo de termorreducción programada de la muestra reducida in-situ, es proporcional a la cantidad de óxido de níquel (NiO) presente en el catalizador tras el tratamiento de activación. Por lo tanto, el grado de reducción se puede determinar como se indica en la ecuación (6):

$$\alpha(\%) = \frac{\text{mol}[Ni]_{\text{TOTAL}} - \text{mol}[NiO]}{\text{mol}[Ni]_{\text{TOTAL}}} = \frac{\text{mol}[H_2^{\text{TPR}}]_{\text{TOTAL}} - \text{mol}[H_2^{\text{TPR}}]_{\text{Red\_insitu}}}{\text{mol}[Ni]_{\text{TOTAL}}} \quad (6)$$

donde 'H<sub>2</sub><sup>TPR</sup>' representa la cantidad de H<sub>2</sub> consumido en el experimento de TPR sobre la muestra calcinada ([H<sub>2</sub><sup>TPR</sup>]<sub>Total</sub>) y sobre la muestra previamente reducida in-situ ([H<sub>2</sub><sup>TPR</sup>]<sub>Red\_insitu</sub>).

### 3.3.5.- Espectroscopía de reflectancia difusa en el rango del ultravioleta-visible (UV-vis.)

Los espectros de reflectancia difusa en la región del ultravioleta visible se registraron en un espectrómetro Cary 5 de Varian equipado con una célula “Praying Mantis” de Harrick.

La absorción de radiación en la región del UV-vis. (100-1000nm) se origina por la excitación de un electrón desde un nivel de energía superior a la del primero. El espectro de absorción que presenta un compuesto depende de las energías de los orbitales d, de su degeneración y del número de electrones distribuidos en ellos. Estos factores vienen determinados por parámetros tales como el número de oxidación del metal, la clase de ligandos y la geometría del compuesto.

Figura.- posición de las bandas correspondientes a las diferentes especies de níquel. Relación entre el estado de oxidación, la agregación y la geometría de las especies de níquel con la posición de las bandas en el Uv-vis.

En el presente trabajo, se empleó la técnica de reflectancia difusa en la región del UV-vis., para determinar el estado de oxidación ( $\text{Ni}^{2+}$  y/o  $\text{Ni}^0$ ), la agregación (aislada, dimérica)

### 3.3.6.- Espectroscopía fotoelectrónica de rayos X

La espectroscopía fotoelectrónica de rayos X es una técnica de caracterización superficial de carácter no destructivo que permite obtener información, tanto cualitativa como cuantitativa, de las especies químicas en superficie con una capacidad de penetración de hasta 6 nm.

La técnica consiste en bombardear la superficie del sólido con radiación de rayos X procedentes de un ánodo de Mg y/o Al. Como consecuencia de la irradiación de los átomos de la muestra con rayos X, se produce la emisión de electrones excitados en los orbitales de las capas internas de los átomos irradiados. La energía cinética de los

electrones despedidos de su orbital ( $E_K$ ) se relaciona para el elemento analizado, con la energía de enlace ( $E_E$ ) y con la energía de los fotones de rayos-x ( $h \cdot \nu$ ) empleados para bombardear la muestra, mediante la ecuación (9):

$$E_K = (h \cdot \nu) - E_E - \phi \quad (9)$$

En la ecuación (10) se presenta el valor de la energía de enlace de los electrones emitidos en función de la densidad de carga ( $K \cdot q_i$ ) del átomo excitado, la constante de Madelung ( $q_i/r_{ij}$ ) y de R que representa los efectos finales de relajación del átomo tras el fenómeno fotoelectrónico.

$$E_E = \left[ k \cdot q_i + \sum_{i,j} \frac{q_i}{r_{ij}} \right] - R \quad (10)$$

En los espectros de espectroscopia fotoelectrónica se representa la energía cinética de los electrones despedidos de su orbital, como consecuencia del impacto con los fotones acelerados procedentes de la fuente de Mg y/o Al. Al estar relacionada con la energía de enlace ( $E_E$ ), la medida de esta energía cinética permite obtener información acerca de la naturaleza de los átomos irradiados y de la composición química en superficie. Por otra parte, también se puede obtener información del tamaño de partícula mediante el empleo de modelos matemáticos o de forma indirecta en función del desplazamiento de la energía de enlace ( $E_E$ ).

En particular, para los catalizadores de níquel, el uso de esta técnica ha permitido identificar cualitativamente el tipo de especies de níquel, su estado de oxidación y coordinación, en su forma reducida (in-situ).

Los espectros de espectroscopia fotoelectrónica se obtuvieron en un equipo VG-Escalab-210. Se empleó una fuente no monocromática de Al  $K\alpha$  (1486.7 eV), y/o Mg  $K\alpha$  (1253.6 eV), manteniendo una energía de paso constante en el analizador de 50 eV. La potencia de la radiación se ajustó (100-200 W) a fin de evitar la fotorreducción de especies de níquel. Durante los experimentos, la presión en la cámara de análisis se mantuvo aproximadamente a  $5 \cdot 10^{-9}$  mbar. Con el objetivo de eliminar desplazamientos de carga y evitar problemas de acoplamiento de bordes de Fermi, las energías de enlace

(E<sub>E</sub>) se corrigieron en relación al pico de carbono (ajustado a 284.6 eV) que aparece como contaminación en todas las muestras.

Los tratamientos efectuados sobre las muestras se realizaron in-situ, mediante el uso de un microreactor situado en la propia cámara de preparación del espectrómetro, lo que permite transferir la muestra tratada in-situ a la cámara de análisis en condiciones de alto vacío.

Los gases de reacción (aire o una mezcla de H<sub>2</sub>-N<sub>2</sub>) se introdujeron en la celda de reacción empleando caudalímetros máxicos. Las muestras a analizar, se redujeron empleando una corriente (150 ml/min) de H<sub>2</sub> diluido con N<sub>2</sub> en la celda de reacción. Seguidamente las muestras se enfriaron y se obtuvo el correspondiente espectro.

### **3.3.7.- Espectroscopía infrarroja**

La espectroscopía infrarroja es una técnica ampliamente utilizada para el estudio y caracterización de catalizadores sólidos. La técnica se fundamenta en las vibraciones que modulan el momento dipolar en las moléculas. Un espectro de infrarrojo muestra unas bandas específicas, vibraciones características de tensión o flexión, para cada grupo de átomos, que se caracterizan por la intensidad y rango de frecuencias a las que se producen. La técnica de espectroscopia infrarroja combinada con el uso moléculas sonda, permite obtener información la naturaleza de los elementos químicos presentes en la superficie del catalizador.

Una de las moléculas sonda más estudiadas, dada la cantidad de información que permite obtener, es el CO, que permiten obtener información sobre la naturaleza química de los elementos.

#### ***Espectroscopía infrarroja de CO adsorbido***

Para el estudio de los catalizadores de níquel, se combinó la espectroscopia de infrarrojos con la adsorción/desorción de CO. El CO es una molécula básica y por ello, muy sensible a la naturaleza (estado de oxidación, coordinación, densidad electrónica) de los átomos presentes en la superficie del catalizador. El CO gaseoso presenta una



banda de adsorción a  $2150\text{ cm}^{-1}$ . En cambio, adsorbido sobre un metal esta banda se desplaza hacia a frecuencias mayores en especies oxidadas y hacia frecuencias menores en especies reducidas. Por lo tanto, el desplazamiento de la frecuencia de vibración de los enlaces CO-Ni está directamente relacionado con la capacidad retrodonante del níquel, es decir, con las propiedades electrónicas de este metal. Utilizando esta técnica fue posible identificar distintos tipos de centros de adsorción de CO en algunos de los catalizadores de níquel soportados.

Los espectros de infrarrojos se obtuvieron en un espectrómetro BIORAD FTS-40A. Se utilizó una celda de infrarrojos de cuarzo con ventanas KRS-5, que dispone a su vez de un volumen calibrado ( $1,55\text{ cm}^3$ ) para dosificar el gas sonda, y un horno externo acoplado a una línea de vacío exterior ( $7,4 \cdot 10^{-4}$  mbar). Las muestras, previamente reducidas ex-situ se pastillaron en pastillas autoconsistentes de  $10\text{ mgr}\cdot\text{cm}^{-2}$  y se redujeron nuevamente in-situ empleando pulsos de  $\text{H}_2$  puro a  $300^\circ\text{C}$ . Tras la reducción, las muestras se enfriaron a temperatura ambiente en atmósfera reductora. Seguidamente se hizo vacío en la celda y finalmente se introdujeron pulsos de  $1,55\text{ cm}^3$  de CO a  $25^\circ\text{C}$ , registrándose los correspondientes espectros.

### 3.3.8.- Microscopía Electrónica de Barrido

La microscopía electrónica de barrido es una técnica de caracterización de carácter no destructivo para el análisis cualitativo y cuantitativo de sólidos, que se basa en la medida de las longitudes de onda y de las intensidades de espectros de rayos X característicos, excitados por un haz de electrones de un diámetro de  $1\mu\text{m}$ .

En la presente tesis, se utilizó la microscopía electrónica de barrido para determinar la morfología y tamaño de los cristales de las muestras preparadas. La preparación de la muestra consiste en dispersarla sobre una cinta adhesiva de doble cara adherida a un porta. Posteriormente se metaliza la superficie con una fina capa de oro para llevar a cabo el examen morfológico. El microscopio utilizado fue un JEOL 6300.

### 3.3.9.- Análisis Elemental

Esta técnica se empleó para determinar el contenido en carbono presente en las muestras después de ser expuestas a las condiciones de reacción. La determinación de la cantidad de C en los materiales permitió obtener una medida de la resistencia del material a la formación de coque. Las medidas de análisis elemental se llevaron a cabo en un analizador elemental EA 1108 (Fisons), acoplado a un detector de conductividad térmica (TCD) para el análisis de C, H y N.

### 3.3.10.- Termogravimetría y análisis térmico diferencial

El análisis térmico proporciona información acerca de los cambios másicos (termogravimetría) y de los cambios calóricos (análisis térmico diferencial) sufridos por una muestra durante su calentamiento a temperatura programada y en atmósfera controlada. El análisis térmico diferencial determina la naturaleza endotérmica o exotérmica de los procesos de transformación que sufre la muestra, por medida de la diferencia de temperatura entre ésta y el ánodo de referencia (caolín).

Con ayuda de esta técnica determinamos la temperatura de calcinación necesaria para descomponer la sal precursora de níquel y estudiamos el proceso de descomposición térmica para distintas sales de níquel.

El estudio termogravimétrico se llevó a cabo en un equipo NETZCH STA 409 EP, con una unidad ATD acoplada a la termobalanza, empleando crisoles de platino, sin tapa, y un termopar tipo S (Rh-Pt, 10%Pt). La cantidad de muestra utilizada fue 20 mg, y como material de referencia se utilizó caolín previamente calcinado a 1100°C. Los experimentos se realizaron en corriente de aire (6 L/h), en el intervalo de temperaturas de 20 a 800°C y con una velocidad de calentamiento de 10 °C/min.

## 3.4.- Descripción del sistema experimental de reacción

### 3.4.1.- Características de un reformador

La unidad experimental donde tienen lugar el proceso de reformado con vapor de agua recibe el nombre de reformador. El diseño del reformador juega un papel muy importante para asegurar un buen funcionamiento del proceso (4,5). Para conseguir este buen funcionamiento se deben cumplir una serie de requisitos:

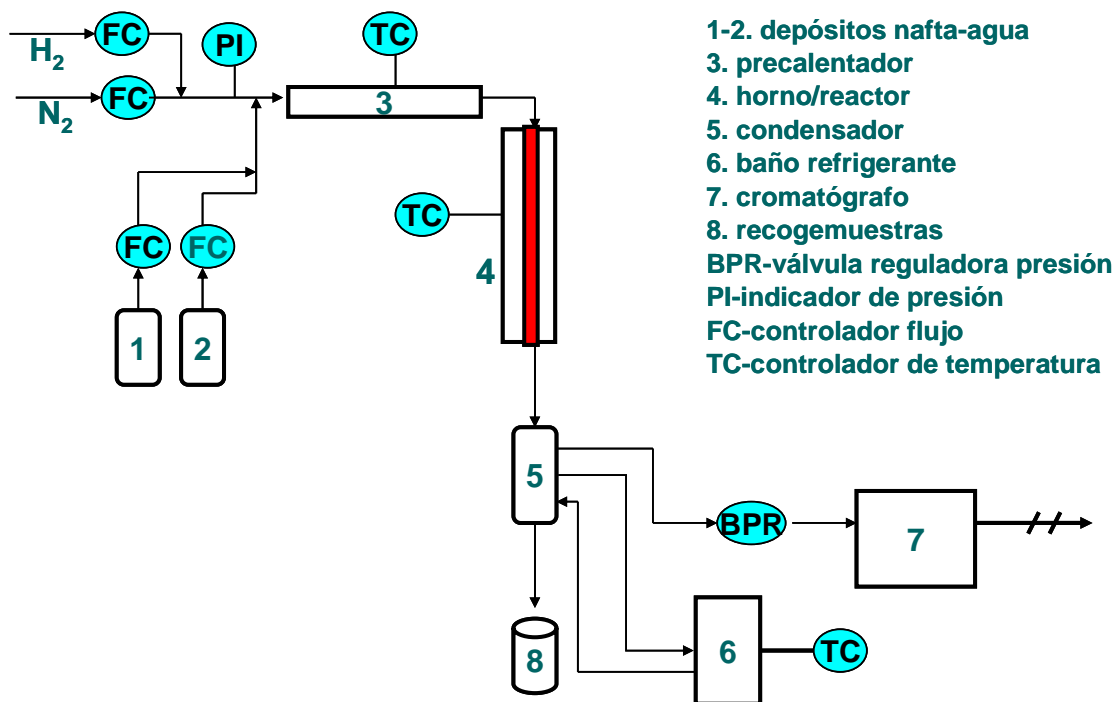
- se debe mantener una pérdida de carga constante para conseguir una distribución homogénea de los flujos
- debe haber un adecuado balance entre el calor aportado al proceso y el calor consumido por la reacción para evitar sobrecalentamientos en la pared del tubo para asegurar la integridad de los materiales y evitar la tendencia a formar coque en esa zona
- se deben minimizar las restricciones al transporte de materia y de energía localizadas en la difusión en los poros de la partícula de catalizador (difusión externa) y en la película gaseosa que le rodea (difusión interna).

En este apartado se describe el diseño y la puesta en marcha de un dispositivo experimental que permita el estudio del proceso de reformado catalítico de hidrocarburos con vapor de agua como técnica de obtención de hidrógeno. Este dispositivo permitirá evaluar y comparar la actividad catalítica que presentan distintos materiales en el proceso indicado en distintas condiciones de operación.

### 3.4.2.- Dispositivo experimental

El montaje utilizado para el estudio de esta reacción dispone de un reactor tubular continuo de lecho catalítico fijo, con todos los dispositivos necesarios para la medida y el control de las variables de operación, y también para poder tomar muestras de los productos de la reacción, un esquema simplificado lo podemos ver en la **figura 1**.

En este dispositivo experimental se distinguen dos partes: sistema de reacción y sistema de análisis de los productos de reacción.



**Figura 1.-** Dispositivo experimental, esquema simplificado.

Los reactantes alimentados al reactor pasan primero por un precalentador-vaporizador formando una fase gaseosa que se mezcla con el gas de arrastre. Esta fase gaseosa llega al reactor y atraviesa el lecho catalítico donde la reacción tiene lugar sobre la superficie del catalizador. La corriente gaseosa que abandona el reactor ( $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CO}$ ,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{CH}_4$ ,  $\text{H}_2$ ) pasa a un condensador donde se separa el exceso de agua y/o hidrocarburo sin reaccionar, la corriente de gas libre de agua e hidrocarburo sin reaccionar, pasa a través

de una válvula reguladora de la presión que controla la presión del sistema. Finalmente los gases que constituyen el producto de la reacción ( $\text{CO}$ ,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{CH}_4$ ,  $\text{H}_2$ ) pasan a un cromatógrafo de gases conectado en línea con el reactor para su análisis.

### 3.4.2.1.- Sistema de alimentación

Los reactantes son alimentados utilizando controladores de flujo másico, (XXXX) para los gases e Iberfluid para los reactantes líquidos. Los gases que se pueden alimentar al reactor,  $\text{H}_2$  y  $\text{N}_2$ , proceden de la red de alta presión instalada en el instituto para la distribución de gases, mientras que los líquidos, agua y nafta, se cargan en depósitos de acero inoxidable diseñados de forma que podemos visualizar el nivel de líquido en su interior. La pureza del agua es la correspondiente al agua destilada, mientras que la nafta utilizada para los ensayos catalíticos es una mezcla de n-heptano y n-hexano (66.7% de n-heptano, 33.3 % de n-hexano, porcentajes molares).

### 3.4.2.2.- Vaporizador-precalentador

El precalentador ha sido construido con acero refractario AISI 310, para soportar la elevada temperatura de operación. El resto del equipo se ha construido con acero AISI 316. Las dimensiones del precalentador 300/10/2 (largo/diámetro externo/pared, en mm).

El precalentador esta calentado mediante tres mantas calefactoras (marca, potencia) arrolladas sobre el tubo que constituye el propio precalentador. La temperatura de cada una de las mantas medida por termopares alojados en el interior de una vaina situada a lo largo del eje axial del tubo, está controlada mediante dispositivos electrónicos con ajuste PID. En el interior del precalentador hemos dispuesto un relleno para conseguir una mayor eficacia en la transferencia de calor, y a su vez un mayor grado de homogeneidad en los vapores generados. Sobre la pared externa del precalentador hemos ubicado un termopar que nos permite comprobar la igualdad de la temperatura interior y exterior.

### 3.4.2.3.- Reactor catalítico

El reactor ha sido construido con acero refractario AISI 310, para soportar la elevada temperatura de operación. El resto del equipo se ha construido con acero AISI 316. Las dimensiones del reactor son 400/10/2 (largo/diámetro externo/pared, en mm).

El reactor esta alojado en el interior de una sección calefactada formada por cuatro zonas de calefacción independientes, como podemos ver en la **figura 2** en la que se muestra la distribución del lecho catalítico en el interior del reactor. El control de temperatura de las cuatro zonas de calefacción se realiza mediante cuatro termopares alojados en el interior de una vaina situada a lo largo del eje axial del reactor. Los controladores de temperatura son dispositivos electrónicos (Philips THP y TLK) con ajuste PID. Este diseño permite mantener constante la temperatura del lecho catalítico en toda su longitud. Como vemos en esta figura el lecho catalítico está constituido por el catalizador mezclado con una determinada cantidad de carburo de silicio que actúa como agente diluyente inerte. Así se consigue mantener el volumen del lecho constante en todos los ensayos y también minimizar los efectos térmicos producidos por la naturaleza endotérmica de la reacción. Trabajando de este modo evitamos gradientes de temperatura radiales y axiales, pudiendo considerar el lecho catalítico isoterma. Sobre la pared externa del reactor a la altura del termopar TC3 (figura 2) hemos ubicado un termopar que nos permite comprobar la igualdad de la temperatura interior y exterior.

La característica más destacable del dispositivo experimental diseñado es el control exhaustivo de temperaturas en distintos puntos del precalentador y del lecho catalítico. De esta forma conseguimos que, en el precalentador, la evaporación de los reactantes tenga lugar de forma gradual evitando, en el mayor grado posible, las sobrepresiones en el sistema. Y en el reactor, podemos realizar la reacción de reformado con vapor sin apenas gradiente longitudinal de temperaturas.

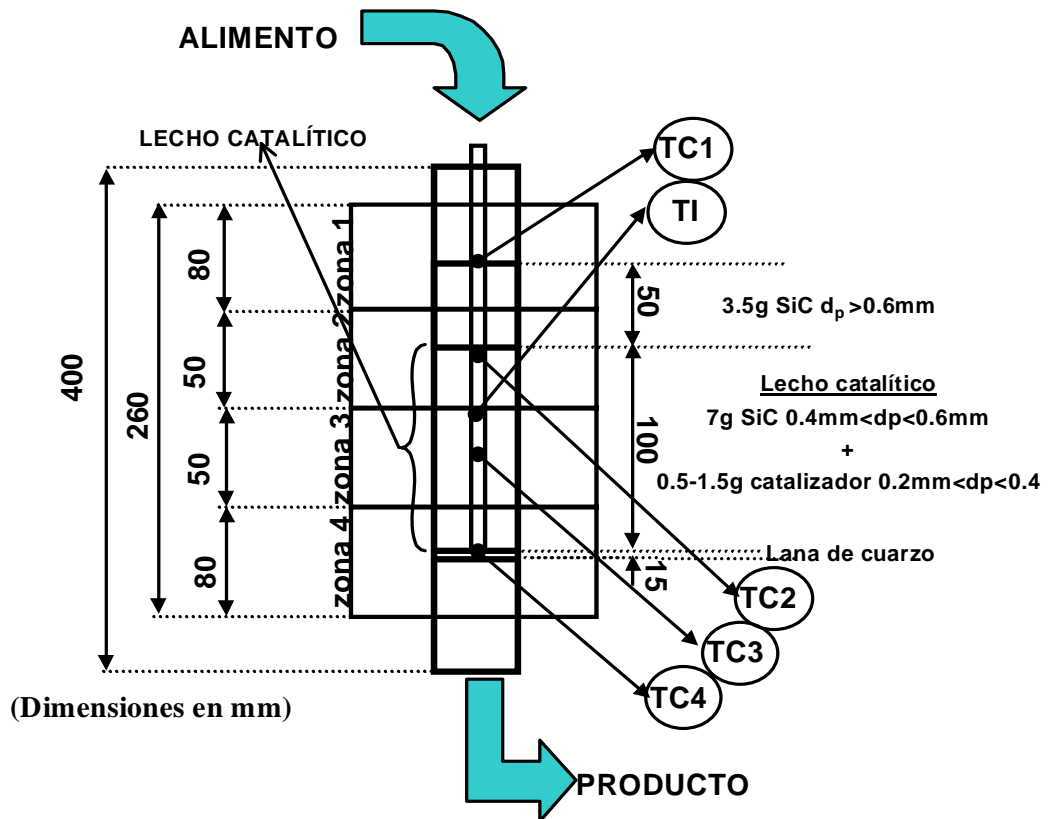


Figura 2.- Lecho catalítico

#### 3.4.2.4.- Sistema de separación gas-líquido (condensador de los reactantes líquidos sin reaccionar)

A la salida del sistema de reacción tenemos una mezcla gaseosa que pasa por un condensador donde se elimina el agua y el hidrocarburo sin reaccionar, de forma que a la salida de esta unidad tenemos una mezcla gaseosa formada, normalmente, por  $\text{H}_2$ ,  $\text{CO}$ ,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{CH}_4$  y  $\text{N}_2$ . En algunos casos en los que se ha trabajado a más de 973 K y la conversión del hidrocarburo no ha sido total entre los gases han aparecido  $\text{C}_2\text{H}_6$  y  $\text{C}_2\text{H}_4$ . Los líquidos sin reaccionar recogidos en el condensador se separan claramente en dos fases que se pueden separar utilizando una jeringuilla. El volumen de ambas fases lo podemos medir en una probeta graduada.

La fase orgánica se ha analizado por cromatografía gaseosa en un sistema (que no es el que está conectado en línea con el sistema de reacción) que dispone de una columna capilar y un detector de ionización de llama que nos permite separar y cuantificar los hidrocarburos. En los análisis del hidrocarburo sin reaccionar a temperatura menor o igual a 973 K, la composición es igual a la del alimento, analizada también con el mismo sistema. En los ensayos en los que se ha obtenido hidrocarburo sin reaccionar a temperatura por encima de 973 K comienzan a aparecer C<sub>3</sub>-C<sub>5</sub>, además de C<sub>2</sub>H<sub>6</sub> y C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> detectados en el cromatógrafo de gases conectado en línea con el sistema de reacción.

La fase acuosa también se ha analizado en el mismo sistema de análisis para comprobar que no contenía ningún hidrocarburo disuelto.

El sistema de separación de la fase líquida sin reaccionar está formado por un condensador principal, donde la corriente de salida del reactor se enfría y comienza a establecerse el equilibrio gas-líquido, y dos depósitos enfriados a distinta temperatura, en el cual se produce la separación gas-líquido. Este dispositivo lo podemos ver en la figura 3.

El condensador principal (1) está formado de un serpentín alojado en el interior de una carcasa de acero, y la disposición es tal que la corriente de salida del reactor circula por dentro del serpentín mientras que el líquido refrigerante circula por dentro de la carcasa rodeando al serpentín, logrando con esta disposición un área de intercambio de calor elevada.

A la salida de este sistema, el serpentín va a un depósito (2) donde se produce la separación gas-líquido depositándose éste en el fondo. El tubo que abandona el condensador principal se introduce en el depósito hasta la mitad, en el cual hay una salida de gases por la que los gases abandonan este depósito y pasan a otro (4), que está refrigerado a menor temperatura, y en el cual el tubo también se introduce hasta la mitad, quedando el líquido en el fondo y los gases que salen van a venteo, después de pasar por una válvula de control de la presión en el sistema. Esta corriente gaseosa es la que pasa al cromatógrafo de gases en los momentos en los que se desea realizar un análisis de la composición de la misma.



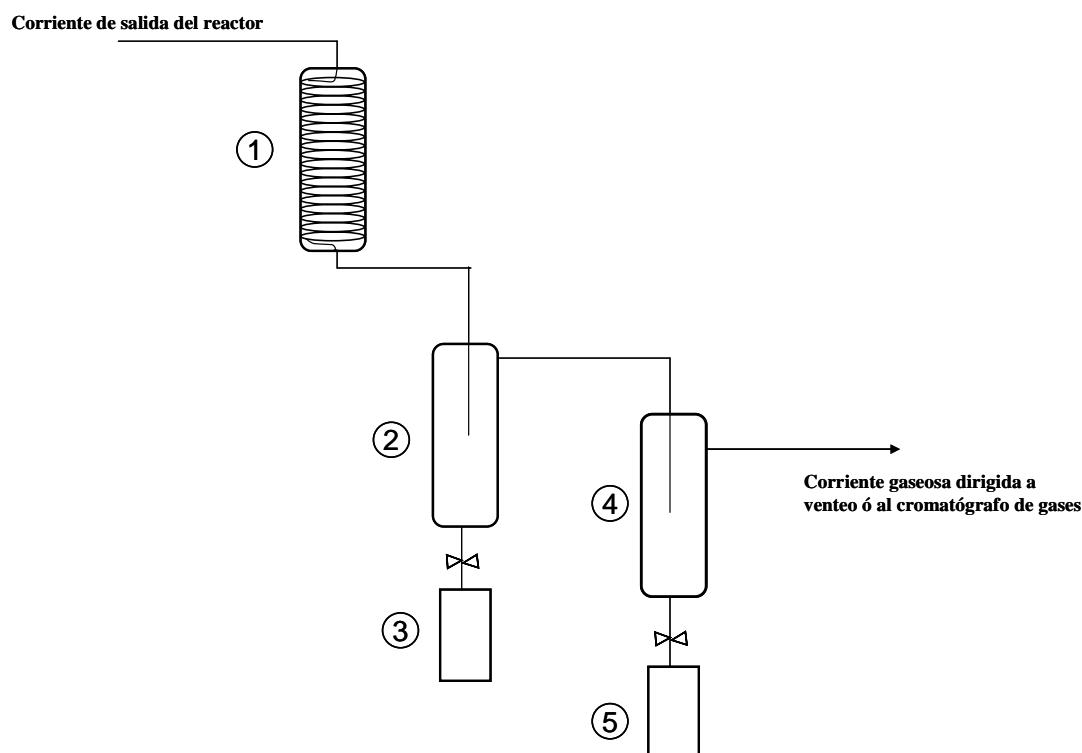


Figura 3.- sistema de separación gas-líquido

En el primer depósito se separa el agua y una pequeña cantidad de hidrocarburo, que se recogen en el recoge-muestras (3) mientras que el segundo, a temperatura más baja, permite condensar mayor cantidad de hidrocarburo, que se recoge en (5). En la primera zona no podemos recoger una mayor cantidad de hidrocarburo sino bajamos más la temperatura de condensación, pero el hacer esto implica la posibilidad de que el agua condense taponando la salida y provocando un aumento de presión en el sistema.

### 3.4.2.5.- Sistema de análisis de los productos de reacción

Para el análisis de los productos de la reacción se utiliza un cromatógrafo de gases (VARIAN 3800) que dispone de dos canales independientes conectados, cada uno de ellos, a un detector de conductividad térmica. Uno permite determinar el hidrógeno y el otro el gas permanente. La puesta en marcha de este sistema de análisis incluye:

- desarrollo de un método analítico adecuado para la separación y cuantificación de los productos de reacción.
- obtención de los factores de respuesta de cada uno de los productos de reacción, que permitan corregir las áreas que proporciona el método y determinar la composición de la mezcla.

- comparación de los factores de respuesta obtenidos con los encontrados en la bibliografía.

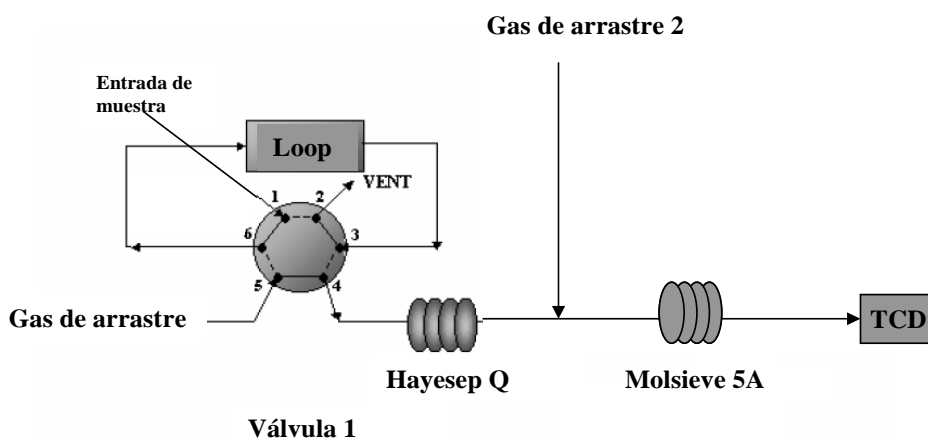
Como hemos indicado anteriormente, la corriente de salida del reactor pasa por un condensador donde se separa el agua y el hidrocarburo sin reaccionar, y la corriente gaseosa que abandona el condensador es la que constituye la mezcla de productos de reacción.

Esta corriente gaseosa normalmente está dirigida hacia venteo, y se dispone de dos válvulas que permiten dirigir esta corriente hacia el cromatógrafo en el momento en el que se quiere realizar un análisis, pasando la corriente por el “loop” de muestreo del cromatógrafo durante un tiempo determinado, antes de realizar la inyección de la muestra.

El análisis de los productos de la reacción se lleva a cabo en un cromatógrafo de gases (Varian 3800) que dispone de dos canales independientes conectados, cada uno de ellos, a un detector de conductividad térmica. Uno permite determinar el hidrógeno y el otro el gas permanente.

Los productos de la reacción ( $H_2$ ,  $CH_4$ ,  $CO$ ,  $CO_2$ ) son analizados por cromatografía gaseosa. Un sistema de columnas empaquetadas permite su separación e identificación y posteriormente son cuantificados con un detector de conductividad térmica. El procedimiento se describe a continuación.

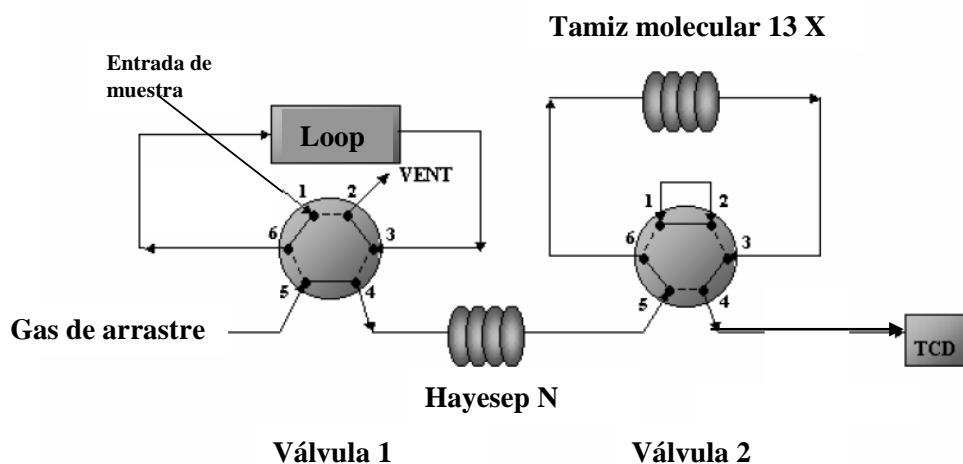
El canal en el que se analiza el hidrógeno está constituido por dos columnas empaquetadas, una Hayesep Q que retiene el resto de compuestos antes de pasar a la segunda columna, tamiz molecular Molsieve 5A, que sólo deja pasar el hidrógeno. Estas columnas están conectadas a un detector de conductividad térmica, la disposición de las columnas la podemos ver en la figura 4. El gas de arrastre en este canal de análisis es nitrógeno para no confundir la señal de conductividad térmica del hidrógeno y poder cuantificarlo.



**Figura 4.-** Disposición de las válvulas en el canal de análisis del hidrógeno

El canal en el que se analiza el resto de gases también está constituido por dos columnas empaquetadas, una Hayesep N que permite separar y cuantificar  $\text{CO}_2$ ,  $\text{C}_2\text{H}_6$ ,  $\text{C}_2\text{H}_4$ ,  $\text{C}_3\text{H}_8$  y  $\text{C}_3\text{H}_6$ , y un tamiz molecular, Molsieve 13X, que permite separar y cuantificar  $\text{O}_2$ ,  $\text{N}_2$ ,  $\text{CH}_4$  y  $\text{CO}$ . Estas columnas están conectadas a un segundo detector de conductividad térmica y la disposición la podemos ver en la figura 5.

La comparación entre el área de cada producto (normalizada con su correspondiente factor de respuesta) con respecto al área del pico del patrón interno ( $\text{N}_2$ , utilizado como gas de referencia para los análisis) permite calcular la cantidad real de cada uno de los productos identificados, como se explicará en el apartado 3.7 de este capítulo.



**Figura 5.-** disposición de las válvulas en el canal que se analizan el resto de gases

Condiciones de análisis en el cromatógrafo

canal que analiza hidrógeno:

- flujo de nitrógeno (detector):	21 ml/min
- presión (cabeza de columna):	19 psi
- temperatura inicial:	50 °C
- tiempo inicial:	17 min
- rampa de calentamiento:	8 °C/min
- temperatura final:	90 °C
- tiempo final:	5 min
- temperatura del detector:	250 °C

canal que analiza el resto de gases:

- flujo de helio (detector):	16 ml/min
- presión (cabeza de columna):	24 psi
- temperatura inicial:	50 °C
- tiempo inicial:	17 min
- rampa de calentamiento:	8 °C/min
- temperatura final:	90 °C
- tiempo final:	5 min
- temperatura del detector:	250 °C

### 3.5.- Descripción de un experimento

El sistema de reacción se ha diseñado para garantizar la seguridad del usuario y del resto de personal del laboratorio en caso de fuga de gases, puesto que se trata de un sistema de reacción que trabaja a alta temperatura, en el que se forma una corriente rica en hidrógeno y que también contiene CO

También se ha propuesto un protocolo para la puesta en marcha del equipo, y para establecer bajo qué condiciones debe manipularse:

1. Antes de comenzar cualquier tipo de experimento, se deben probar fugas a 10 bares por encima de la presión de trabajo del equipo. Para ello se sellan la salida del reactor a la calle y se aumenta la presión del sistema con nitrógeno y se comprueba que la presión del sistema no desciende en un intervalo de aproximadamente 30 min.

2. Una vez garantizada la estanqueidad del equipo, se procede a la etapa de activación del catalizador, que consiste en un tratamiento con hidrógeno (20 % vol. H<sub>2</sub> en N<sub>2</sub>) a alta temperatura.

3. Una vez finalizado el tratamiento de activación, se lleva a cabo el experimento catalítico en las condiciones seleccionadas (velocidad espacial, temperatura de reacción, presión de trabajo, relación agua/carbono, etc.).

4. Después de finalizar el experimento catalítico, todo el volumen del sistema de reacción se purga con nitrógeno durante media hora a la temperatura de operación y finalmente las zonas de calentamiento se enfrían a temperatura ambiente.

5. Con todo el sistema a temperatura ambiente y purgado con nitrógeno, se procede a desmontar el equipo y prepararlo para el siguiente experimento.

A continuación se describen las distintas etapas que tienen lugar en cada experimento correspondiente a un ensayo catalítico.

### **3.5.1.- Carga del reactor**

Generalmente el reactor se carga con 1 gr de catalizador tamizado a un tamaño de partícula entre 0.25 mm y 0.42 mm. Para mejorar la conductividad en el seno del lecho catalítico e incrementar la homogeneidad longitudinal y radial de temperaturas, el catalizador se diluye con carburo de silicio (SiC) tamizado a un tamaño medio de partícula entre 0.25 mm y 0.64 mm. La cantidad de SiC empleada en cada caso es la necesaria para completar un volumen total (catalizador y SiC) de 6,4 ml, lo que da lugar a un lecho catalítico con unas dimensiones de aproximadamente 80 mm de largo y 10 mm de diámetro.

La carga se efectúa dividiendo en cuatro partes la cantidad total de catalizador y diluyente, y cargando por separado cada una de las partes. El objetivo es conseguir la mayor homogeneidad posible en la distribución de catalizador y SiC en el lecho. Tras cargar el reactor se realiza una prueba de estanqueidad a 10 bar (generalmente las reacciones se llevan a cabo a presión atmosférica) con nitrógeno.

### **3.5.2.- Activación del catalizador**

Una vez realizada la prueba de estanqueidad del equipo, se inicia el tratamiento de activación del catalizador, realizado con H<sub>2</sub> diluido al 20% en N<sub>2</sub>. El tratamiento siempre es igual salvo en el caso de los experimentos en los que el objeto a estudiar es precisamente este mismo tratamiento reductor.

Los catalizadores de Ni se activaron mediante un tratamiento de reducción a 700°C (utilizando una rampa de temperaturas de 7<sup>a</sup>/min.), durante 2 hr y luego 1 hr 700°C constante en H<sub>2</sub> diluido al 20% en N<sub>2</sub>. Tras finalizar el tratamiento de reducción la temperatura se ajusta a la temperatura de reacción.

### **3.5.3.- Ensayo catalítico**

Tras el proceso de activación in-situ del catalizador, el reactor se encuentra a 700°C y atmósfera reductora, una vez se estabiliza la presión se reajustan los caudales de acuerdo con la composición de alimentación, y se procede a iniciar la reacción.

Los ensayos catalíticos con los catalizadores de Ni se han llevado a cabo a distinta temperatura, presión, velocidad espacial y relación agua/carbono, estas variables se han indicado en cada caso.

Los análisis de los productos de reacción por cromatografía de gases se efectúan aproximadamente cada 20 min. Transcurrido el tiempo de reacción (8hr) se procede a desmontar el equipo y prepararlo para el siguiente ensayo.

### **3.5.4.- Recogida de reactantes líquidos sin reaccionar**

A la salida del sistema de reacción tenemos una mezcla gaseosa que pasa por un condensador donde se elimina el agua y el hidrocarburo sin reaccionar, de forma que a la salida de esta unidad tenemos una mezcla gaseosa formada, normalmente, por H<sub>2</sub>, CO, CO<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub> y N<sub>2</sub>, que va al cromatógrafo de gases.

### **3.5.5.- Análisis de los productos de reacción por cromatografía de gases**

Para el análisis de los productos de reacción se utiliza un cromatógrafo de gases Varian 3800, que cuenta con dos canales de análisis independientes, equipados, cada uno de ellos, con dos columnas empaquetadas y un detector de conductividad térmica (TCD).

### **3.5.6.- Descarga y acondicionamiento del reactor**

Una vez finalizado el experimento, se dejan de alimentar los reactantes y se purga durante 30 min. con N<sub>2</sub> a temperatura de reacción (con objetivo de eliminar los posibles hidrocarburos adsorbidos). Una vez acabamos esta etapa se deja enfriar el reactor a T<sup>a</sup> ambiente, se desmonta y se lava con ayuda de un cepillo, con agua jabón y posteriormente acetona.



## 3.6.- Diseño de experimentos

### 3.6.1.- Condiciones de operación

El sistema de reacción descrito permite realizar ensayos en un rango de condiciones de operación amplio

Las condiciones de operación estudiadas son:

$$P = 1-10 \text{ bar}$$

$$T = 673 - 1073 \text{ K}$$

$$W = 0.1 - 2 \text{ g catalizador}$$

$$S/C = 1 - 6 \text{ mol H}_2\text{O} / \text{átomo C}$$

$$\text{GHSV}_{\text{total}} = 90000- 300000 \text{ h}^{-1}$$

$$W/F = 1 - 20 \text{ gramos catalizador} \cdot \text{h} / \text{mol hidrocarburo}$$

$$Q_{\text{gas total}} = 800 -1600 \text{ ml} / \text{min}$$

$$\text{LHSV} = 12 - 72 \text{ h}^{-1}$$

donde:

- P representa la presión total del sistema
- T representa la temperatura del lecho catalítico
- W representa la masa de catalizador
- S/C representa la relación agua/carbono en el alimento expresada en moles de agua/átomos de carbono
- GHSV representa la velocidad espacial del gas con respecto al lecho catalítico y se calcula según la expresión:

$$\text{GHSV}_{\text{total}} = \frac{\text{caudal de gas total (ml / h)}}{\text{volumen ocupado por el catalizador (ml)}} \quad [11]$$

$$\text{GHSV} = \frac{\text{caudal de gas (agua + nafta) (ml/h)}}{\text{volumen ocupado por el catalizador (ml)}}$$

(el catalizador base usado en los ensayos con un tamaño de partícula entre 0.2-0.4 mm. presenta una densidad de 1 g/ml)

- W/F representa el tiempo de contacto expresado por la relación catalizador/hidrocarburo, calculada según la expresión:

$$\text{W/F} = \frac{\text{masa de catalizador (g)}}{\text{caudal molar de metano (mol CH}_4 \text{ / h)}} \quad [12]$$

-  $Q_{\text{gas total}}$  representa el caudal total de alimento ( $C_nH_m$ ,  $H_2O_{\text{vapor}}$ ,  $H_2$ ,  $N_2$ ) medido en condiciones normales. La proporción molar de estos gases en el alimento ( $C_nH_m / H_2O / H_2 / N_2$ ) es distinta según la relación agua/carbono en el alimento:

$$\text{S/C} = 3 \rightarrow 2.4/49/6.6/42$$

$$\text{S/C} = 2 \rightarrow 2.4/33/6.6/58$$

$$\text{S/C} = 1 \rightarrow 2.4/17/6.6/74$$

- LHSV representa la velocidad espacial del hidrocarburo líquido con respecto al lecho catalítico y se calcula según la expresión:

$$\text{LHSV} = \frac{\text{caudal de hidrocarburo líquido (ml/h)}}{\text{volumen ocupado por el catalizador (ml)}}$$

### 3.6.2.- Ensayo en blanco

En el estudio de cualquier proceso catalítico es necesario determinar la extensión de las reacciones no catalíticas (térmicas) y delimitar las condiciones óptimas para el estudio de la reacción puramente catalítica.

Para determinar la extensión del craqueo térmico del hidrocarburo en las condiciones de operación o la posible actividad catalítica del material de construcción del dispositivo experimental y la del carburo de silicio empleado como diluyente del catalizador, se ha realizado un ensayo en blanco (sin catalizador) para determinar el grado de conversión del hidrocarburo en función de la temperatura del sistema.

### 3.6.3.- Restricciones difusionales

En los sistemas en los que se desarrollan reacciones catalíticas heterogéneas, la velocidad de reacción viene condicionada por la superficie del catalizador accesible a las moléculas reactantes, por lo que la cinética global del proceso depende de la mayor o menor facilidad con que las sustancias reactivas entren en contacto con la superficie del catalizador.

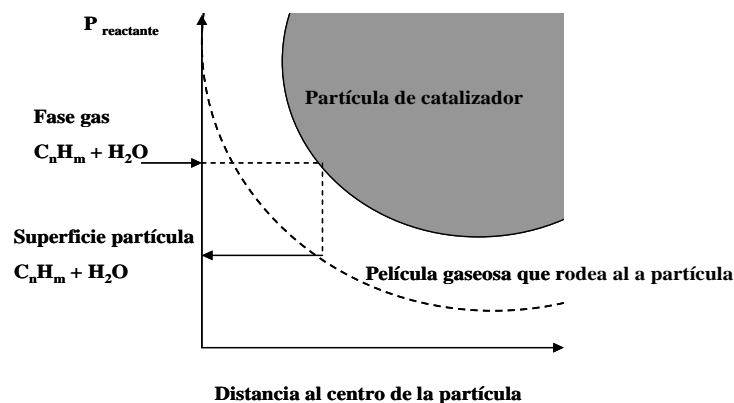
Si se desea que los resultados de actividad y selectividad sean representativos de las propiedades del catalizador, al iniciar un estudio catalítico es necesario seleccionar unas condiciones de operación adecuadas a fin de disminuir el efecto de las etapas físicas de transferencia de materia. De esta forma se consigue que las pruebas catalíticas tengan lugar bajo un régimen controlado por la propia reacción química sobre la superficie del catalizador, y no sean los procesos de difusión, tanto de reactantes como de productos dentro y fuera de la partícula catalítica, los que controlen la velocidad global del proceso.

#### 3.6.3.1- Difusión externa

Los efectos de la difusión externa desde el seno de la fase fluida hasta la superficie de la partícula catalítica y viceversa, surgen cuando el catalizador no recibe la cantidad de reactante que potencialmente puede transformar, o bien cuando se encuentra saturado de un determinado producto. El aumento del espesor de la película alrededor de la superficie externa del catalizador, donde se concentra la resistencia a la transferencia de materia, hace que se genere un mayor gradiente de concentraciones de reactantes y productos entre la fase gaseosa y la superficie de la partícula catalítica. En el presente trabajo la presencia de un inerte ( $N_2$ ) podía acentuar la influencia de la etapa de transferencia de materia externa sobre el proceso global de reacción, por lo que se considero oportuno determinar si esta etapa tenía lugar a velocidad inferior a la de la propia reacción química.

El gradiente de concentraciones se puede ver en la figura 1.

El procedimiento experimental tradicionalmente empleado para poner de manifiesto el posible control de la etapa de difusión externa sobre la velocidad de reacción, consiste en llevar a cabo diversos ensayos con un mismo catalizador, manteniendo constante el tiempo de contacto (W/F) de un experimento a otro, pero modificando la velocidad lineal de paso de la mezcla reactante a través del lecho catalítico, esto es, modificando el flujo de gas y la carga del catalizador, a fin de mantener la relación W/F en un determinado valor. Al aumentar el flujo del fluido a través del lecho catalítico aumenta el valor del coeficiente de difusión y, por lo tanto disminuye la resistencia a la transferencia de materia.

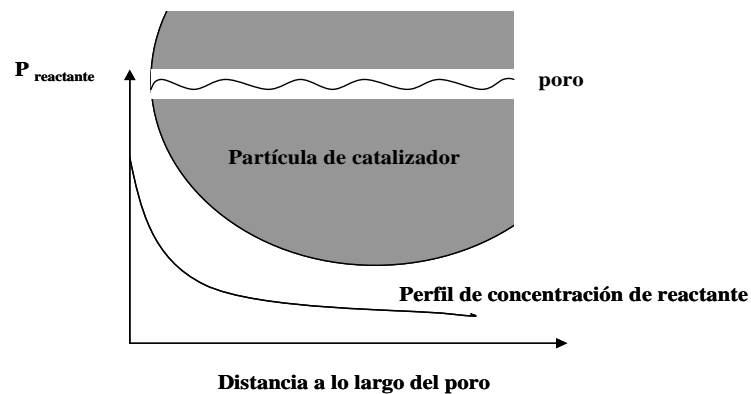


**Figura 1.-** Difusión externa como etapa limitante

### 3.6.3.2- Difusión interna

La influencia de la etapa de difusión en el interior de la partícula catalítica sobre la velocidad del proceso global se acentúa cuando, siendo la reacción superficial muy rápida, el catalizador se encuentra en forma de gránulos o pastillas grandes, o bien el diámetro de los poros es pequeño. En tales casos se dificulta tanto la difusión de reactantes como de productos a través del catalizador, y ello puede afectar a los niveles de actividad y selectividad. En la figura 2 se ilustra la disminución de la concentración de reactantes a lo largo de los poros del catalizador.

En la práctica, la influencia de la etapa de difusión del reactante a través de la estructura porosa del catalizador sobre la velocidad del proceso se determina llevando a cabo diferentes experimentos en idénticas condiciones de operación, pero modificando de unas pruebas a otras el tamaño de las partículas catalíticas.



**Figura 2.-** Difusión interna como etapa limitante.

El flujo de gas y el tamaño de partícula del catalizador se han seleccionado para minimizar, en la medida de lo posible, las limitaciones al transporte de materia y energía. Para determinar los posibles gradientes producidos por resistencia al transporte de masa en las condiciones de operación, se han realizado una serie de ensayos utilizando el catalizador base en los que se ha modificado el tamaño de partícula del catalizador y el caudal de gas manteniendo constante el tiempo de contacto. Como caso base, experimento **a**, se ha fijado el flujo de gas y la masa de catalizador, en este caso se ha utilizado un tamaño de partícula del catalizador entre 0.2 y 0.4 mm. En el experimento **b** se ha aumentado el flujo de gas y la masa de catalizador al doble con respecto al caso base, manteniendo el mismo tiempo de contacto. En el experimento **c** se mantiene el flujo de gas y la masa de catalizador como en el caso base, pero el tamaño de partícula utilizado en este caso es entre 0.4 y 0.6 mm.

### 3.6.3.3.- Transferencia de calor

Debido a la endotermicidad de la reacción de reformado con vapor de hidrocarburos, el control de temperaturas del sistema es complicado. En una unidad de reformado en la que se alimenta vapor de agua e hidrocarburo sobre un lecho de catalizador que

inicialmente está a una temperatura determinada, se establecen gradientes de temperatura, radiales y axiales, de forma que se establece un perfil de temperaturas sobre el lecho catalítico determinado. Pero si lo que queremos es realizar un estudio del proceso en condiciones isotermas, tenemos que trabajar en condiciones diluidas, tanto los reactantes como el catalizador.

Salvo en los casos en los que se han realizado ensayos de estabilidad de las características del material, los reactantes se diluyen con un gas inerte (en nuestro caso nitrógeno) con el fin de evitar elevadas presiones parciales de los mismos, y por consiguiente una velocidad de reacción elevada, que condujese a niveles de conversión elevados e hiciera disminuir de forma brusca la temperatura en el lecho catalítico, dificultando el control de la temperatura en el mismo.

El catalizador se diluye con un material inerte (en nuestro caso carburo de silicio) para minimizar las limitaciones al transporte de calor, así conseguimos atenuar los efectos térmicos producidos por la naturaleza endotérmica de la reacción. Se estudiado la influencia de la dilución del catalizador con carburo de silicio midiendo el gradiente térmico que se obtiene en el lecho catalítico para diferentes diluciones.

### **3.6.4.- Influencia de las condiciones de operación**

Se ha realizado un estudio sistemático para determinar la influencia de las condiciones de operación (temperatura, relación agua/carbono, presión, tiempo de contacto y relación H<sub>2</sub>/hidrocarburo en el alimento) sobre su actividad catalítica, es decir, sobre la conversión de hidrocarburo, la composición del producto de reacción, y sobre la aproximación al equilibrio termodinámico entre las especies gaseosas.

Para determinar el efecto de las condiciones de operación sobre los productos de reacción se han realizado dos series de ensayos usando el mismo catalizador: la primera variando el tiempo de contacto y fijando el resto de variables (presión, temperatura y relación agua/carbono) para ver como afecta el grado de conversión al equilibrio termodinámico de las especies gaseosas. La segunda a un tiempo de contacto fijo y suficientemente grande para obtener conversión total del hidrocarburo y que los gases

producidos en la reacción hayan alcanzado el equilibrio de la reacción de WGS, así podemos ir modificando de una en una las distintas variables (temperatura, presión, relación agua/carbono) manteniendo el resto fijas, para ver su efecto sobre la composición del producto de la reacción.

### **3.6.5.- Ensayos de actividad catalítica**

La medida de actividad que se presenta para comparar el comportamiento catalítico de un material en distintas condiciones de operación corresponde a los resultados obtenidos en el estado estacionario alcanzado tras un tiempo de reacción determinado.

En los experimentos que se han realizado en unas condiciones de operación determinadas con catalizador fresco, recién reducido, el estado estacionario se observa a partir de 1h de reacción. Una vez alcanzado el estado estacionario, al cambiar a otras condiciones de operación, el nuevo estado estacionario se alcanza después de 20 minutos de reacción, aproximadamente, en estos casos se ha tomado como medida de actividad el resultado correspondiente a 30 minutos de reacción. (se puede realizar análisis de los gases cada 20 minutos, en el primer caso a partir del segundo análisis no se ven diferencias, y al modificar las condiciones de operación no se observan diferencias desde el primer análisis).

En los experimentos en los que se han ensayado varias condiciones de operación, al final de éstos se ha vuelto a trabajar en las condiciones iniciales para comprobar que la actividad es la misma que la obtenida al principio.

En los experimentos en los que la misma carga ha sido utilizada al día siguiente, después de haber sido expuesta a la mezcla de reacción en distintas condiciones de operación durante un día, el catalizador se ha mantenido durante la noche a presión atmosférica y 400°C con una mezcla equimolar H<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>. Al día siguiente se han vuelto a probar una de las condiciones de operación ensayadas el día anterior para comprobar que la actividad obtenida es la misma.

Para comparar la actividad catalítica que presentan distintos materiales se ha realizado una serie de ensayos en idénticas condiciones de operación (temperatura, relación agua/carbono, presión y tiempo de contacto) y se ha analizado su comportamiento catalítico (conversión de hidrocarburo, composición del producto de reacción, y aproximación al equilibrio termodinámico entre las especies gaseosas).

Como medida indirecta de la resistencia a la formación de carbón que presentan distintos materiales, se ha utilizado el contenido en carbón que presentan las distintas muestras después de estar expuestos a las mismas condiciones de operación durante el mismo tiempo, determinado por análisis elemental.

### ***Ensayos isoterms***

Se han realizado ensayos en unas determinadas condiciones de operación y se han mantenido éstas durante un tiempo de reacción determinado estudiando la evolución de la actividad catalítica con el tiempo de reacción.

Condiciones de operación:  $P = P_{\text{atm}}$ ,  $T = 823 \text{ K}$ ,  $S/C = 3 \text{ mol H}_2\text{O/ át C}$ , nafta/agua/ $\text{H}_2/\text{N}_2 = 4/82/10/2$ ,  $W = 0.25 \text{ g}$  de catalizador,  $W/F = 2 \text{ g h / mol HC}$ ,  $G_{\text{total}}\text{HSV} = 304000 \text{ h}^{-1}$ ,  $\text{GHSV} = 265000 \text{ h}^{-1}$ ,  $\text{LHSV} = 72 \text{ h}^{-1}$ .

### ***Ensayos a temperatura programada entre 673 y 1073 K***

Comenzando a 673 K se han realizado ensayos en unas determinadas condiciones de operación y se han mantenido éstas durante una hora de reacción, posteriormente se ha subido la temperatura ( $4^\circ\text{C}/\text{min}$ ) en incrementos de 50 K, estudiando la evolución de la actividad catalítica con la temperatura de reacción. En el capítulo de resultados sólo se muestran los datos de actividad hasta 973 K.

Condiciones de operación:  $P = P_{\text{atm}}$ ,  $T = 673\text{-}1073 \text{ K}$ ,  $S/C = 3 \text{ mol H}_2\text{O/ át C}$ , nafta/agua/ $\text{H}_2/\text{N}_2 = 2/38/5/55$ ,  $W = 0.5 \text{ g}$  de catalizador,  $W/F = 5.8 \text{ g h / mol HC}$ ,  $G_{\text{total}}\text{HSV} = 225160 \text{ h}^{-1}$ ,  $\text{GHSV} = 88288 \text{ h}^{-1}$ ,  $\text{LHSV} = 24 \text{ h}^{-1}$ .



### ***Ensayos isoterms / ensayos a temperatura programada***

La actividad obtenida en los ensayos realizados a una temperatura determinada de reacción (ensayos isoterms) es comparable a la actividad obtenida para esa temperatura en los ensayos a temperatura programada; y también, se obtienen las mismas conclusiones al comparar la actividad catalítica que presentan distintos materiales tanto si se trabaja en condiciones isoterms como si el ensayo se realiza a temperatura programada, esto lo podemos ver en los apéndices A y C.

Por otro lado, la información que se obtiene de un ensayo realizado a temperatura programada es mayor puesto que obtenemos la distribución de productos a distintos niveles de conversión. Mientras que, en los ensayos realizados en condiciones isoterms obtenemos información a cerca de la estabilidad de la actividad del material en esas condiciones.

#### **3.6.6.- Ensayos de estabilidad**

Para determinar la estabilidad del comportamiento catalítico del catalizador se ha estudiado la variación de la actividad con el tiempo de reacción, realizando un ensayo en condiciones de operación severas en cuanto a temperatura y relación agua/carbono (temperatura elevada y relación agua/carbono baja) con el fin de estudiar su resistencia térmica y a la formación de carbono.

Para determinar la resistencia del catalizador frente a los distintos mecanismos de desactivación hemos estudiado la estabilidad de las características catalíticas del material en distintas condiciones de operación. Las condiciones de operación bajo las cuales se han realizado estos ensayos, se han elegido para acelerar los procesos de desactivación, de forma que veamos una disminución de la actividad en un tiempo experimental razonable, y con presión parcial de los reactantes elevada para que el ensayo sea más representativo del funcionamiento de un sistema real ( $P_{C_nH_m} = 4$  kPa,  $P_{H_2O} = 82$  kPa).

### 3.6.6.1.- Resistencia a la formación de carbono

La formación de coque aumenta con el peso molecular del hidrocarburo a reformar, la temperatura de reacción y cuando menor es la cantidad de vapor de agua en la alimentación (ref). La deposición de carbono, cuyo mecanismo hemos discutido en el apartado 1.8.2 del capítulo 1, correspondiente a la introducción, conlleva la desactivación del catalizador por bloqueo de los centros activos.

Para estudiar la resistencia del material a la formación de carbono se ha realizado un ensayo en condiciones de alta temperatura y baja relación agua/carbono, la variación de la conversión de hidrocarburo en función del tiempo de reacción nos da una medida indirecta de la resistencia del material a la formación de coque, siendo más resistente el material cuanto más tiempo mantenga su actividad catalítica en las condiciones estudiadas.

Otra forma de determinar una medida de la resistencia relativa a la formación de carbono que presentan distintos catalizadores, consiste en realizar una serie de ensayos a conversión total del hidrocarburo en las mismas condiciones de operación iniciales (presión, temperatura, tiempo de contacto y relación agua/carbono), y se va disminuyendo durante el ensayo la relación agua/carbono comprobando el balance de carbono para cada relación ensayada. Se considera la relación límite agua/carbono de cada catalizador en las condiciones de reacción ensayadas, aquella para la cual el balance de carbono es menor del 95%, es decir, cuando menos del 95% del carbono alimentado es recuperado en los gases (en forma de CO, CO<sub>2</sub> y CH<sub>4</sub>) a la salida del reactor, y por tanto se está quedando adsorbido en el catalizador en forma de coque o prechoque. Los resultados de este estudio se muestran en el apéndice B.

### 3.6.6.2.- Resistencia al sinterizado

El sinterizado de los materiales se ve acelerado a altas temperaturas de operación y cuando la presión parcial de vapor de agua en el alimento al sistema es elevada (ref). El sinterizado de los materiales conlleva una disminución del área superficial del material y también de la fase activa metálica, en nuestro caso níquel, produciendo la

coalescencia de las partículas metálicas y por tanto, un aumento del tamaño de las mismas.

Para estudiar la resistencia al sinterizado se ha medido el tamaño de partícula de níquel y el área superficial del material antes y después del ensayo de actividad catalítica llevado a cabo en condiciones de alta temperatura y presión parcial de vapor de agua elevada que son las variables que más influyen en la velocidad de sinterizado del níquel y del soporte sobre el cual está dispersado.

### **3.6.6.3.- Resistencia a la oxidación**

La oxidación del níquel metálico (fase activa del catalizador que se obtiene después de la etapa de activación mediante un proceso de reducción con hidrógeno), tiene lugar debido a la presencia de vapor de agua a las temperaturas a las cuales tiene lugar el proceso de reformado de hidrocarburos.

Para estudiar la resistencia del níquel activo para la reacción ( $\text{Ni}^0$ ), se ha realizado un ensayo en el cual se estudia la estabilidad que presenta el material al estar sometido a una mezcla reactante con o sin hidrógeno, utilizado en la mayoría de los ensayos para evitar la oxidación y mantener el níquel en su estado reducido.

También se ha determinado el grado de reducción de la muestra antes y después de estar expuesta a la mezcla reactante con distintas concentraciones de vapor de agua y/o de hidrógeno.

### **3.6.7.- Ensayos con distintas cargas**

Con el fin de estudiar la producción de hidrógeno obtenida con distintos hidrocarburos, y la posibilidad de usar el mismo catalizador con distintas cargas, lo cual puede ser una ventaja a la hora de diseñar procesadores de combustible flexibles en cuanto al tipo de carga tratada “multifuel processor”, se han realizado ensayos con distintos tipos de hidrocarburos.

Se ha estudiado el reformado con vapor de agua de una corriente de gas natural, de nafta o de diesel. Como compuesto representativo del gas natural se ha elegido el metano; como fracción representativa de la nafta se ha elegido una mezcla de heptano y hexano (66.7 % n-heptano, 33.3 % n-hexano, porcentaje en peso); como fracción representativa del diesel se ha elegido una mezcla de butil-benceno, 1-octeno y dodecano-tetradecano-hexadecano representando las fracciones aromática, olefínica y parafínica presentes en el diesel (12 % butilbenceno, 5 % 1-octeno, 83 % (dodecano + tetradecano + hexadecano), porcentaje en peso).

Se ha estudiado la producción de hidrógeno a partir de las diferentes cargas elegidas en función de la temperatura de reacción, según el ensayo a temperatura programada descrito en el apartado 3.6.5.

En los ensayos realizados con las distintas cargas, se ha mantenido constante la velocidad espacial total del gas, la relación agua/átomo de carbono y el número de moles de carbono en la mezcla reactante, siendo el flujo molar de metano 6.7 veces mayor que el de nafta, y el de diesel es 6.7/14 veces el de nafta.

#### **3.6.7.1.- Gas natural (metano)**

Como compuesto representativo del gas natural se ha elegido el metano, CH<sub>4</sub>.

#### **3.6.7.2.- Nafta (fracción C<sub>6</sub>-C<sub>7</sub>)**

Como fracción representativa de la nafta se ha elegido una mezcla de heptano y hexano (66.7 % n-heptano, 33.3 % n-hexano, porcentaje en peso) de fórmula molecular media C<sub>6.7</sub>H<sub>15.3</sub>.

#### **3.6.7.3.- Diesel (fracción (C<sub>12</sub>-C<sub>18</sub>))**

Como fracción representativa del diesel se ha elegido una mezcla de butil-benceno, 1-octeno y dodecano-tetradecano-hexadecano representando las fracciones aromática, olefínica y parafínica presentes en el diesel (11 % butilbenceno, 5.5 % 1-octeno, 82.5 %

(15% dodecano + 38% tetradecano + 30.5 % octadecano), porcentaje en peso). La formula molecular media de esta mezcla es  $C_{14}H_{29}$ .

## 3.7.- Presentación de resultados

### 3.7.1.- Cuantificación de los productos de reacción

El fundamento de la separación de la cromatografía gaseosa es la diferente velocidad de difusión de los distintos compuestos a través de la columna cromatográfica. Por ello, cada producto analizado sale de las/s columna/s a un tiempo determinado que se denomina tiempo de retención. Este tiempo de retención es el que nos informa de sobre los productos que contienen las muestras que se analizan. Una vez que el compuesto ha atravesado la columna, el TCD lo detecta y emite una señal que es proporcional a la cantidad del componente en la muestra. Esta señal la recoge un integrador que nos proporciona un pico por cada producto, de forma que la concentración viene representada por el área encerrada bajo el pico del cromatograma obtenido.

Para obtener resultados cuantitativos a partir de un cromatograma es necesario el uso de factores de corrección que dependen de la respuesta del detector frente a un determinado componente. Dichos factores de corrección, o factores de respuesta, son independientes de la temperatura, del tipo y caudal de gas portador y tienen un margen de error del 3%.

Se han utilizado los factores de respuesta relativos definidos con respecto al nitrógeno que es el compuesto que se ha utilizado como patrón interno en los análisis de los productos de reacción. Los factores de respuesta molares utilizados para normalizar el área de los distintos productos con respecto al área del patrón interno ( $N_2$ ), se determinaron experimentalmente empleando una bala de calibrado de composición conocida.

Cálculo de los factores de respuesta molares:

$$f_i = \frac{A_i / X_i}{A_{N_2} / X_{N_2}}$$

donde:

$f_i$  : factor de respuesta molar relativo del componente  $i$  con respecto al  $N_2$

$A_i$ : área integrada correspondiente al compuesto  $i$

$X_i$ : composición molar (%) del compuesto  $i$  en la bala de calibrado.

El factor de respuesta para el nitrógeno es 1, en la tabla siguiente podemos ver los factores de respuesta relativos calculados con respecto al nitrógeno para el resto de compuestos que se obtienen como productos de reacción, en ella podemos comparar los valores obtenidos experimentalmente con los encontrados en la bibliografía.

Cálculo de la composición molar de la muestra analizada por cromatografía gaseosa:

$$X_i (\%) = \frac{A_i / f_i}{\sum_{\text{productos}} (A_i / f_i)} \cdot 100$$

Una vez determinados los factores de respuesta de todos los compuestos que intervienen en la reacción, utilizando esta fórmula podemos calcular la composición molar de la muestra tomada del efluente del reactor.

### 3.7.2.- Balance de materia

Al sistema se alimenta la mezcla reactante compuesta por agua y nafta ( $C_nH_m = C_{6.7}H_{15.3} \equiv 67\%$  n-heptano, 33% n-hexano, proporción molar) en una determinada proporción indicada por la relación S/C (moles  $H_2O$ /átomo C). Junto con esta mezcla se introduce una proporción de nitrógeno e hidrógeno. El nitrógeno se utiliza como gas de arrastre y como patrón interno en los análisis de gases, mientras que el hidrógeno se utiliza para evitar la posible oxidación del níquel metálico producida por la presencia de vapor de agua a temperatura elevada.

A la salida del sistema de reacción tenemos una mezcla gaseosa que pasa por un condensador donde se elimina el agua y el hidrocarburo sin reaccionar, de forma que a la salida de esta unidad tenemos una mezcla gaseosa formada, normalmente, por  $H_2$ ,  $CO$ ,  $CO_2$ ,  $CH_4$  y  $N_2$ . En algunos casos en los que se ha trabajado a más de 823 K y la conversión del hidrocarburo no ha sido total entre los gases han aparecido  $C_2H_6$  y  $C_2H_4$ . Los líquidos sin reaccionar recogidos en el condensador se separan claramente en dos fases que se pueden separar utilizando una jeringuilla. El volumen de ambas fases lo hemos medido en una probeta graduada.

La fase orgánica se ha analizado por cromatografía gaseosa en un sistema (que no es el que está conectado en línea con el sistema de reacción) que dispone de una columna capilar y un detector de ionización de llama que nos permite separar y cuantificar los hidrocarburos. En los análisis del hidrocarburo sin reaccionar a temperatura menor o igual a 823 K, la composición es igual a la del alimento, analizada también con el mismo sistema. Sólo en los ensayos en los que se ha obtenido hidrocarburo sin reaccionar a temperatura por encima de 823 K comienzan a aparecer C3-C5, además de  $C_2H_6$  y  $C_2H_4$  detectados en el cromatógrafo de gases conectado en línea con el sistema de reacción.

La fase acuosa también se ha analizado en el mismo sistema de análisis para comprobar que no contenía ningún hidrocarburo disuelto.

Debemos tener en cuenta que los balances pueden estar sujetos a pérdidas de componentes como resultado de condensaciones incompletas o evaporación parcial de la muestra. Para ajustar con mayor precisión los balances de materia, hemos considerado que parte del hidrocarburo y el agua sin reaccionar que son condensados a la salida del reactor pueden ser arrastrados por la corriente gaseosa que está circulando continuamente por el condensador, para ello hemos realizado la siguiente aproximación: la presión parcial de hidrocarburo y agua en la fase gaseosa que abandona el condensador es igual a la presión de vapor de cada uno de estos dos componentes a la temperatura a la cual está funcionando el condensador.

Los balances de cantidad de sustancia son los siguientes:



*Balance de carbono:*  $6.7 F_{\text{CnHm}} = F'_{\text{CO}} + F'_{\text{CO}_2} + F'_{\text{CH}_4} + 6.7 F'_{\text{CnHm}}$

*Balance de hidrógeno:*  $15.3 F_{\text{CnHm}} + 2 F_{\text{H}_2\text{O}} + 2 F_{\text{H}_2} = 2 F'_{\text{H}_2} + 4 F'_{\text{CH}_4} + 15.3 F'_{\text{CnHm}} + 2 F'_{\text{H}_2\text{O}}$

*Balance de oxígeno:*  $F_{\text{H}_2\text{O}} = F'_{\text{CO}} + F'_{\text{CO}_2} + F'_{\text{H}_2\text{O}}$

*Balance de nitrógeno:*  $2 F_{\text{N}_2} = F'_{\text{N}_2}$

donde  $F_i$  indica el flujo molar (mol/min) de compuesto  $i$  en la corriente de entrada y  $F'_i$  representa el flujo molar del compuesto  $i$  en la corriente de salida.

Para las especies gaseosas en la corriente de salida podemos utilizar la expresión:

$$F_i = X_i \cdot F_G$$

donde:  $X_i$  = composición molar del compuesto  $i$

$F_G$  = caudal molar de la mezcla gaseosa a la salida del sistema (mol/min)

En el dispositivo experimental diseñado y utilizado en los ensayos, una vez comprobada la inexistencia de fugas, y habiéndose identificados todos los productos, el balance de materia debería cumplirse al 100 %. Si se desconoce el porcentaje de hidrocarburo y de agua en los productos de reacción no se puede comprobar directamente el balance de materia. Por tanto, la forma en que se estimó la bondad de los datos obtenidos experimentalmente fue la descrita a continuación.

Conocidos el flujo molar de los compuestos alimentados ( $F_{\text{CnHm}}$ ,  $F_{\text{H}_2\text{O}}$ ,  $F_{\text{N}_2}$ ,  $F_{\text{H}_2}$ ), y la composición molar de la mezcla gaseosa a la salida del sistema de reacción determinada por cromatografía gaseosa, el orden de cálculo del resto variables implicadas en los balances es el siguiente:

Conocida la composición molar de nitrógeno en la mezcla gaseosa a la salida del sistema de reacción y el flujo molar a la entrada, a partir del balance de nitrógeno podemos calcular el caudal molar de la mezcla gaseosa,  $F_G$ , que junto con la composición molar, nos permitirá el cálculo del flujo molar de cada uno de los componentes a la salida.

El siguiente paso es calcular el flujo molar de hidrocarburo a la salida a partir del balance de carbono, y después el caudal molar de agua a la salida a partir del balance de hidrógeno. Calculados todos los flujos molares, comprobamos que el balance de oxígeno se cumple.

Por otro lado, de forma experimental, tenemos opción de medir el caudal volumétrico de gas a la salida del sistema y la masa de agua e hidrocarburo acumulada en el condensador durante un tiempo de reacción. Podemos comparar estos valores con los obtenidos a partir de los balances según la forma indicada más arriba.

Al tomar las medidas experimentales, hemos observado que el caudal volumétrico de gas es ligeramente superior al calculado, el de agua representa entre un 95 y 98% del calculado, mientras que el flujo de hidrocarburo es ligeramente inferior al calculado. Esto es debido a la evaporación parcial de parte del hidrocarburo condensado y el arrastre del mismo por el gas que circula. Esto se puede corregir con la aproximación especificada anteriormente, considerando que la presión parcial de hidrocarburo en la mezcla es la correspondiente a la presión de vapor a la temperatura de trabajo del condensador. De este modo conseguimos recuperar entre el 95 y el 98 % del hidrocarburo no convertido.

### **3.7.3.- Comportamiento catalítico**

Como medida representativa de la actividad catalítica de un material en unas condiciones de operación determinadas se toma el valor de las siguientes variables definidas para describir el comportamiento catalítico del material:

#### **3.7.3.1- Conversión de hidrocarburo**

La conversión de hidrocarburo ( $X_{HC}$ ) expresa el tanto por cien de la cantidad alimentada de metano que ha sido convertida en las condiciones de reacción, y se calcula según la expresión:

$$X_{\text{HC}} = \frac{\text{moles de hidrocarburo a la entrada} - \text{moles de hidrocarburo a la salida}}{\text{moles de hidrocarburo a la entrada}} \cdot 100$$

$$X_{\text{HC}} = \frac{F_{\text{CnHm}} - F'_{\text{CnHm}}}{F_{\text{CnHm}}} \cdot 100$$

La conversión de agua, que es el otro reactante, se calcula de igual forma:

$$X_{\text{H}_2\text{O}} = \frac{F_{\text{H}_2\text{O}} - F'_{\text{H}_2\text{O}}}{F_{\text{H}_2\text{O}}} \cdot 100$$

### 3.7.3.2.- Velocidad de conversión del hidrocarburo

La relación entre la conversión de hidrocarburo y el tiempo de contacto al cual ha sido obtenido ese valor de conversión, cuando el nivel de conversión alcanzado es bajo, representa un valor de la velocidad de conversión, y se calcula:

$$r = \frac{\text{moles de hidrocarburo convertidos}}{\text{gramo de catalizador} \cdot \text{hora}} = \frac{X_{\text{HC}}}{W / F}$$

### 3.7.3.3.- Actividad intrínseca

Una medida de la actividad intrínseca del níquel en el material objeto de estudio, es decir, la medida de la actividad catalítica del material por centro activo, se puede expresar como la conversión de hidrocarburo por unidad de área activa de níquel, según la fórmula:

$$R_i = \frac{\text{moles de hidrocarburo convertidos}}{\text{m}^2 \text{ níquel} \cdot \text{hora}} = \frac{r}{A_{\text{Ni}}}$$

donde  $A_{\text{Ni}}$  representa el área activa correspondiente al níquel ( $\text{m}^2_{\text{Ni}}/\text{g}_{\text{cat}}$ )

### 3.7.3.4.- Rendimiento a los distintos productos

Representa el número de moles de carbono del hidrocarburo alimentado transformados en moles del producto *i* formado, y se calcula:

$$R_i = \frac{\text{moles de producto } i \text{ producidos}}{\text{moles de hidrocarburo a limentados}} = \frac{F'_i}{F_{CnHm}} \quad (4)$$

La suma de los rendimientos hacia los productos que contienen carbono es igual al número de moles de carbono presentes en el hidrocarburo alimentado que se han convertidos a otros productos; dividiendo esta suma entre el número de moles de carbono totales en el hidrocarburo obtenemos el porcentaje de hidrocarburo convertido:

$$X_{HC} = (R_{CH_4} + R_{CO} + R_{CO_2}) \cdot 100 / 6.7 \quad (5)$$

Con respecto al rendimiento hacia hidrógeno (moles de H<sub>2</sub> producidos / mol de hidrocarburo alimentado), en el apartado xxx hemos visto como se calcula la máxima producción de hidrógeno.

### 3.7.3.5.- Selectividad a los distintos productos

Representa el número de moles de carbono del hidrocarburo convertido que se han transformado en moles del producto *i* formado, y se calcula:

$$S_i = \frac{\text{moles de producto } i \text{ producidos}}{\text{moles de hidrocarburo convertidos}} = \frac{R_i}{X_{HC}} \quad (6)$$

La suma de las selectividades hacia los productos que contienen carbono es igual al número de moles de carbono por cada mol de hidrocarburo:

$$S_C = S_{CH_4} + S_{CO} + S_{CO_2} = 6.7$$

La selectividad a hidrógeno se calcula en función de los moles de hidrógeno producidos con respecto a los moles que se pueden obtener a partir del hidrocarburo y del agua convertidos, y se calcula:

$$S_{H_2} = \frac{F'_{H_2}}{7.65(F_{C_nH_m} - F'_{C_nH_m}) + 1(F_{H_2O} - F'_{H_2O})}$$

donde 7.65 y 1 representan los moles de hidrógeno por cada mol de hidrocarburo ( $C_nH_m \equiv C_{6.7}H_{15.3}$ ) y de agua ( $H_2O$ ) respectivamente. La selectividad a hidrógeno, expresada de esta manera, toma un valor entre cero y uno.

### 3.7.3.6.- Aproximación al equilibrio termodinámico entre las especies gaseosas

Para determinar la aproximación al equilibrio termodinámico entre las especies gaseosas que intervienen en las reacciones de reformado de hidrocarburos con vapor de agua, vamos a tener en cuenta los equilibrios que se establecen como son el de metanación y el de transformación de CO en presencia de agua (Water Gas Shift, WGS), reacciones 1 y 2 de la introducción, para ello se define una variable ( $\beta_i$ ) que tiene en cuenta la relación entre los compuestos que intervienen en ambas reacciones en las condiciones reales a la salida del reactor, determinada por el cociente ( $Q_i$ ), con respecto a la relación que debería haber entre estos compuestos si en las condiciones de reacción se hubiera alcanzado el equilibrio termodinámico, determinada por la constante de equilibrio ( $K_i$ ). El subíndice  $i$  es representativo de cada una de las reacciones. Las variables indicadas se expresan a continuación:

• *constantes de equilibrio:*

$$K_{SM} = \frac{P_{CO} \cdot P_{H_2}^3}{P_{CH_4} \cdot P_{H_2O}} \quad (\text{atm}^3) \quad K_{WGS} = \frac{P_{CO_2} \cdot P_{H_2}}{P_{CO} \cdot P_{H_2O}} \quad (\text{variable adimensional}) \quad (8)$$

• *relación entre los compuestos que intervienen en ambas reacciones en las condiciones reales a la salida del reactor:*

$$Q_{SM} = \left( \frac{P_{CO} \cdot P_{H_2}^3}{P_{CH_4} \cdot P_{H_2O}} \right)_{a \text{ la salida del reactor}} \quad Q_{WGS} = \left( \frac{P_{CO_2} \cdot P_{H_2}}{P_{CO} \cdot P_{H_2O}} \right)_{a \text{ la salida del reactor}} \quad (9)$$

• variable para determinar la aproximación al equilibrio termodinámico entre las especies gaseosas

$$\beta_{SM} = Q_{SM} / K_{SM} \quad \beta_{WGS} = Q_{WGS} / K_{WGS} \quad (10)$$

# Capítulo 4

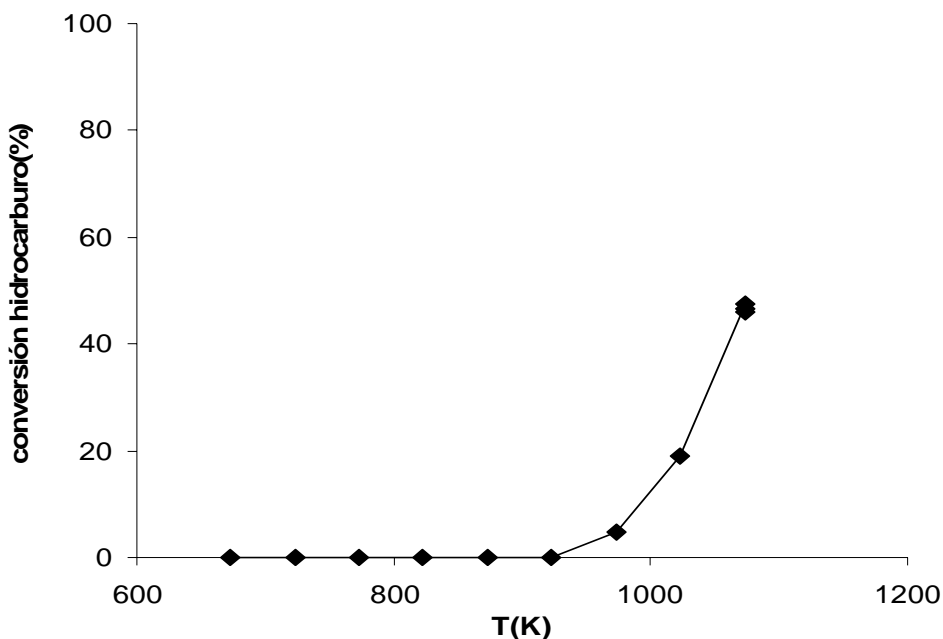
## RESULTADOS Y DISCUSIÓN

## 4.1. Puesta en marcha del dispositivo experimental

### 4.1.1.- Ensayo en blanco

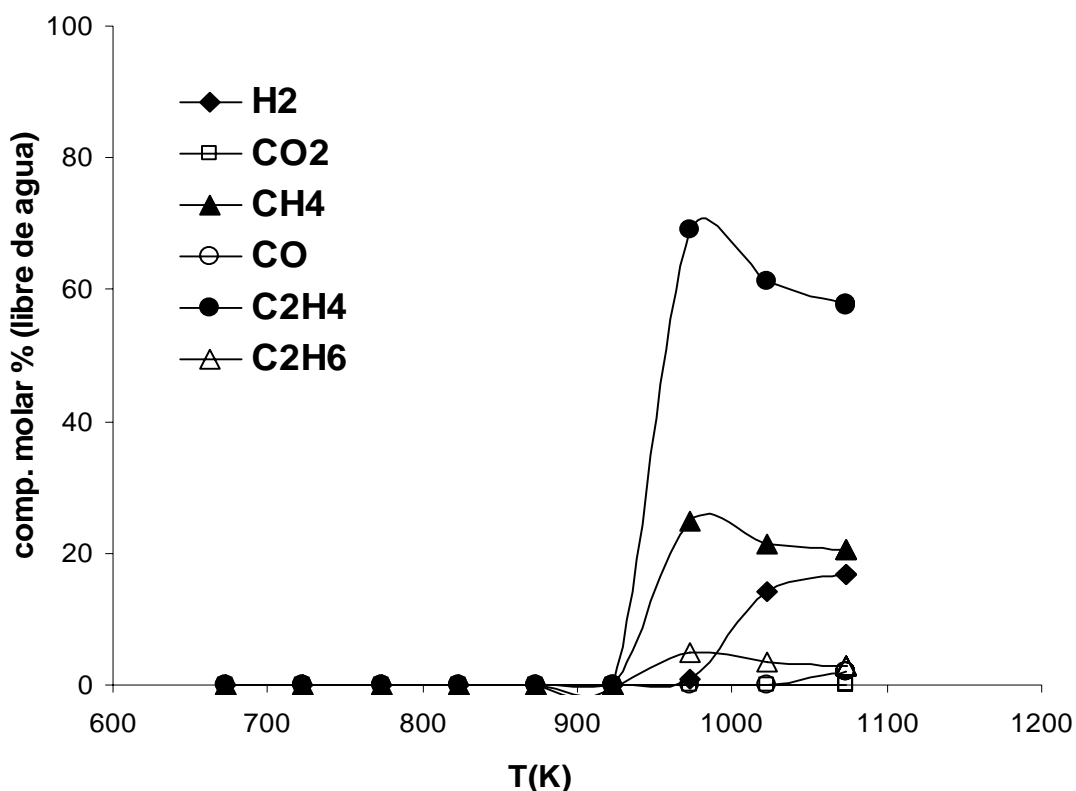
Para determinar la extensión del craqueo térmico del metano en las condiciones de operación o la posible actividad catalítica del material de construcción del dispositivo experimental y la del carburo de silicio empleado como diluyente del catalizador, se ha realizado un ensayo en blanco (sin catalizador) para determinar el grado de conversión del hidrocarburo.

El ensayo diseñado para determinar la extensión de craqueo catalítico o la actividad del material de construcción y la del diluyente empleado, carburo de silicio (SiC), se lleva a cabo en las siguientes condiciones de operación:  $P = P_{atm}$ ,  $T = 773-1073\text{ K}$ ,  $S/C = 3\text{ mol H}_2\text{O/átomo C}$ ,  $W = 0\text{g}$ ,  $Q_{gas\ total} = 938\text{ ml/min}$ , nafta/agua/ $\text{H}_2/\text{N}_2 = 2.4/49/6.6/42$  masa de diluyente SiC = 7g. Los resultados de conversión de hidrocarburo obtenidos a distintas temperaturas se muestran en la siguiente figura.



**Figura 4.1.1.-** Conversión de hidrocarburo, ensayo en blanco. Condiciones operación:  $P = P_{atm}$ ,  $T = 773-1073\text{ K}$ ,  $S/C = 3\text{ mol H}_2\text{O/átomo C}$ .





**Figura 4.1.2.-** Distribución de productos, ensayo en blanco. Condiciones operación:  $P = P_{atm}$ ,  $T = 773-1073$  K,  $S/C = 3$  mol  $H_2O$ /átomo C.

En la figura 4.1.1 observamos que no existe conversión apreciable en ausencia de catalizador hasta alcanzar 923 K. A partir de esta temperatura la conversión aumenta con la temperatura desde un 4% hasta un 45% a 1073K. Podemos concluir que no existe conversión térmica y que los materiales empleados en la construcción del equipo o el diluyente usado no presentan actividad catalítica, hasta alcanzar 923 K. Por tanto, la conversión de hidrocarburo observada en el resto de ensayos es debida únicamente al catalizador empleado en cada caso.

En la figura 4.1.2 vemos que los productos que se obtienen a partir de 973 K no son los que se forman en la reacción de reformado con vapor, sino que son los correspondientes al craqueo de hidrocarburo, metano, etano, etileno e hidrógeno.

Como veremos en los apartados siguientes en los que se ha trabajado a temperaturas entre 673 y 1073 K, cuando se utilizan catalizadores de níquel se obtienen conversiones superiores a las obtenidas por craqueo térmico, y no se obtienen los

productos de craqueo, sino los correspondientes a la reacción de reformado de hidrocarburos con vapor de agua, hidrógeno, monóxido y dióxido de carbono y metano.

#### 4.1.2.- Restricciones difusionales

El flujo de gas y el tamaño de partícula del catalizador se han seleccionado para minimizar, en la medida de lo posible, las limitaciones al transporte de materia y energía. Para determinar los posibles gradientes producidos por resistencia al transporte de masa en las condiciones de operación, se han realizado una serie de ensayos utilizando el catalizador 15-HT (catalizador obtenido por la descomposición térmica de un HDL de NiMgAl con un 15% en peso de níquel). En los ensayos se ha modificado el tamaño de partícula del catalizador y el caudal de gas manteniendo constante el tiempo de contacto. Como caso base, experimento **a**, se ha fijado el flujo de gas y la masa de catalizador, en este caso se ha utilizado un tamaño de partícula de catalizador entre 0.2 y 0.4 mm. En el experimento **b** se ha aumentado el flujo de gas y la masa de catalizador al doble con respecto al caso base, manteniendo el mismo tiempo de contacto. En el experimento **c** se mantiene el flujo de gas y la masa de catalizador como en el caso base, pero el tamaño de partícula utilizado en este caso es entre 0.4 y 0.6 mm.

Las limitaciones al transporte de energía se minimizan utilizando una cantidad suficiente de diluyente (carburo de silicio) con el catalizador así conseguimos atenuar los efectos térmicos producidos por la naturaleza endotérmica de la reacción.

Las condiciones de operación para el caso base, experimento **a**, diseñado para determinar la existencia de restricciones difusionales se lleva a cabo en las siguientes condiciones de operación:  $P = P_{atm}$ ,  $T = 823 \text{ K}$ ,  $S/C = 3 \text{ mol H}_2\text{O}/\text{átomo C}$ , nafta/agua/ $\text{H}_2/\text{N}_2 = 2/38/5/55$ ,  $W = 0.25 \text{ g}$ ,  $W/F = 7.3 \text{ g}\cdot\text{h}/\text{mol C}_n\text{H}_m$ ,  $GHSV = 192000 \text{ h}^{-1}$ .

En la tabla 4.1.1 podemos ver los resultados de actividad catalítica obtenida en los experimentos **a**, **b** y **c**:

experimento	W	Q	$d_{particula}$	W/F	GHSV <sub>total</sub>	conversión (%)	composición molar libre de agua			
	(g)	(ml/min)	(mm)	(g·h/mol hidroc)	(h <sup>-1</sup> )		H <sub>2</sub>	CO <sub>2</sub>	CH <sub>4</sub>	CO
a	0,25	800	0,2-0,4	7,3	192000	32	69,3	18,0	6,6	6,1
b	0,5	1600	0,2-0,4	7,3	192000	34	69,1	18,2	6,0	6,7
c	0,25	800	0,4-0,6	7,3	192000	31	68,7	17,8	6,5	7,0

**Tabla 4.1.1.-** Estudio de la existencia de restricciones difusionales.

Los resultados obtenidos de esta serie de experimentos en los cuales no se observan diferencias significativas, nos muestran que no existen limitaciones a la transferencia de materia interna (en los poros de la partícula de catalizador) ni externa (en la película gaseosa que la rodea) bajo estas condiciones de operación.

### 4.1.3.- Estabilidad térmica

La reacción objeto de estudio en el presente trabajo de investigación, el reformado catalítico de hidrocarburos con vapor de agua, es fuertemente endotérmica, y esto ocasiona que el control de temperaturas del sistema sea difícil, siendo este uno de los mayores inconvenientes que se presenta a la hora de llevar a cabo este proceso a escala industrial. En la literatura existen muchos trabajos en los cuales se estudia el diseño de los reactores para mejorar la transferencia de energía en el sistema.

A la hora de estudiar esta reacción a escala de laboratorio el control de temperaturas es también muy importante para garantizar la isotermicidad de los resultados.

En el capítulo 3, procedimiento experimental, apartado 3.4 hemos descrito el control de temperaturas en el precalentador y en el reactor para conseguir una estabilidad térmica adecuada del sistema.

La característica más destacable del dispositivo experimental diseñado es el control exhaustivo de temperaturas en distintos puntos del precalentador y del lecho catalítico. De esta forma conseguimos que, en el precalentador, la evaporación de los reactantes tenga lugar de forma gradual evitando, en el mayor grado posible, las

sobrepresiones en el sistema. Y en el reactor, podemos realizar la reacción de reformado con vapor sin apenas gradiente longitudinal de temperaturas.

El precalentador está calentado mediante tres mantas calefactoras (marca, potencia) arrolladas sobre el tubo que constituye el propio precalentador. La temperatura de cada una de las mantas medida por termopares alojados en el interior de una vaina situada a lo largo del eje axial del tubo, está controlada mediante dispositivos electrónicos con ajuste PID. En el interior del precalentador hemos dispuesto un relleno para conseguir una mayor eficacia en la transferencia de calor, y a su vez un mayor grado de homogeneidad en los vapores generados. Sobre la pared externa del precalentador hemos ubicado un termopar que nos permite comprobar la igualdad de la temperatura interior y exterior.

El reactor está alojado en el interior de una sección calefactada formada por cuatro zonas de calefacción independientes. El control de temperatura de las cuatro zonas de calefacción se realiza mediante cuatro termopares alojados en el interior de una vaina situada a lo largo del eje axial del reactor. Este diseño permite mantener constante la temperatura del lecho catalítico en toda su longitud. El lecho catalítico está constituido por el catalizador mezclado con una determinada cantidad de carburo de silicio que actúa como agente diluyente inerte. Así se consigue mantener el volumen del lecho constante en todos los ensayos y también minimizar los efectos térmicos producidos por la naturaleza endotérmica de la reacción. Sobre la pared externa del reactor hemos ubicado un termopar que nos permite comprobar la igualdad de la temperatura interior y exterior. Trabajando de este modo evitamos gradientes de temperatura radiales y axiales, pudiendo considerar el lecho catalítico isoterma.

## 4.2.- Influencia de las condiciones de operación

A partir de la distribución de productos obtenida al variar la temperatura de reacción se podría adelantar un posible esquema de reacción para el proceso de reformado de hidrocarburos con vapor de agua. Sin embargo, el estudio del esquema simplificado de reacción debería hacerse a partir de la distribución de productos obtenida a temperatura constante y distintos niveles de conversión del reactante, para así determinar cuales de los productos formados son primarios y cuales secundarios. Por tanto, se han realizado experimentos diferentes modificando las variables de operación con distintos objetivos.

Se han realizado dos series de ensayos usando el mismo catalizador. En la primera se ha variado el tiempo de contacto y se ha fijado el resto de variables (presión, temperatura y relación agua/carbono) para ver como afecta el grado de conversión la formación de las distintas especies gaseosas, y establecer un posible esquema de reacción. La segunda serie se ha realizado a un tiempo de contacto fijo y suficientemente grande para obtener conversión total del hidrocarburo y que los gases producidos en la reacción hayan podido alcanzar el equilibrio de la reacción de Water Gas Shift, así se ha modificado el resto de variables (temperatura, presión, relación agua/carbono) para ver su efecto sobre la distribución de los productos de la reacción.

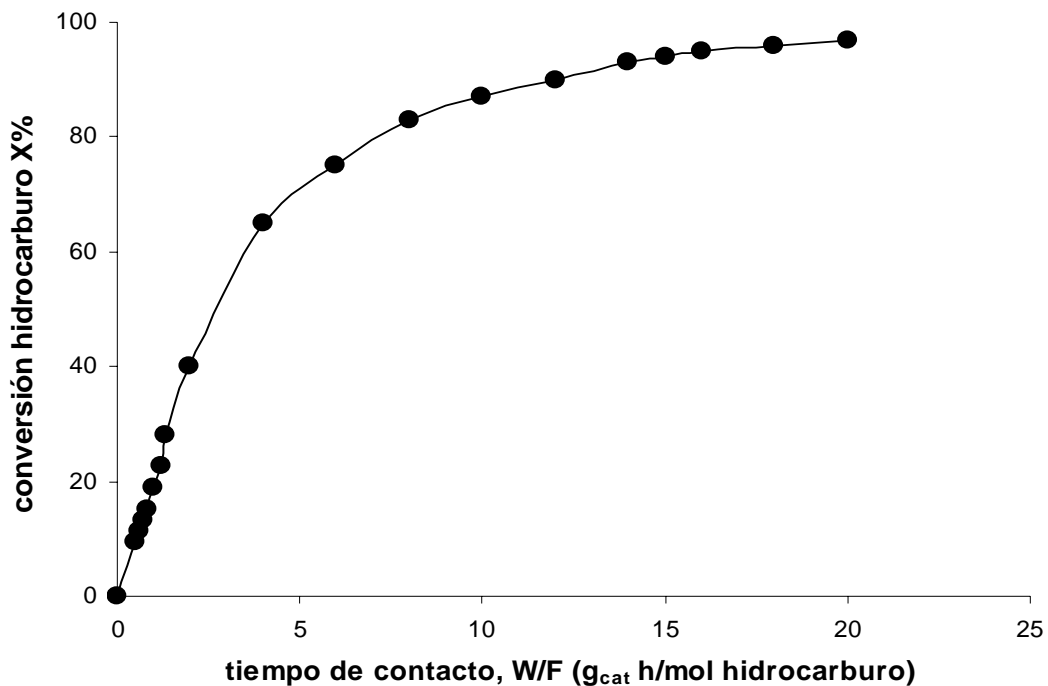
Los ensayos se han realizado usando como catalizador un material preparado por descomposición térmica de un HDL de composición NiMgAl (15% en peso de níquel,  $Al/(Al+Mg+Ni) = 0.25$ ,  $T_c = 773$  K, síntesis por precipitación), denominado 15-HT.

### 4.2.1.- Influencia del tiempo de contacto catalizador / hidrocarburo (W/F)

La primera serie de ensayos se ha realizado variando el tiempo de contacto y manteniendo fijas el resto de variables. Se ha estudiado un intervalo de tiempos de contacto entre 0 y 20 g h/ mol hidrocarburo. Los resultados obtenidos se han

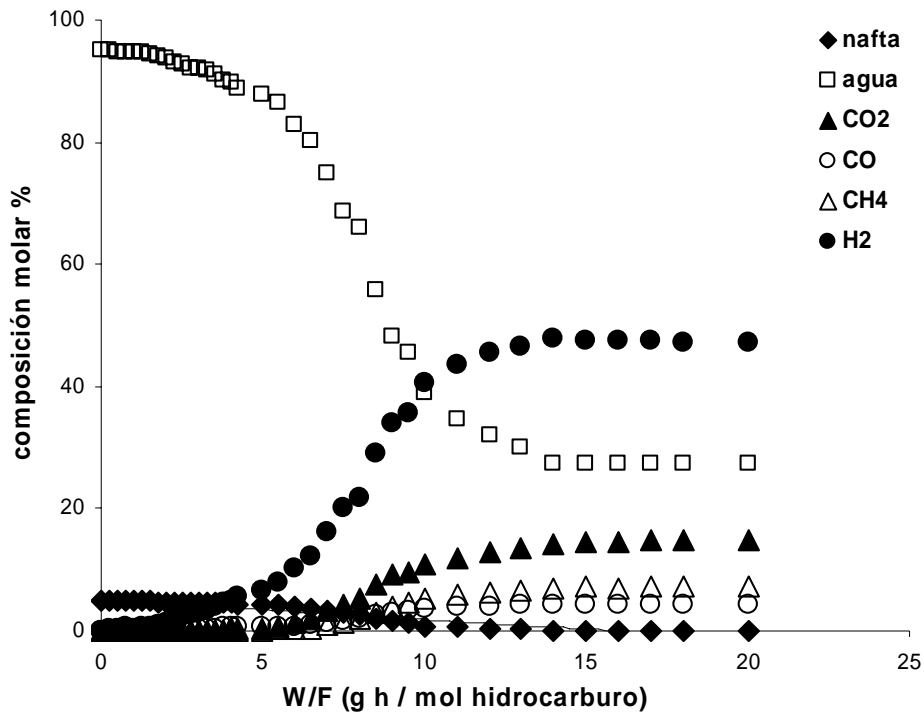
representado en las figuras 4.2.1-4.2.4. En la figura 4.2.1 observamos que para tiempos de contacto cortos, por debajo de 12 g h / mol hidrocarburo, la conversión de la nafta no es total. Mientras que para tiempos de contacto superiores a este valor, en las condiciones de operación utilizadas, y con el catalizador elegido, se obtiene conversión total del hidrocarburo.

En la figura 4.2.2 se muestra la distribución de los compuestos presentes en la mezcla gaseosa a la salida del reactor. En esta figura observamos como la proporción de agua y nafta va disminuyendo, a medida que aumenta el tiempo de contacto y por tanto la conversión, mientras que la de H<sub>2</sub>, CO, CO<sub>2</sub> y CH<sub>4</sub> aumenta a medida que se van formando como productos de la reacción.

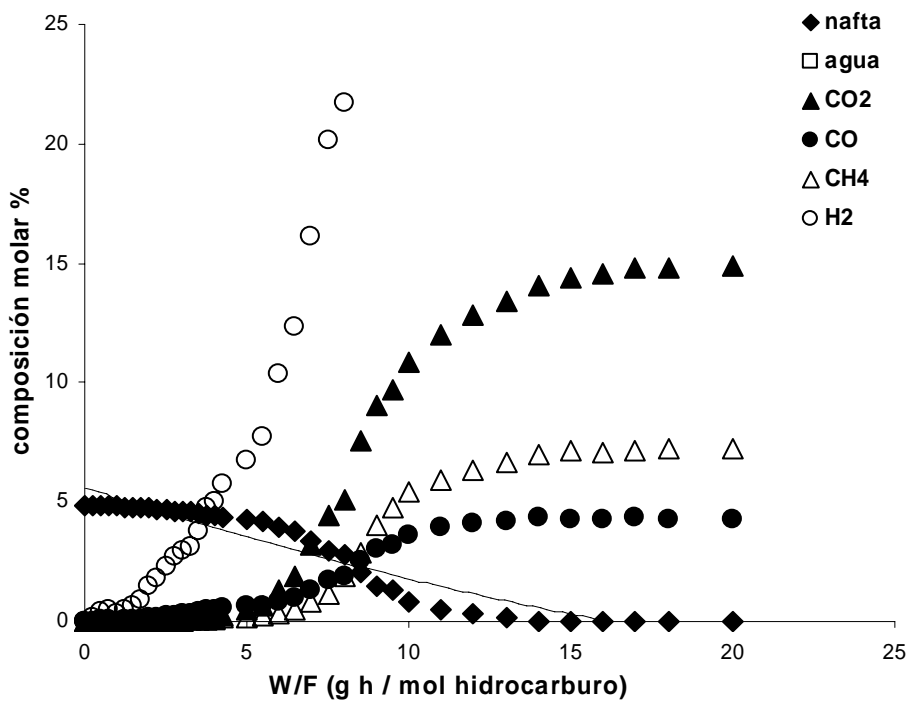


**Figura 4.2.1.-** Influencia del tiempo de contacto sobre la conversión de hidrocarburo. ( $P = P_{atm}$ ,  
 $T = 823 \text{ K}$ ,  $S/C = 3 \text{ mol H}_2\text{O/átomo C}$ )

En la figura 4.2.2 también podemos observar como se reduce la cantidad de agua a la tercera parte de la cantidad alimentada, cuando la conversión de hidrocarburo es total, de forma que se consume la cantidad estequiométrica de agua, y la que no se convierte corresponde con el exceso de agua utilizado en la mezcla reactante ( $S/C = 3 \text{ mol H}_2\text{O/ átomo C}$ ).

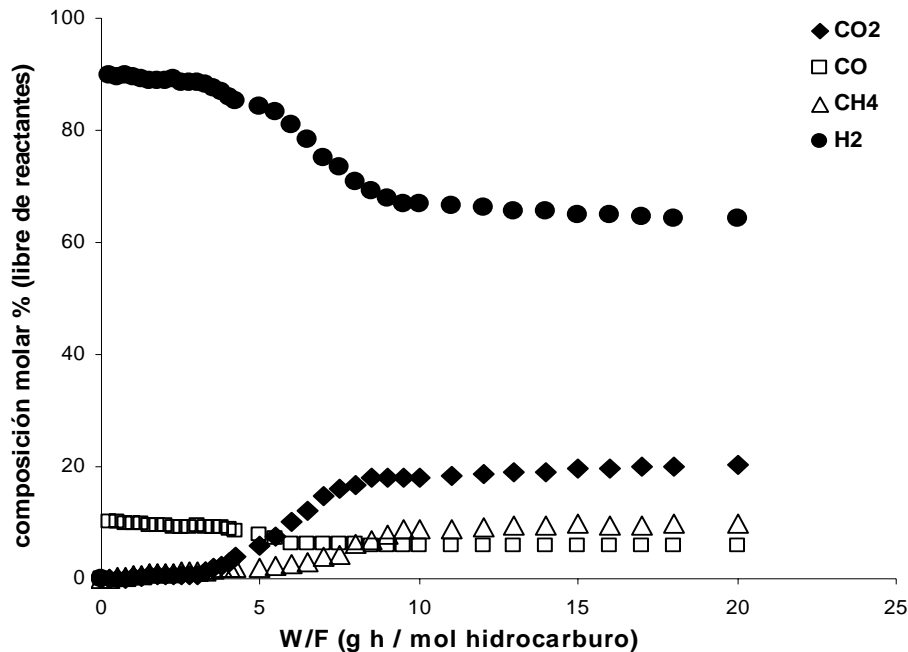


**Figura 4.2.2a.-** Distribución de los distintos compuestos en la corriente de salida del reactor en función del tiempo de contacto. ( $P= P_{atm}$ ,  $T = 823$  K,  $S/C = 3$  mol  $H_2O$ /átomo C)



**Figura 4.2.2b.-** Distribución de los distintos compuestos en la corriente de salida del reactor en función del tiempo de contacto (ESCALA AMPLIADA) ( $P= P_{atm}$ ,  $T = 823$  K,  $S/C = 3$  mol  $H_2O$ /átomo C)

En las figuras 4.2.2 y 4.2.3 vemos que la mezcla gaseosa obtenida en las condiciones de operación estudiadas, cuando la conversión de hidrocarburo es total, contiene aproximadamente un 50% de hidrogeno (mezcla gaseosa total, figura 4.2.2) ó un 70 % de hidrógeno (proporción molar libre de agua, figura 4.2.3).

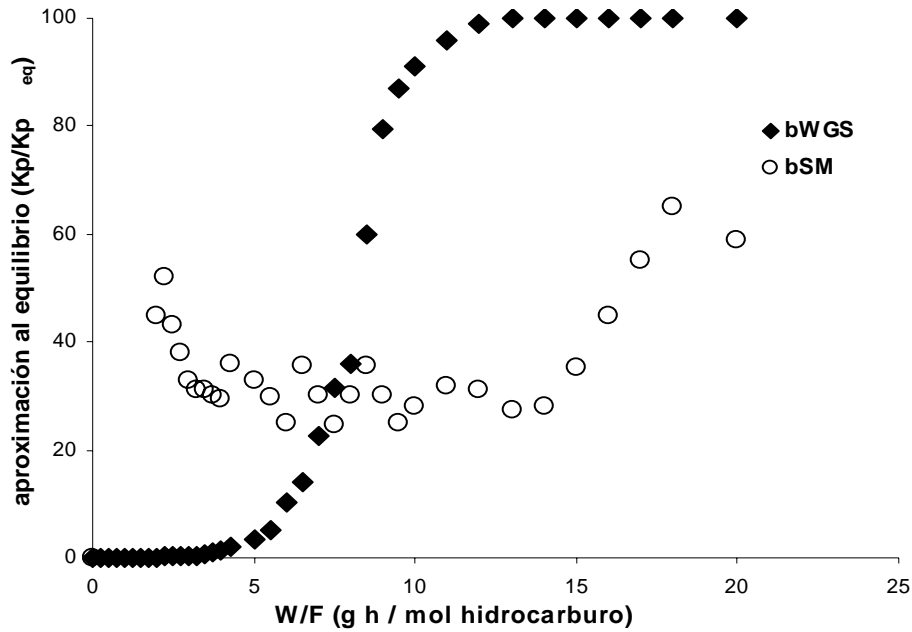


**Figura 4.2.3.-** Distribución de los productos de reacción. ( $P = P_{atm}$ ,  $T = 823 \text{ K}$ ,  $S/C = 3 \text{ mol H}_2\text{O/átomo C}$ )

Del análisis de la distribución de productos de reacción obtenida al variar el tiempo de contacto obteniendo diferentes grados de conversión del hidrocarburo alimentado (figura 4.2.3), se puede concluir que en primer lugar se forman CO e H<sub>2</sub>, siendo estos los productos primarios, y seguidamente se obtienen CO<sub>2</sub> y CH<sub>4</sub>, formándose éstos por las reacciones de WGS y metanación respectivamente.

En la figura 4.2.4 observamos que para tiempos de contacto cortos, cuando la conversión del hidrocarburo no es total, los gases formados en la reacción no alcanzan el equilibrio termodinámico de la reacción de WGS. Para tiempos de contacto por encima de 10 g h / mol hidrocarburo, en las condiciones de operación estudiadas, cuando la conversión ya es superior al 80%, es suficiente para que los gases formados en la reacción alcancen el equilibrio termodinámico de la reacción de WGS.



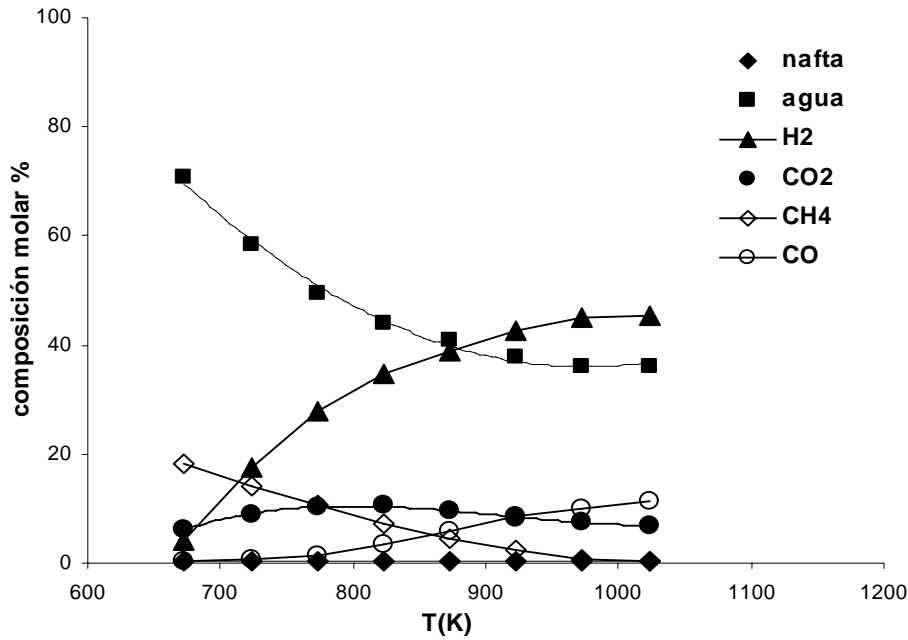


**Figura 4.2.4.-** Aproximación al equilibrio. ( $P = P_{atm}$ ,  $T = 823$  K,  $S/C = 3$  mol  $H_2O$ /átomo C)

Por último, observamos que la aproximación hacia el equilibrio de la reacción de metanación, en las condiciones de operación estudiadas, sólo llega hasta el 60% como máximo.

#### 4.2.2.- Influencia de la temperatura de reacción (T)

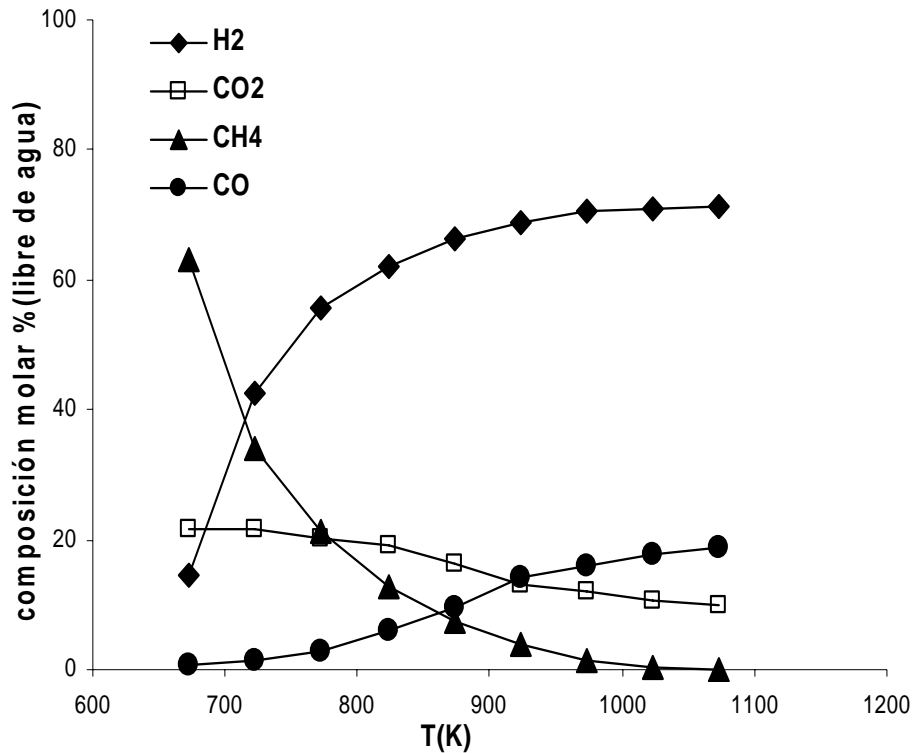
La segunda serie de ensayos se ha realizado a un tiempo de contacto fijo y que asegure la conversión completa del hidrocarburo, y se han ido variando el resto de variables para ver su efecto sobre la composición del producto de reacción. En este apartado tenemos el efecto de la temperatura de reacción, que se ha variado entre 673 y 1073K.



**Figura 4.2.5.-** Distribución de los distintos compuestos en la corriente de salida del reactor en función de la temperatura de reacción. ( $P = P_{atm}$ ,  $W/F = 20$  g h/ mol hidrocarburo,  $S/C = 3$  mol  $H_2O$ / átomo C)

En la figura 4.2.5 se muestra la distribución de los distintos compuestos presentes en la corriente de salida del reactor en función de la temperatura de reacción. En dicha figura observamos que la proporción de nafta es cero debido a que estamos trabajando a conversión completa de hidrocarburo, la proporción de agua disminuye a medida que aumenta la temperatura de reacción, la proporción de hidrógeno y CO aumenta con la temperatura de reacción, la de metano disminuye y la de  $CO_2$  pasa por un máximo a 823K. Estas observaciones coinciden con el desplazamiento de los equilibrios de WGS y de SM en función de la temperatura de reacción.

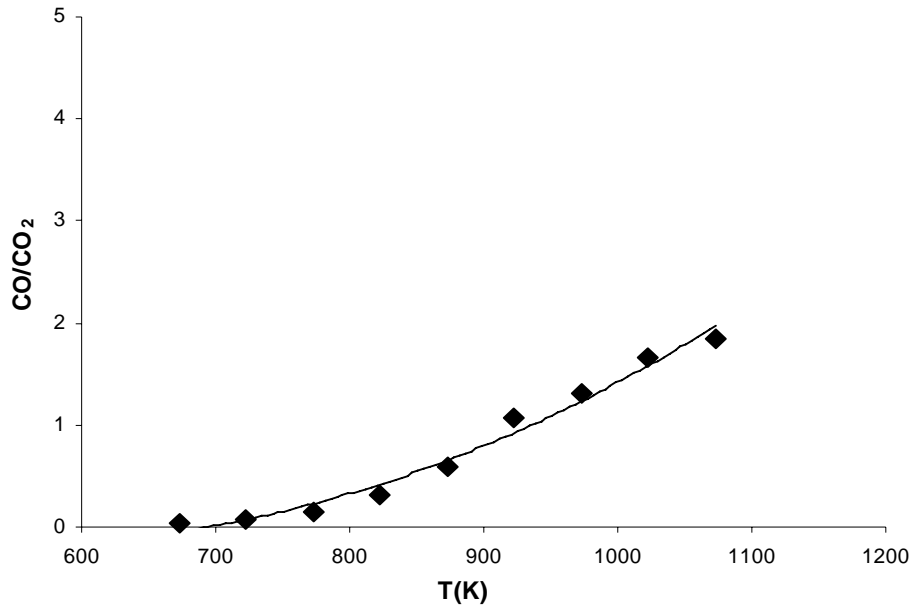
La reacción de WGS se desplaza hacia la formación de CO al aumentar la temperatura puesto que, escrita en ese sentido se trata de una reacción exotérmica. El valor de la constante de equilibrio de WGS disminuye al aumentar la temperatura, de forma que la relación  $CO/CO_2$  aumenta. Por otro lado, la reacción de reformado de metano con vapor de agua se desplaza en el sentido de consumo de metano (reacción endotérmica) al aumentar la temperatura de reacción generando más hidrógeno y consumiendo agua.



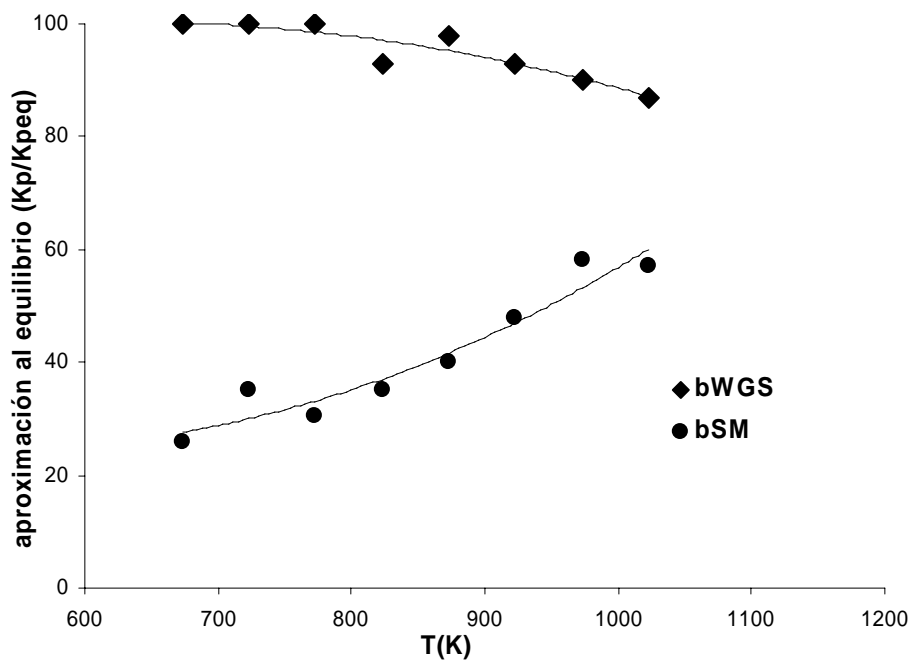
**Figura 4.2.6.-** Distribución de productos de reacción en función de la temperatura de reacción.  
( $P = P_{atm}$ ,  $W/F = 20$  g h/ mol hidrocarburo,  $S/C = 3$  mol  $H_2O$ / átomo C)

En la figura 4.2.6 observamos que la concentración de hidrógeno, que es nuestro producto de interés, en la mezcla de productos de reacción alcanza el 70% (proporción molar libre de agua) a partir de 973K. En la figura 4.2.7 vemos como la relación  $CO/CO_2$  aumenta con la temperatura de reacción, como indica el equilibrio de WGS.

Por último, en la figura 4.2.8 se muestra la aproximación a los equilibrios termodinámicos que se establecen durante el proceso de reformado de hidrocarburos con vapor de agua, entre las especies gaseosas que constituyen el producto de la reacción. En esta figura observamos como la reacción de WGS está prácticamente en equilibrio durante todo el rango de temperaturas estudiado, en las condiciones de operación en las que se ha realizado el ensayo, alejándose un poco del mismo cuando la temperatura de reacción es superior a 873 K. Por otro lado, vemos que la reacción de SM no alcanza el equilibrio en todo el rango de temperaturas estudiado, pero se aproxima a éste a medida que aumenta la temperatura de reacción.



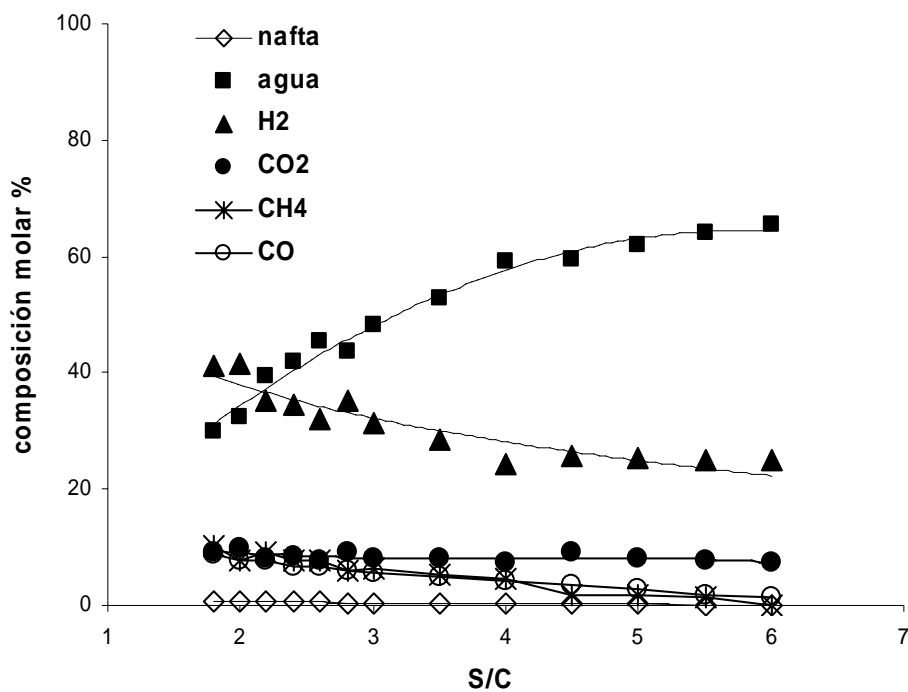
**Figura 4.2.7.-** Relación CO/CO<sub>2</sub> en la corriente de salida del reactor en función de la temperatura de reacción. ( $P = P_{atm}$ ,  $W/F = 20$  g h/ mol hidrocarburo,  $S/C = 3$  mol H<sub>2</sub>O/ átomo C)



**Figura 4.2.8.-** Aproximación al equilibrio termodinámico. ( $P = P_{atm}$ ,  $W/F = 20$  g h/ mol hidrocarburo,  $S/C = 3$  mol H<sub>2</sub>O/ átomo C)

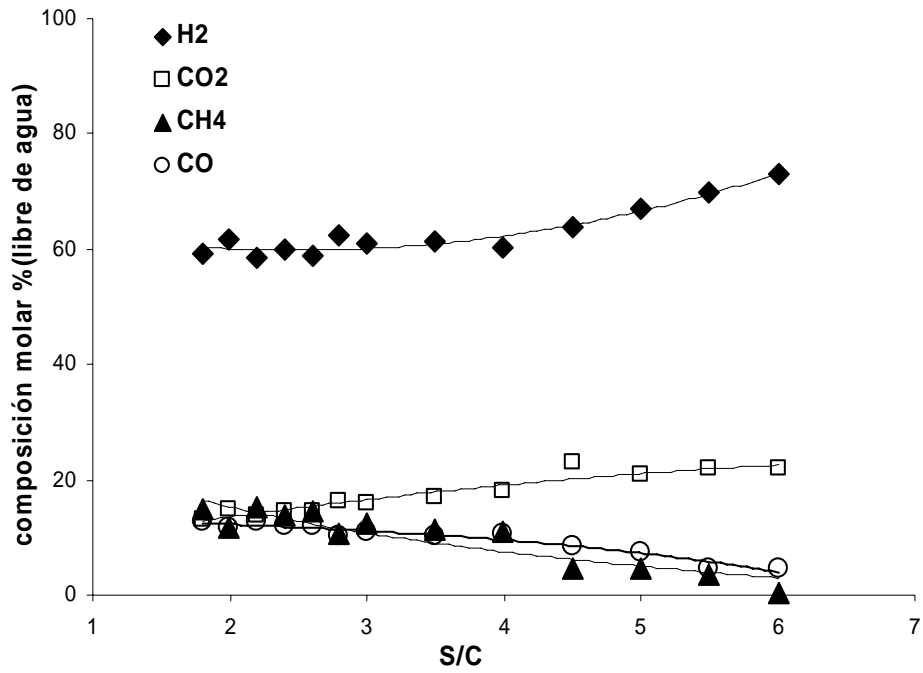
#### 4.2.3.- Influencia de la relación agua/carbono en la mezcla reactante (S/C)

En este apartado hemos estudiado el efecto de la relación agua/carbono (entre 1 y 6 mol H<sub>2</sub>O/átomo C) en la mezcla reactante, sobre la distribución de productos en la corriente de salida del reactor y sobre la aproximación a los equilibrios termodinámicos.

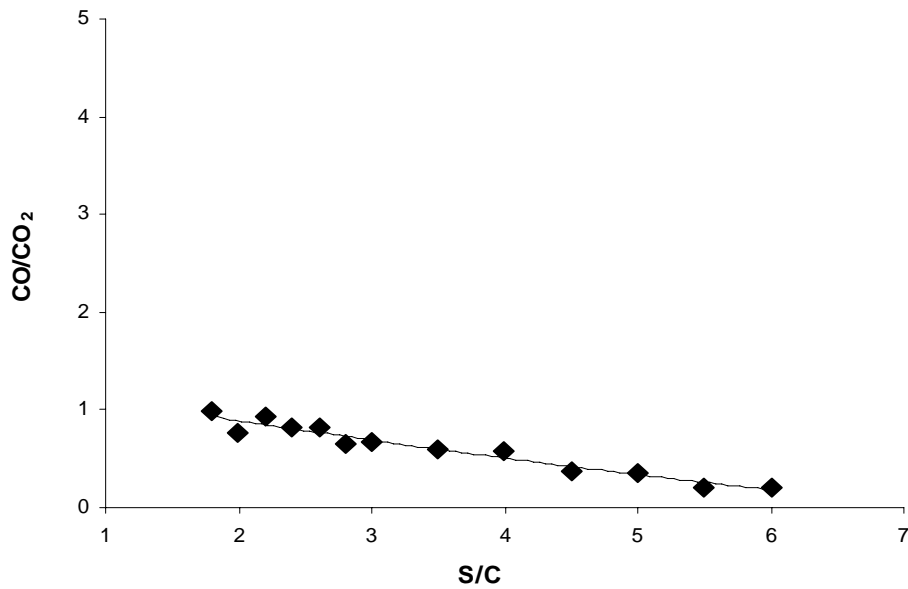


**Figura 4.2.9.-** Distribución de los distintos compuestos en la corriente de salida del reactor en función de la temperatura de reacción. (P= Patm, T = 823 K, W/F = 20 g h/mol hidrocarburo)

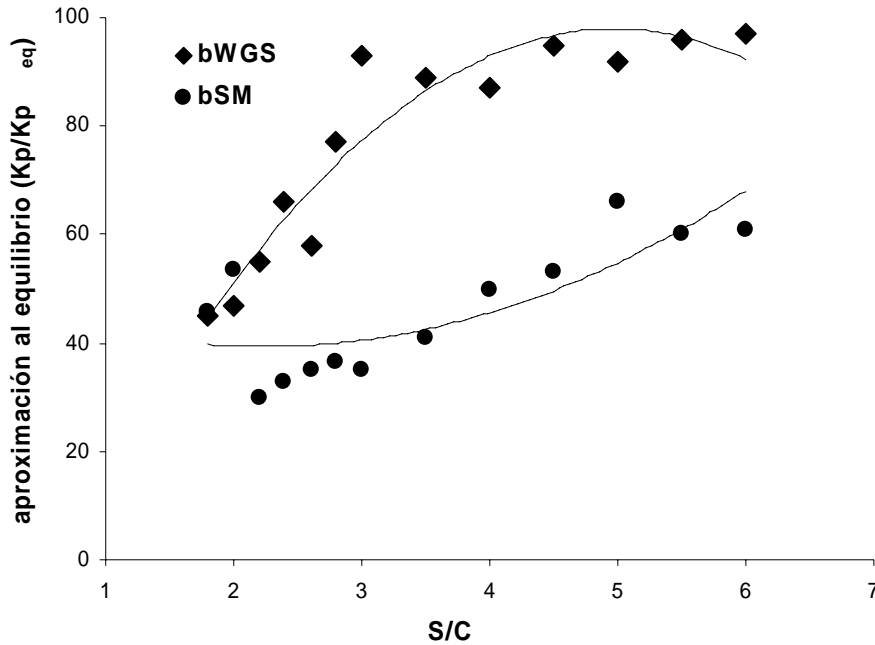
En la figura 4.2.9 observamos la distribución de los distintos compuestos presentes en la corriente de salida del reactor en función de la relación agua/carbono en la corriente alimento del reactor. En ella observamos como la proporción de nafta es cero puesto que los ensayos se han realizado a conversión completa de hidrocarburo. La proporción de agua a la salida del reactor aumenta a medida que aumenta la proporción de agua en el alimento, puesto que se trata de un reactante que se utiliza en exceso y no se consume. Como consecuencia de este aumento en la proporción de agua a la salida del reactor, el resto de compuestos, H<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>, CO y CO<sub>2</sub>, que constituyen el producto de reacción, disminuyen ligeramente su concentración quedando más diluidos por el exceso de agua.



**Figura 4.2.10.-** Distribución de los productos de reacción. (P= Patm, T = 823 K, W/F = 20 g h/mol hidrocarburo)



**Figura 4.2.11.-** Relación CO/CO<sub>2</sub> en la corriente de salida del reactor en función de la relación agua/carbono en la corriente de alimentación. (P= Patm, T = 823 K, W/F = 20 g h/mol hidrocarburo)



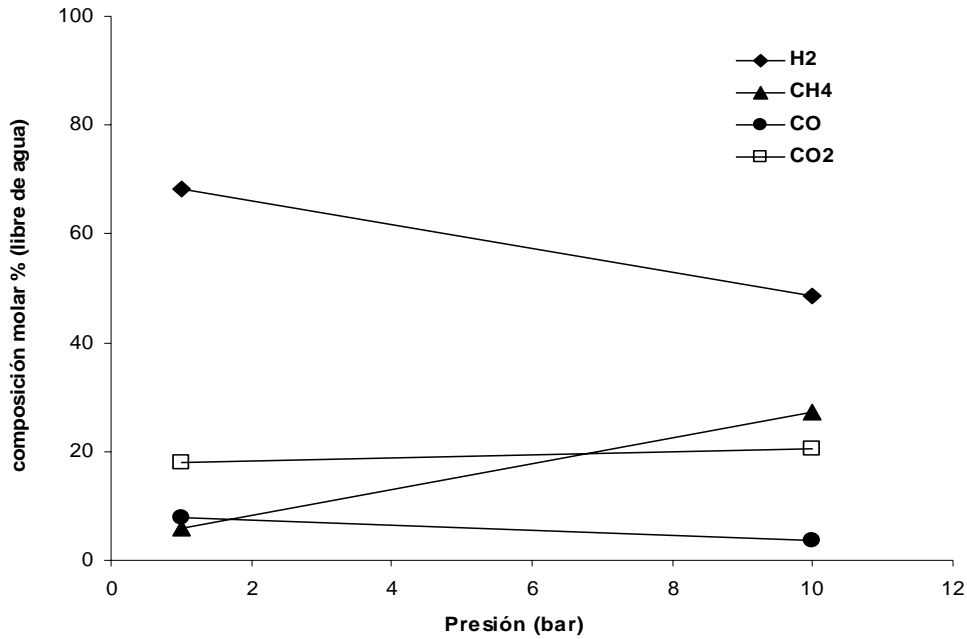
**Figura 4.2.12.-** Aproximación al equilibrio termodinámico. ( $P = P_{atm}$ ,  $T = 823 \text{ K}$ ,  $W/F = 20 \text{ g h/mol hidrocarburo}$ )

En la figura 4.2.10 que representa la distribución de los productos de reacción libre de agua, vemos como la concentración de  $H_2$  y  $CO_2$  aumenta al aumentar la proporción de agua en la entrada al reactor, mientras que la concentración de  $CH_4$  y  $CO$  disminuyen, de acuerdo con los equilibrios de WGS y SM. En la figura 4.2.11 observamos como disminuye la relación  $CO/CO_2$  en función de la relación agua/carbono alimentada.

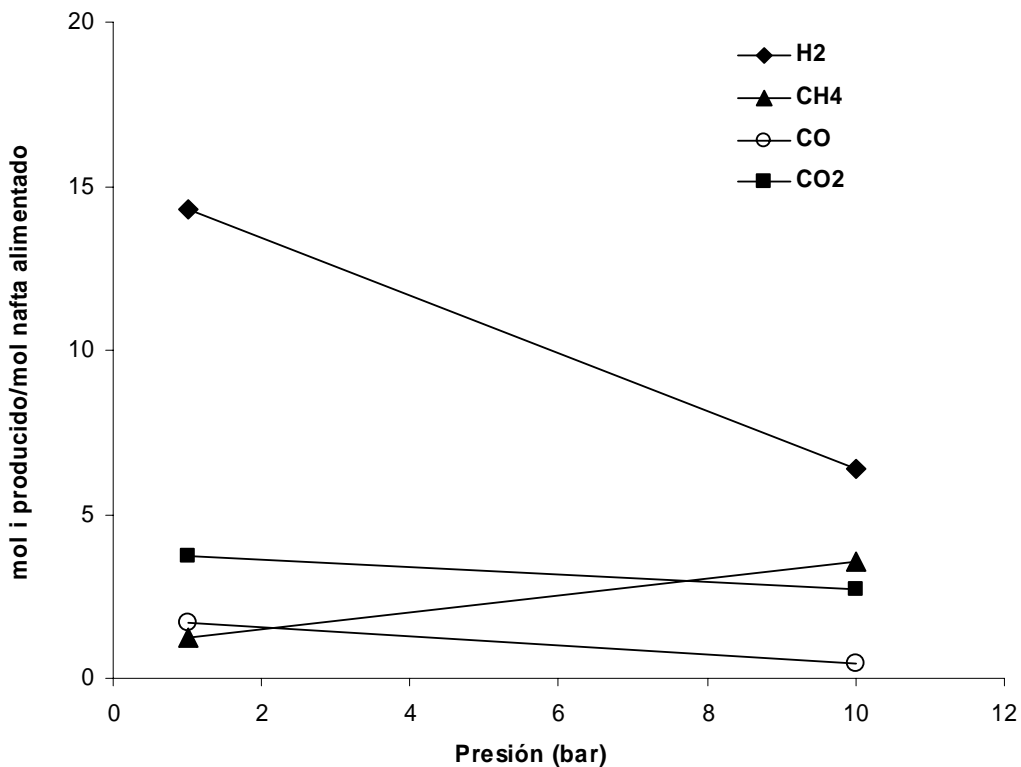
Por último, en la figura 4.2.12 observamos que las dos reacciones, WGS y SM, se aproximan más al equilibrio al aumentar la proporción de agua en el alimento.

#### 4.2.4.- Influencia de la presión total del sistema

En este apartado hemos estudiado el efecto de la presión total del sistema sobre la distribución de productos en la corriente de salida del reactor, de esta variable disponemos datos a presión atmosférica y a 10 bar.



**Figura 4.2.13.-** Distribución de los productos de reacción. ( $T = 823 \text{ K}$ ,  $S/C = 3 \text{ mol H}_2\text{O/ át C}$ ,  $W/F = 20 \text{ g h/mol hidrocarburo}$ )



**Figura 4.2.14.-** Producción molar. ( $T = 823 \text{ K}$ ,  $S/C = 3 \text{ mol H}_2\text{O/ át C}$ ,  $W/F = 20 \text{ g h/mol hidrocarburo}$ )

En las figuras 4.2.13 y 4.2.14 vemos que la producción de hidrógeno disminuye con la presión total del sistema debido al desplazamiento de la reacción SM en el



sentido de la formación de un menor número de moles, es decir, hacia la formación de metano.

La presión de trabajo de las unidades de reformado viene dictada, generalmente por la presión de trabajo de la unidad que esté situada detrás, que en el caso que nos interesa será la de la pila de combustible.

#### **4.2.5.- Eficacia termodinámica del proceso de reformado de hidrocarburos con vapor de agua**

El hidrógeno utilizado en las pilas de combustible se genera, normalmente, en un procesador de combustible “fuel processor” a partir de combustibles disponibles ( $C_nH_mO_p$ ), usando una reacción de reformado. La eficacia del proceso de reformado se correlaciona con las propiedades del combustible, depende de los valores de n, m y de su calor de formación.

En un procesador de combustible en el cual se transforma una corriente de combustible en hidrógeno, podemos definir la eficacia termodinámica del proceso como:

$$\eta (\%) = \text{Eficacia } (\%) = (\text{LHV } \acute{o} \text{ poder calorífico del hidrógeno producido} / \text{LHV } \acute{o} \text{ poder calorífico del combustible utilizado}) \times 100$$

Donde LHV procede del inglés “lower heating value” y se refiere a la energía producida en el correspondiente proceso de combustión.

La eficacia termodinámica obtenida en el proceso de reformado va a depender del proceso utilizado para obtener hidrógeno, la alimentación utilizada y las condiciones empleadas en el proceso. De forma que, a pesar de que el proceso de reformado con vapor es la tecnología que produce una mayor concentración de hidrógeno en el producto, los procesos de oxidación parcial y el reformado autotérmico son más atractivos para aplicaciones prácticas porque son capaces de obtener mayores eficacias que el proceso de reformado con vapor, puesto que la mayor eficacia en el proceso de

reformado se obtiene cuando éste se lleva a cabo en condiciones de termoneutralidad. Por otro lado, en un sistema en el que el proceso de reformado está asociado al funcionamiento de una pila electroquímica, si la eficacia de las unidades de intercambio de calor fuese mejorada, el proceso de reformado con vapor sería el que obtendría una mayor eficacia global.

#### 4.2.5.1.- Cálculo de la eficacia termodinámica

##### **Hidrógeno producido:**

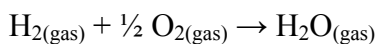
$LHV_{H_2}$  = LHV del hidrógeno producido = hidrógeno producido (rendimiento a hidrógeno) × calor de combustión del hidrógeno

LHV del hidrógeno producido = (mol  $H_2$ / mol  $C_nH_m$ ) × (J/ mol  $H_2$ ) = J/ mol  $C_nH_m$

##### **Combustible utilizado:**

$LHV_{C_nH_m}$  = LHV del combustible utilizado = energía producida en el proceso de combustión del combustible consumido = J/ mol  $C_nH_m$

##### **Reacción de combustión de hidrógeno:**



Calor de combustión =  $\Delta H_{comb H_2} = \Delta H_f H_2O_{(gas)} - \Delta H_f H_2(gas) - \frac{1}{2} \Delta H_f O_2(gas) = \Delta H_f H_2O_{(gas)}$

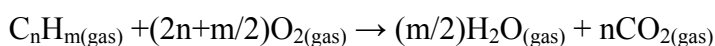
$\Delta H_f H_2O_{(gas)} = \Delta H_f H_2O_{(líquida)} + \Delta H_V$  (calor latente de vaporización)

$\Delta H_f H_2O_{(gas)} = -242175 + 40650 = -201525$  J/mol  $H_2O$

$\Delta H_{comb H_2}$  (J/ mol  $H_2$ ) = (1 mol  $H_2O$ /mol  $H_2$ ) · (-201525 J/mol  $H_2O$ )

$\Delta H_{comb H_2} = -201525$  J/mol  $H_2 = -201.5$  kJ/mol  $H_2$

##### **Reacción de combustión del combustible:**



$$\text{Calor de combustión} = \Delta H_{\text{comb C}_n\text{H}_m} = n \Delta H_f_{\text{CO}_2(\text{gas})} + (m/2) \Delta H_f_{\text{H}_2\text{O}(\text{gas})} - (2n+m/2) \Delta H_f_{\text{O}_2(\text{gas})} - \Delta H_f_{\text{C}_n\text{H}_m(\text{gas})} = n \Delta H_f_{\text{CO}_2(\text{gas})} + (m/2) \Delta H_f_{\text{H}_2\text{O}(\text{gas})} - \Delta H_f_{\text{C}_n\text{H}_m(\text{gas})}$$

en nuestro caso  $n = 6.7$  y  $m = 15.3$ , obtenido a partir de la mezcla de n-hexano y n-heptano ( 66.6 %  $\text{C}_7\text{H}_{16}$  + 33.3 %  $\text{C}_6\text{H}_{14}$ , proporción molar) por tanto

$$\Delta H_f_{\text{C}_n\text{H}_m(\text{gas})} = 0.667 \cdot \Delta H_f_{\text{C}_7\text{H}_{16}(\text{gas})} + 0.333 \cdot \Delta H_f_{\text{C}_6\text{H}_{12}(\text{gas})} = 180.7 \text{ kJ/mol}$$

$$\Delta H_{\text{comb C}_n\text{H}_m} = (6.7 \text{ moles CO}_2/\text{mol C}_n\text{H}_m) \cdot (-394084 \text{ J/mol CO}_2) + (7.65 \text{ moles H}_2\text{O/mol C}_n\text{H}_m) \cdot (-201525 \text{ J/mol H}_2\text{O}) - (-180700 \text{ J/mol C}_n\text{H}_m)$$

$$\Delta H_{\text{comb C}_n\text{H}_m} = -4001329 \text{ J/mol C}_n\text{H}_m = -4001.3 \text{ kJ/mol C}_n\text{H}_m$$

#### *Eficacia termodinámica:*

$$\eta (\%) = R_{\text{H}_2} (\text{mol H}_2/\text{mol C}_n\text{H}_m) \times (-201.5 \text{ kJ/mol H}_2) / (-4001.3 \text{ kJ/mol C}_n\text{H}_m) \times 100$$

La máxima eficacia termodinámica que se puede obtener es la que corresponde a la máxima producción de hidrógeno:

$$\text{máxima producción de hidrógeno} = (2n+m/2) \text{ moles H}_2/\text{mol C}_n\text{H}_m$$

para nuestro hidrocarburo:

$$\text{máxima producción de hidrógeno} = 21.05 \text{ moles H}_2/\text{mol C}_n\text{H}_m$$

La máxima eficacia termodinámica es:

$$\eta (\%) = 21.05 (\text{mol H}_2/\text{mol C}_n\text{H}_m) \times (-201.5 \text{ kJ/mol H}_2) / (-4001.3 \text{ kJ/mol C}_n\text{H}_m) \times 100$$

$$\eta (\%) = 100 \%$$

Pero la eficacia real, será el porcentaje de hidrógeno producido con respecto a la producción máxima teórica, que en nuestro caso es del **72%** para las siguientes condiciones de operación:

$$P = P_{\text{atm}}$$

$$T = 1023 \text{ K}$$

$$S/C = 3 \text{ mol H}_2\text{O/átomo C,}$$

$$W/F = 10 \text{ g}_{\text{cat}} \cdot \text{h} / \text{mol hidrocarburo}$$

$$\text{GHSV} = 225000 \text{ h}^{-1}$$

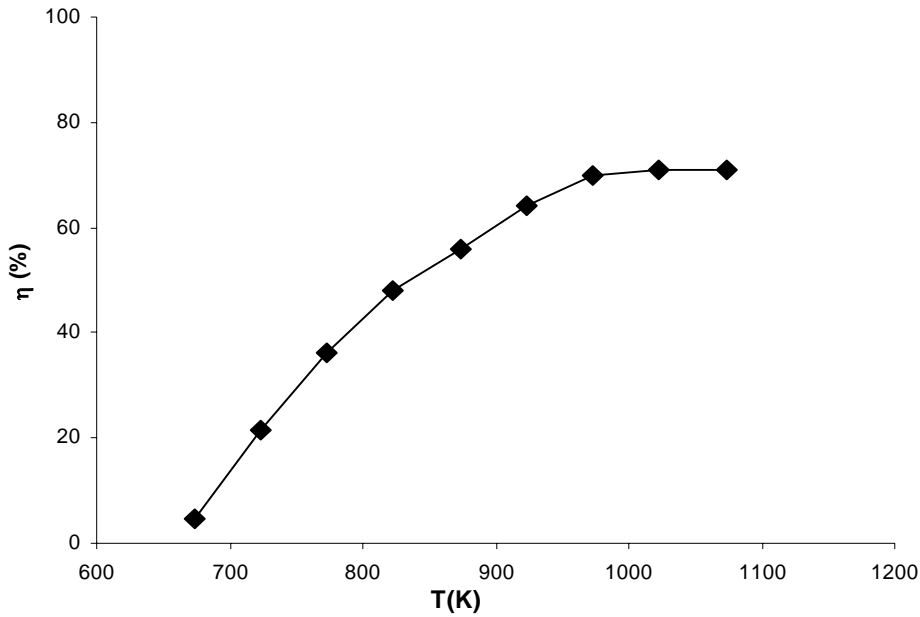
En la forma en la que hemos desarrollado el cálculo de la eficacia termodinámica, podemos determinar que se corresponde con el porcentaje de hidrógeno obtenido con respecto a la producción máxima teórica.

Hay varios estudios en los que estudian las condiciones de operación termodinámicamente favorables para los distintos procesos. Por ejemplo, la eficacia del proceso disminuye al aumentar el la cantidad de agua requerida para el proceso debido a la gran cantidad requerida en la etapa de vaporización.

La eficacia también depende del combustible primario utilizado para la obtención de hidrógeno,  $C_nH_mO_p$ , de forma que aumenta con la relación H/C, es decir m/n. Para una relación H/C determinada, los combustibles oxigenados se pueden someter al proceso de reformado con una mayor eficacia.

#### ***4.2.5.2.- Variación de la eficacia termodinámica con la temperatura de reacción***

Con los datos del apartado 4.2.2 en el que se estudia la influencia de la temperatura de reacción, podemos calcular la variación de la eficacia termodinámica con la temperatura de reacción.

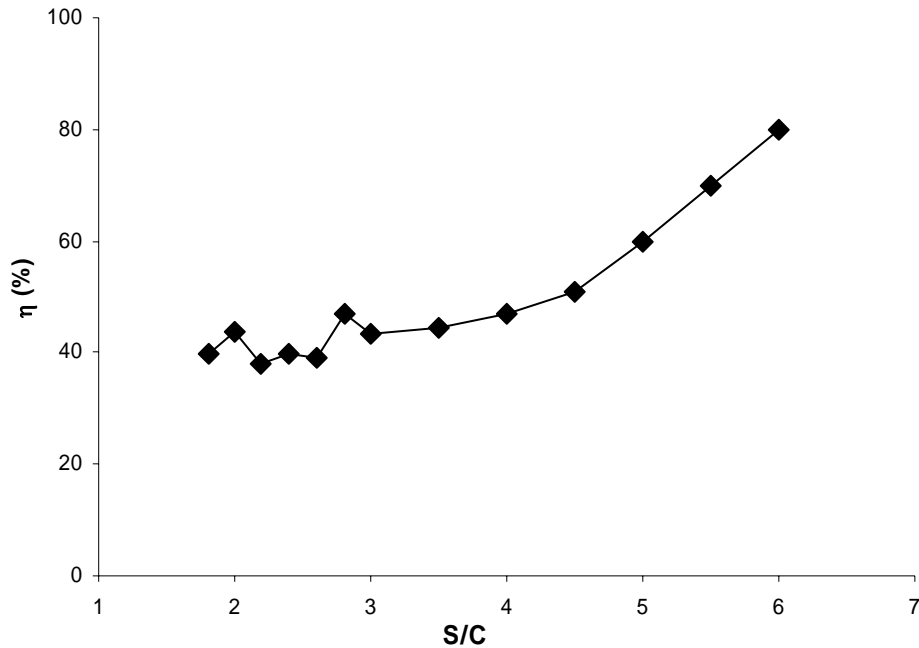


**Figura 4.2.15.-** Variación de la eficacia termodinámica con la temperatura de reacción. ( $P = P_{\text{atm}}$ ,  $W/F = 20 \text{ g h/ mol hidrocarburo}$ ,  $S/C = 3 \text{ mol H}_2\text{O/ átomo C}$ )

En la figura 4.2.15 observamos que la eficacia aumenta con la temperatura de reacción hasta 973 K, valor a partir del cual, en las condiciones de operación estudiadas, no se observa un mayor aumento de la eficacia.

#### ***4.2.5.3.- Variación de la eficacia termodinámica con la relación agua/carbono en la mezcla reactante***

Con los datos del apartado 4.2.3 en el que se ha estudiado la influencia de la relación agua/carbono en la mezcla reactante, podemos calcular el efecto de esta variable sobre la eficacia termodinámica.



**Figura 4.2.16.-** Efecto de la relación agua/carbono en el alimento sobre la eficacia termodinámica obtenida en el proceso. ( $P = P_{atm}$ ,  $T = 823 \text{ K}$ ,  $W/F = 20 \text{ g h/mol hidrocarburo}$ )

En la figura 4.2.16 observamos que la eficacia aumenta con la relación agua/carbono en las condiciones de operación estudiadas. Aunque en realidad al considerar la energía necesaria para vaporizar la cantidad de agua alimentada al sistema, la eficacia global llega a disminuir a partir de un cierto valor de S/C.

#### 4.2.6.- Discusión de los resultados

Del análisis de la distribución de productos de reacción obtenida al variar el tiempo de contacto obteniendo diferentes grados de conversión del hidrocarburo alimentado, se puede concluir que en primer lugar se forman  $\text{CO}$  e  $\text{H}_2$ , siendo estos los productos primarios, y seguidamente se obtienen  $\text{CO}_2$  y  $\text{CH}_4$ , formándose éstos por las reacciones de WGS y metanación respectivamente.

Los resultados obtenidos en este apartado muestran que para tiempos de contacto cortos la conversión del hidrocarburo no es total y los gases formados en la reacción no alcanzan el equilibrio termodinámico de la reacción de Water Gas Shift. Para conversiones por encima del 80% el tiempo de contacto es suficiente para que los gases

formados en la reacción alcancen el equilibrio termodinámico de esta reacción pero no la de metano con vapor de agua.

Por otro lado, hemos visto como aumenta la concentración de hidrógeno a medida que aumenta la temperatura, disminuye la presión y aumenta la relación agua/carbono. Sin embargo, hay que indicar que trabajar con una relación agua/carbono elevada daría lugar a un producto en el que el hidrógeno estaría más diluido por el exceso de agua. Las condiciones de operación van a depender de la aplicación final del hidrógeno.

En cuanto a la eficacia termodinámica del proceso de reformado, hemos comprobado que ésta aumenta con la temperatura de reacción hasta 973 K, a partir de este valor no se observa un mayor aumento de la eficacia termodinámica. También aumenta con la relación agua/carbono en la mezcla de reactante, pero a partir de un valor de esta relación esperamos que la eficacia termodinámica disminuya.

## 4.3.- Estudio de distintos tipos de materiales

### 4.3.1.- Introducción

Como hemos visto en el apartado 1.7 de la introducción, como catalizadores en el proceso de reformado de hidrocarburos con vapor de agua se han estudiado materiales de naturaleza muy diversa, pero es difícil comparar los resultados que aparecen en la literatura puesto que los estudios se han realizado en condiciones muy diferentes. Por este motivo hemos decidido estudiar el comportamiento catalítico que presentan materiales muy diferentes en el proceso objeto de estudio, en las mismas condiciones de operación.

Los materiales que se han estudiado han sido: un material comercial de Haldor Topsoe, materiales convencionales del tipo metal soportado (en este caso níquel) sobre distintos óxidos metálicos y sobre óxidos preparados con un área específica elevada, y por último, materiales de naturaleza zeolítica y otros aluminosilicatos mesoporosos. Todos ellos se han comparado con un HDL con estructura de hidrotalcita con el mismo contenido en níquel.

### 4.3.1.- Materiales comerciales

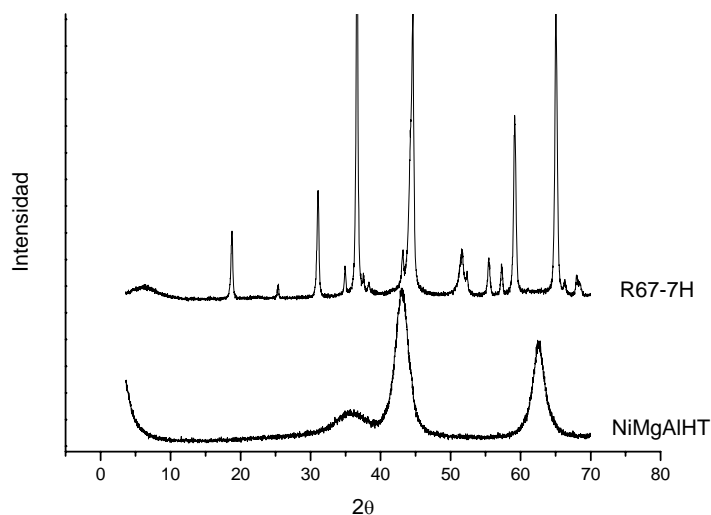
Con el fin de comparar la actividad catalítica que presentan los materiales comerciales utilizados en el proceso de reformado con vapor de hidrocarburos con la que presentan materiales obtenidos a partir de un precursor de tipo HDL, se ha tomado un catalizador comercial y se ha preparado un HDL con el mismo contenido de níquel.

Como catalizador comercial se ha elegido un catalizador de reformado con vapor suministrado por Haldor Topsoe, el catalizador usado es R-67-7H. Este catalizador presenta un contenido en níquel del 15% en peso. El HDL preparado con un 15% de Ni se ha denominado en este apartado NiMgAl-HT.

### *Caracterización de los materiales preparados*



Los materiales estudiados en este apartado (muestras calcinadas, reducidas y usadas para medidas de actividad catalítica) se han caracterizado por varias técnicas para intentar correlacionar los resultados de actividad catalítica con sus características estructurales.



**Figura 4.3.1.-** DRX materiales calcinados (NiMgAl-HT, R67-7H).

En la figura 4.3.1 podemos ver los diagramas de difracción de rayos X que presentan los materiales. En esta figura observamos que el material obtenido a partir de un HDL presenta unas señales de difracción más anchas indicando que presenta un menor tamaño de partícula y por tanto mayor área específica, como podemos comprobar en la tabla 4.3.1. En la tabla 4.3.1 vemos el tamaño de partícula de la fase óxido, el área superficial de los materiales y la temperatura a la cual aparece un máximo en las curvas de termorreducción programada que representa una medida indirecta del grado de interacción entre el metal y el soporte siendo el material obtenido a partir de la descomposición térmica de un HDL el que presenta un mayor grado de interacción metal-soporte y por tanto requiere una mayor temperatura para la reducción del níquel.

Muestra	$d_{NiO}$ (nm)	área BET ( $m^2/g_{cat}$ )	$T_{max red}$ (K)
NiMgAl-HT	8	210	1098
R677H	48	19	523

**Tabla 4.3.1.-** Caracterización de las muestras calcinadas (NiMgAl-HT, R67-7H).

Muestra	$d_{Ni}$ (nm)	dispersión (%)	área activa ( $m^2_{Ni}/g_{cat}$ )
NiMgAl-HT	12	8,1	4,6
R677H	39	2,5	2,1

Tabla 4.3.2.- Caracterización de las muestras reducidas (NiMgAl-HT, R67-7H).

En la tabla 4.3.2 se muestran los resultados de caracterización correspondientes a las muestras estudiadas después del tratamiento de activación. Es el material obtenido a partir de la descomposición térmica de un HDL el que presenta mayor área activa de níquel metálico, mayor dispersión del níquel y partículas de níquel más pequeñas.

### Comportamiento catalítico

En las figuras 4.3.2 y 4.3.3 se muestra, respectivamente, la actividad catalítica que presentan los materiales estudiados en un rango de temperaturas y el contenido de carbono de las muestras usadas en reacción.

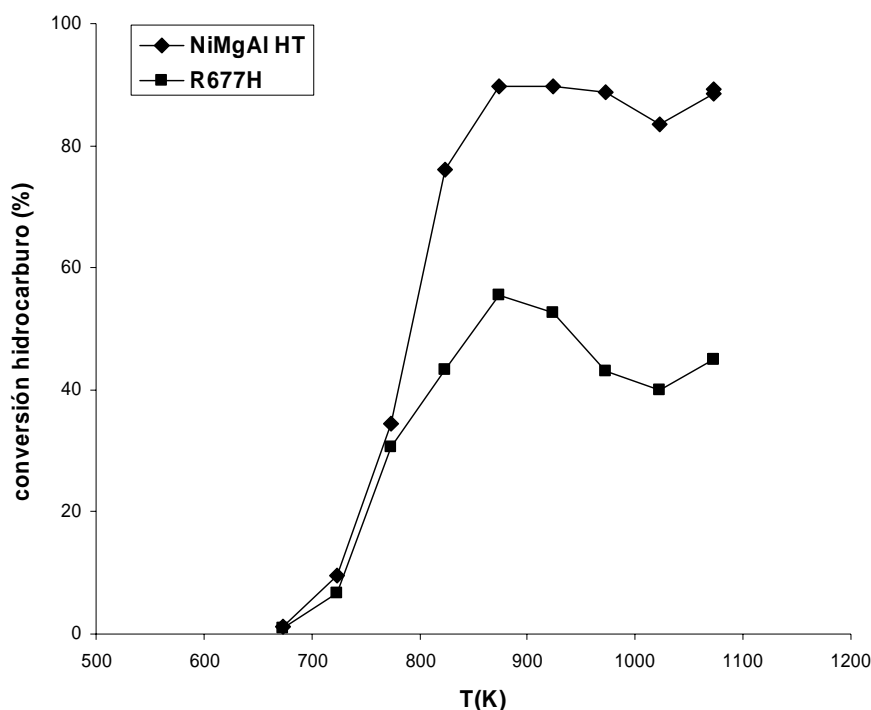
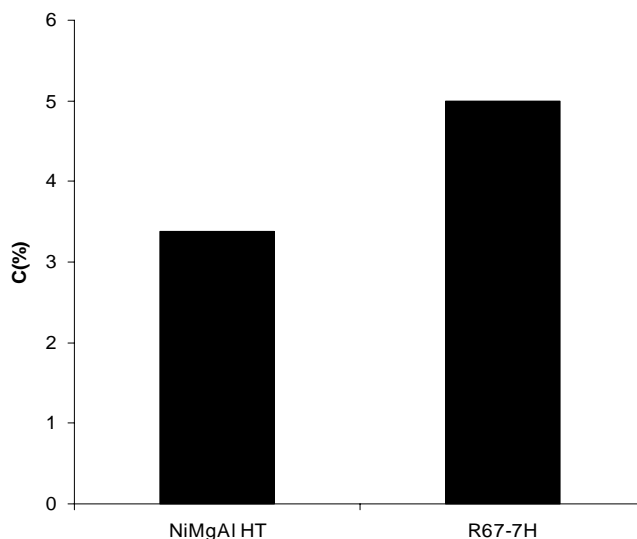


Figura 4.3.2.- Conversión de hidrocarburo en función de la temperatura. ( $P = P_{atm}$ ,  $T = 673-973$  K,  $S/C = 3$  mol  $H_2O$ / át C, nafta/agua/ $H_2/N_2 = 2/38/5/55$ ,  $W = 0.5$  g de catalizador,  $W/F = 5.8$  g h / mol HC,  $G_{total}HSV = 225160$  h<sup>-1</sup>,  $GHSV = 88288$  h<sup>-1</sup>,  $LHSV = 24$  h<sup>-1</sup>)



**Figura 4.3.3.-** Contenido en carbono después del ensayo catalítico a temperatura programada,  $t_R = 270$  min. (Condiciones de operación igual fig. 4.3.2)

En estas figuras observamos que la actividad catalítica que presenta el material obtenido por descomposición térmica de HDL es superior a la que presenta el catalizador comercial en todo el rango de temperaturas, y también presenta mayor resistencia a la deposición de carbono.

Muestra	área activa ( $m^2_{Ni}/g_{cat}$ )	conversión HC $X_{823K}$	actividad intrínseca (mol HC conv / $m^2_{Ni}$ / h)
NiMgAl-HT	4,6	77	2,9
R677H	2,1	43	3,5

**Tabla 4.3.3.-** Estimación de la actividad intrínseca del níquel (NiMgAl-HT, R67-7H).

En la tabla 4.3.3 podemos ver la estimación de la actividad intrínseca para los materiales estudiados en este apartado. El cálculo de la actividad intrínseca lo hemos realizado utilizando el dato correspondiente de la conversión a 823 K, según lo indica el subíndice. En la tabla observamos que para el catalizador comercial la conversión de hidrocarburo por unidad de área de níquel es mayor.

### Conclusiones

Por su mayor área específica, mayor grado de interacción del níquel con el soporte, y menor tamaño de partícula de níquel, el material obtenido a partir de la descomposición térmica de HDL presenta mayor actividad catalítica y mayor resistencia a la formación de coque que el catalizador comercial elegido.

### **4.3.2.- Materiales convencionales**

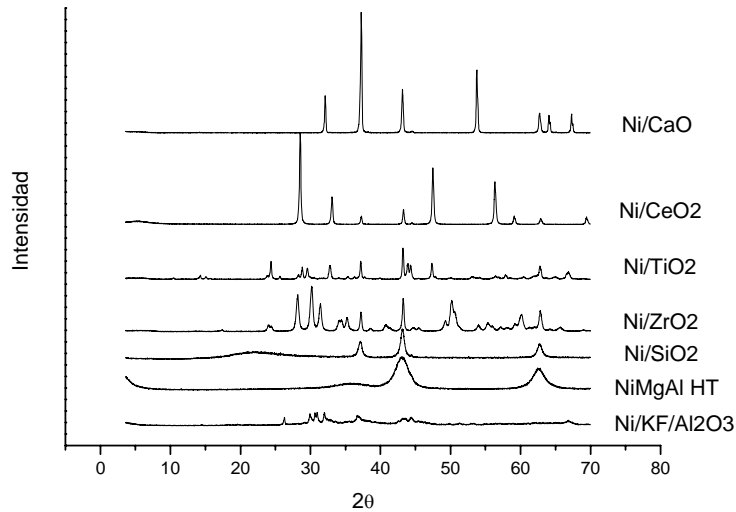
#### *Introducción*

Con el fin de comparar la actividad catalítica que presentan los materiales convencionales utilizados en el proceso estudiado con la que presentan materiales obtenidos a partir de un precursor de tipo HDL, se han preparado una serie de óxidos que posteriormente se han impregnado con una determinada cantidad de níquel, y, por último, se ha preparado un HDL, todos con el mismo contenido de níquel.

Los óxidos preparados se han obtenido precipitando el hidróxido correspondiente en medio básico a partir de un precursor, normalmente nitrato, y calcinando posteriormente el sólido obtenido. Así se han preparado óxidos de calcio, silicio, zirconio, cerio y titanio. También se ha tomado un óxido de aluminio con fluoruro potásico, de procedencia comercial. Estos materiales se han impregnado con un 10% de níquel, y se han vuelto a calcinar. Para comparar con estos materiales se ha preparado un HDL de NiMgAl con el mismo contenido de níquel, que en este apartado también se ha denominado NiMgAl-HT.

#### *Caracterización de los materiales preparados*

Los materiales estudiados en este apartado (muestras calcinadas, reducidas y usadas para medidas de actividad catalítica) se han caracterizados por varias técnicas para intentar correlacionar los resultados de actividad catalítica con sus características estructurales.



**Figura 4.3.4.-** DRX muestras impregnadas y calcinadas.

En la figura 4.3.4 podemos ver los diagramas de difracción de rayos X que presentan los materiales que estamos estudiando en este apartado, en esta figura observamos que el material obtenido a partir de un HDL presenta unas señales de difracción más anchas indicando que presenta un menor tamaño de partícula y por tanto mayor área específica, como podemos comprobar en la tabla 3.4, en la que observamos que la muestra obtenida por descomposición térmica de un HDL es la que presenta menor tamaño de partícula de la fase óxido y mayor área superficial, a excepción de la muestra con sílice que presenta  $408 \text{ m}^2/\text{g}$ . En la tabla 3.4 vemos el tamaño de partícula de la fase óxido, el área superficial de los materiales y la temperatura a la cual aparece un máximo en las curvas de termorreducción programada que representa una medida indirecta del grado de interacción entre el metal y el soporte siendo el material obtenido a partir de la descomposición térmica de un HDL el que presenta un mayor grado de interacción metal-soporte y por tanto requiere una mayor temperatura para la reducción del níquel.

Muestra	$d_{NiO}$ (nm)	área BET ( $m^2/g_{cat}$ )	$T_{max\ red}$ (K)
NiMgAl-HT	8	210	1109
Ni/CaO	151	2	635
Ni/CeO <sub>2</sub>	123	49	604
Ni/ZrO <sub>2</sub>	103	33	660
Ni/TiO <sub>2</sub>	167	5	693
Ni/SiO <sub>2</sub>	27	408	672
Ni/KF/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	14	2	593

Tabla 4.3.4.- Caracterización de materiales convencionales calcinados.

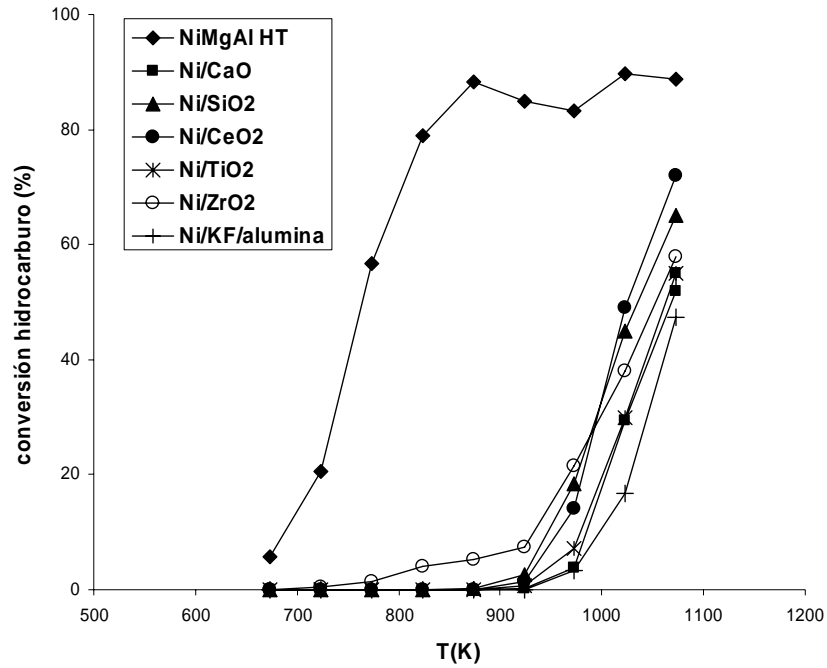
Muestra	$d_{Ni}$ (nm)	dispersión (%)	área activa ( $m^2_{Ni}/g_{cat}$ )
NiMgAl-HT	12	8,1	4,6
Ni/CaO	209	0,5	0,3
Ni/CeO <sub>2</sub>	102	1,0	0,5
Ni/ZrO <sub>2</sub>	67	1,4	0,8
Ni/TiO <sub>2</sub>	120	0,8	0,5
Ni/SiO <sub>2</sub>	75	1,3	0,7
Ni/KF/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	107	0,9	0,3

Tabla 4.3.5.- Caracterización de materiales convencionales después de la etapa de reducción.

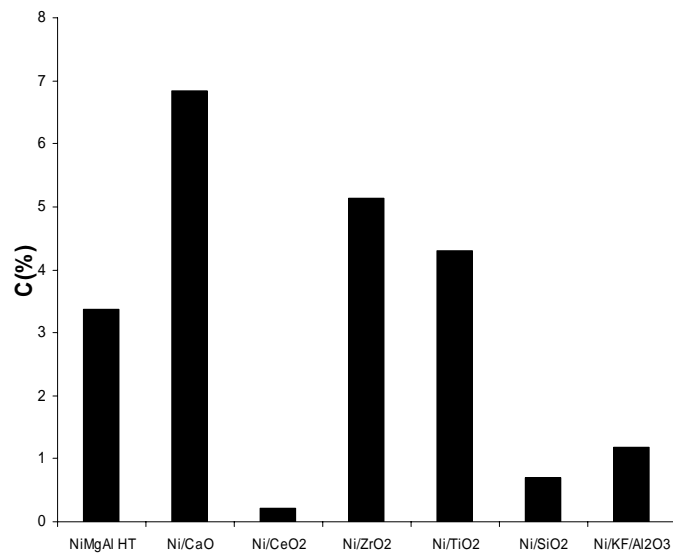
En la tabla 4.3.5 se muestran los resultados de caracterización correspondientes a las muestras estudiadas después del tratamiento de activación. Es el material obtenido a partir de la descomposición térmica de un HDL el que presenta mayor área activa de níquel metálico, mayor dispersión del níquel y partículas de níquel más pequeñas.

### *Comportamiento catalítico*

En las figuras 4.3.5 y 4.3.6 se muestran, respectivamente, la actividad catalítica que presentan los materiales estudiados en un rango de temperaturas y el contenido de carbono de las muestras usadas en reacción.



**Figura 4.3.5.-** Conversión de hidrocarburo en función de la temperatura. (Condiciones de operación igual fig. 4.3.2)



**Figura 4.3.6.-** Contenido en carbono después del ensayo catalítico a temperatura programada,  $t_R = 270$  min. (Condiciones de operación igual fig. 4.3.2)

En la figura 4.3.5 observamos que la actividad catalítica que presenta el material obtenido por descomposición térmica de HDL es superior a la que presentan los materiales convencionales en todo el rango de temperaturas, mientras que los materiales

Ni/CeO<sub>2</sub>, Ni/SiO<sub>2</sub> y Ni/KF/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> son los que presentan menor contenido en carbono (figura 4.3.6) después del ensayo catalítico.

Muestra	área activa (m <sup>2</sup> <sub>Ni</sub> /g <sub>cat</sub> )	conversión HC X <sub>923K</sub>	actividad intrínseca (mol HC conv / m <sup>2</sup> <sub>Ni</sub> / h)
NiMgAl-HT	4,6	82	<b>3,1</b>
Ni/CaO	0,3	0	0,1
Ni/CeO <sub>2</sub>	0,5	1	0,5
Ni/ZrO <sub>2</sub>	0,8	7	1,6
Ni/TiO <sub>2</sub>	0,5	1	0,3
Ni/SiO <sub>2</sub>	0,7	3	0,6
Ni/KF/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,3	0	0,0

**Tabla 4.3.6.-** estimación de la actividad intrínseca del níquel (materiales convencionales)

En la tabla 4.3.6 podemos ver la estimación de la actividad intrínseca del níquel para los materiales estudiados en este apartado, en ella observamos que para el catalizador obtenido a partir de un precursor con estructura HDL la conversión de hidrocarburo por unidad de área de níquel es mayor.

### **Conclusiones**

Por su elevada área específica, mayor grado de interacción del níquel con el soporte, y menor tamaño de partícula de níquel, el material obtenido a partir de la descomposición térmica de HDL presenta mayor actividad catalítica.

Por otro lado, los materiales en los cuales el níquel está soportado sobre soportes con mayor basicidad (Ni/CeO<sub>2</sub>, Ni/SiO<sub>2</sub> y Ni/KF/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) son los que presentan mayor resistencia a la formación de carbono.

### **4.3.3.- Materiales preparados con área específica elevada**

#### **Introducción**

Puesto que los materiales estudiados en el apartado anterior presentaban muy poca área superficial, debido principalmente al método de síntesis empleado, se ha

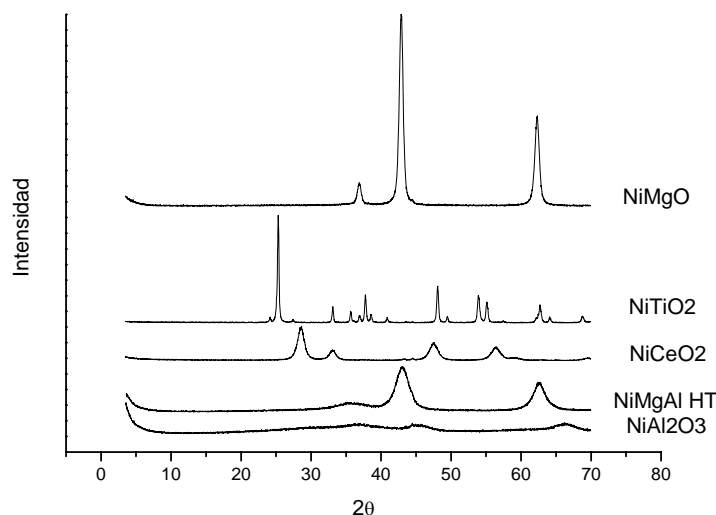


intentado estudiar materiales por otros procedimientos con el objetivo de obtener mayor superficie específica, para determinar si es este el motivo de que estos materiales presenten menor actividad.

En el capítulo 3.2 se ha descrito el método de preparación de los materiales estudiados en este apartado. Así se han preparado óxidos de aluminio, magnesio, cerio, titanio. Estos materiales se han impregnado con un 5% de níquel y se han calcinado. Para comparar con estos materiales se ha preparado un HDL de NiMgAl con el mismo contenido en níquel, y se ha denominado NiMgAl-HT.

### *Caracterización de los materiales preparados*

Los materiales estudiados en este apartado (muestras calcinadas, reducidas y usadas para medidas de actividad catalítica) se han caracterizados por varias técnicas para intentar correlacionar los resultados de actividad catalítica con sus características estructurales.



**Figura 4.3.7.-** DRX muestras impregnadas y calcinadas.

En la figura 4.3.7 podemos ver los diagramas de difracción de rayos X que presentan los materiales que estamos estudiando en este apartado, en esta figura observamos que el material  $\text{NiAl}_2\text{O}_3$  presenta unas señales de difracción más anchas indicando que presenta un menor tamaño de partícula y por tanto mayor área específica,

como podemos comprobar en la tabla 4.3.7. En la tabla 4.3.7 vemos el tamaño de partícula de la fase óxido, el área superficial de los materiales y la temperatura a la cual aparece un máximo en las curvas de termorreducción programada que representa una medida indirecta del grado de interacción entre el metal y el soporte siendo el material obtenido a partir de la descomposición térmica de un HDL el que presenta un mayor grado de interacción metal-soporte y por tanto requiere una mayor temperatura para la reducción del níquel; el material NiMgO presenta un grado de interacción similar, debido a que el óxido de níquel y el de magnesio son isomorfos y cristalizan en la misma estructura, de forma que durante el proceso de calcinación el óxido de níquel se introduce en la estructura del óxido de magnesio generándose a sí una fuerte interacción NiO-MgO (referencia).

Por tanto es el material obtenido por descomposición térmica de un HDL el que alcanza una situación intermedia comparándolo con el material NiAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y NiMgO, puesto que posee una elevada área superficial y también una fuerte interacción níquel-soporte; mientras que el material NiAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub> presenta elevada área superficial pero no fuerte interacción níquel-soporte, y el material NiMgO presenta una fuerte interacción níquel-soporte pero no un área superficial elevada. Esta característica es la que hace que, después de la etapa de activación, el material obtenido por descomposición térmica de un HDL sea el que presente mejores características como vemos en la tabla 3.8.

Muestra	$d_{\text{NiO}}$ (nm)	área BET (m <sup>2</sup> /g <sub>cat</sub> )	T <sub>max red</sub> (K)
NiMgAl-HT	8	210	1109
Ni/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	9	320	633
Ni/MgO	40	120	1029
Ni/CeO <sub>2</sub>	51	180	656
Ni/TiO <sub>2</sub>	5	5	686

**Tabla 4.3.7.-** Caracterización de materiales convencionales preparados con área específica elevada, impregnados y calcinados.

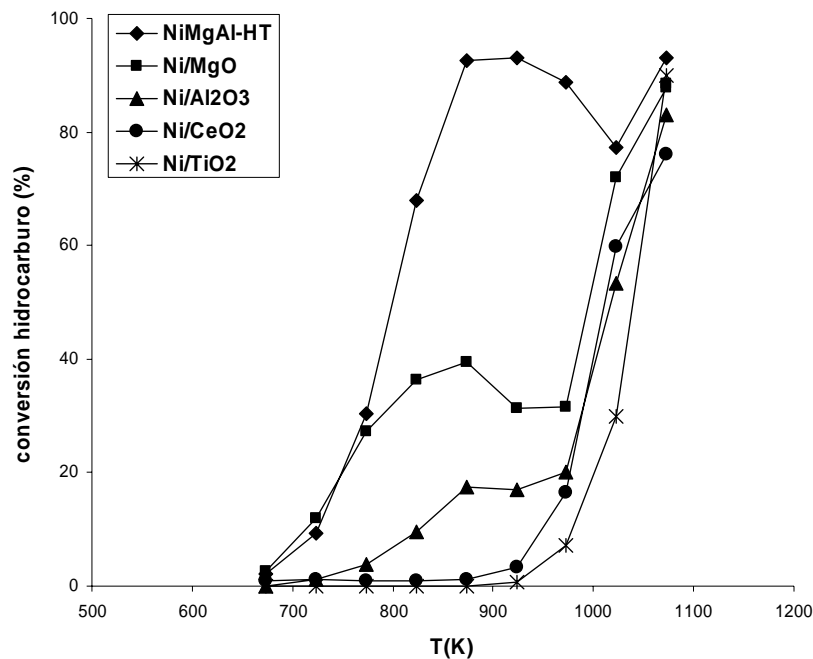
Muestra	$d_{Ni}$ (nm)	dispersión (%)	área activa ( $m^2_{Ni}/g_{cat}$ )
NiMgAl-HT	11	8,8	2,5
Ni/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	23	4,2	1,2
Ni/MgO	19	5,1	1,4
Ni/CeO <sub>2</sub>	90	1,1	0,3
Ni/TiO <sub>2</sub>	100	1,0	0,3

**Tabla 4.3.8.-** Caracterización de materiales convencionales preparados con área específica elevada, después de la etapa de reducción.

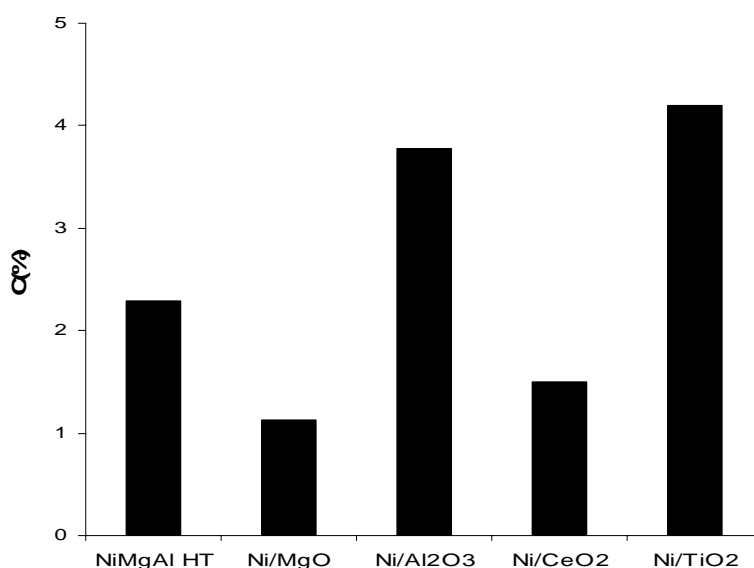
En la tabla 4.3.8 se muestran los resultados de caracterización correspondientes a las muestras estudiadas después del tratamiento de activación. Es el material obtenido a partir de la descomposición térmica de un HDL el que presenta mayor área activa de níquel metálico, mayor dispersión del níquel y partículas de níquel más pequeñas.

### Comportamiento catalítico

En las figuras 4.3.8 y 4.3.9 se muestran, respectivamente, la actividad catalítica que presentan los materiales estudiados en un rango de temperaturas y el contenido de carbono de las muestras usadas en reacción.



**Figura 4.3.8.-** Conversión de hidrocarburo en función de la temperatura. (Condiciones de operación igual fig. 4.3.2)



**Figura 4.3.9.-** Contenido en carbono después del ensayo catalítico a temperatura programada,  $t_R = 270$  min. (Condiciones de operación igual fig. 4.3.2)

En la figura 4.3.8 observamos que la actividad catalítica que presenta el material obtenido por descomposición térmica de HDL es superior a la que presentan los materiales convencionales en todo el rango de temperaturas. Por otro lado, los catalizadores en los que el níquel está soportado sobre MgO y CeO<sub>2</sub>, presentan menor contenido en carbono (figura 4.3.9), probablemente este hecho está asociado a que son soportes más básicos.

Muestra	área activa (m <sup>2</sup> <sub>Ni</sub> /g <sub>cat</sub> )	conversión HC X <sub>823K</sub>	actividad intrínseca (mol HC conv / m <sup>2</sup> <sub>Ni</sub> / h)
NiMgAl-HT	2,5	72	<b>5,0</b>
Ni/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1,2	10	1,4
Ni/MgO	1,4	36	4,3
Ni/CeO <sub>2</sub>	0,3	1	0,6
Ni/TiO <sub>2</sub>	0,3	0	0,0

**Tabla 4.3.9.-** Estimación de la actividad intrínseca del níquel (materiales convencionales preparados con elevada área superficial)

En la tabla 4.3.9 vemos la estimación de la actividad intrínseca del níquel para los materiales estudiados en este apartado, en ella vemos que para el material NiMgAl-HT es mucho mayor que para el níquel en las otras muestras.

### ***Conclusiones***

El material obtenido por descomposición térmica de HDL presenta mayor actividad que los materiales convencionales obtenidos con área específica elevada, pero los materiales catalizadores en los que el níquel está soportado sobre MgO y CeO<sub>2</sub>, presentan mayor resistencia a la deposición de carbono.

### **4.3.4.- Materiales de naturaleza zeolítica y otros aluminosilicatos mesoporosos**

#### ***Introducción***

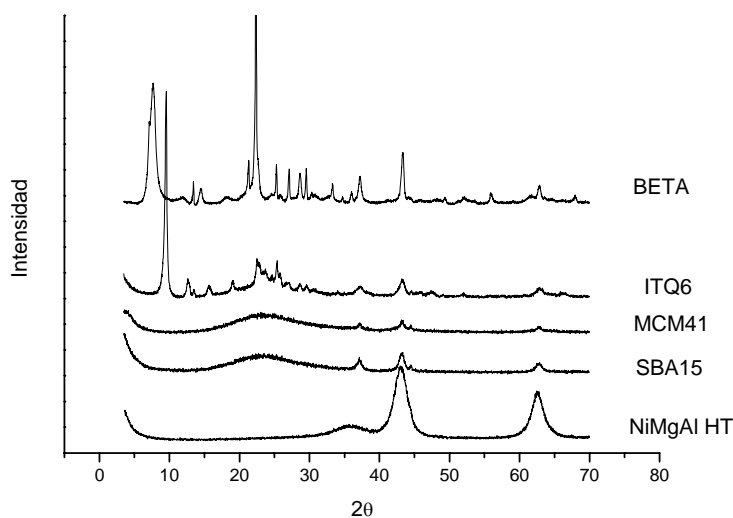
Con el fin de estudiar la posibilidad de emplear materiales de naturaleza zeolítica o algunos materiales mesoporosos en el proceso estudiado se han elegido algunas zeolitas y otros mesoporosos para comparar su actividad con la ofrecida por materiales obtenidos a partir de un precursor del tipo HDL.

Los materiales de naturaleza zeolítica se han elegido en base a criterios como poseer una elevada área superficial y poseer la menor acidez posible con lo cual se han utilizado zeolitas pura sílice. Como materiales zeolíticos se han estudiado la zeolita beta pura sílice y la zeolita deslaminada ITQ6 obtenida a partir de su forma pura sílice también. Como materiales mesoporosos se han estudiado MCM41 y SBA15. Estos materiales se impregnaron con un 5 % en peso de níquel, y se calcinaron posteriormente.

La actividad catalítica de estos materiales se comparó con la que ofrece un material obtenido por descomposición térmica de una HDL con un contenido final en el material calcinado, de níquel igual al impregnado en los materiales zeolíticos y mesoporosos.

### Caracterización de los materiales preparados

Los materiales estudiados en este apartado (muestras calcinadas, reducidas y usadas para medidas de actividad catalítica) se han caracterizados por varias técnicas para intentar correlacionar los resultados de actividad catalítica con sus características estructurales.



**Figura 4.3.10.-** DRX muestras impregnadas y calcinadas.

En la figura 4.3.10 podemos ver los diagramas de difracción de rayos X que presentan los materiales que estamos estudiando en este apartado, en esta figura observamos que el material obtenido a partir de un HDL presenta unas señales de difracción más anchas indicando que presenta un menor tamaño de partícula y por tanto mayor área específica, pero esta vez como podemos comprobar en la tabla 4.3.10 vemos que los materiales de naturaleza zeolítica y mesoporosos presenta mayor área específica que el material obtenido a partir de un HDL. En la tabla 4.3.10 vemos el tamaño de partícula de la fase óxido, el área superficial de los materiales y la temperatura a la cual aparece un máximo en las curvas de termorreducción programada que representa una medida indirecta del grado de interacción entre el metal y el soporte siendo el material obtenido a partir de la descomposición térmica de un HDL el que presenta un mayor grado de interacción metal-soporte y por tanto requiere una mayor temperatura para la reducción del níquel.

Muestra	$d_{NiO}$ (nm)	área BET ( $m^2/g_{cat}$ )	$T_{max\ red}$ (K)
NiMgAl-HT	8	243	1098
Ni/Beta	61	403	676
Ni/ITQ6	21	466	728
Ni/MCM41	30	499	685
Ni/SBA15	22	564	658

**Tabla 4.3.10.-** Caracterización de materiales de naturaleza zeolítica y otros materiales mesoporosos, impregnados y calcinados.

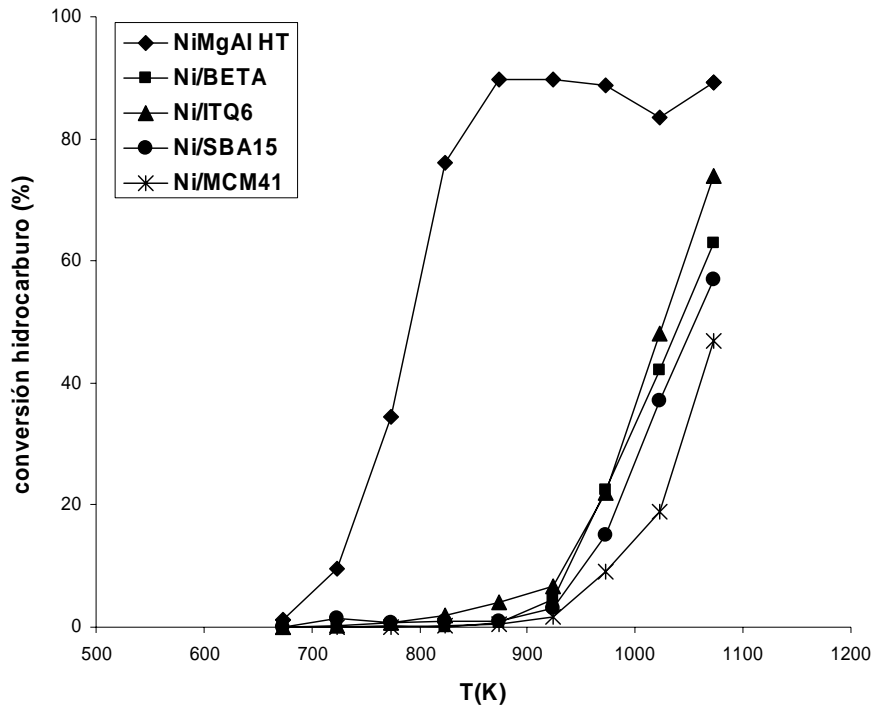
Muestra	$d_{Ni}$ (nm)	dispersión (%)	área activa ( $m^2_{Ni}/g_{cat}$ )
NiMgAl-HT	10	7,8	2,2
Ni/Beta	42	2,3	0,6
Ni/ITQ6	31	3,1	0,9
Ni/MCM41	22	4,4	1,2
Ni/SBA15	32	3,0	0,9

**Tabla 4.3.11.-** Caracterización de materiales de naturaleza zeolítica y otros materiales mesoporosos, después de la etapa de reducción.

En la tabla 4.3.11 se muestran los resultados de caracterización correspondientes a las muestras estudiadas después del tratamiento de activación. Es el material obtenido a partir de la descomposición térmica de un HDL el que presenta mayor área activa de níquel metálico, mayor dispersión del níquel y partículas de níquel más pequeñas.

### **Comportamiento catalítico**

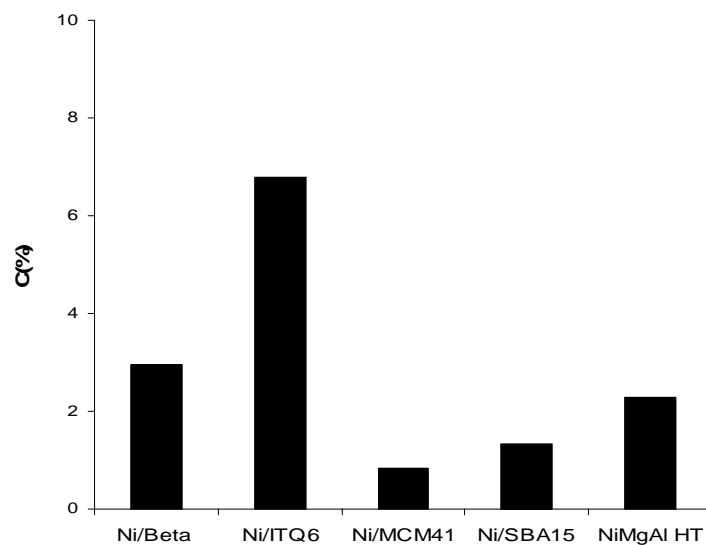
En las figuras 4.3.11 y 4.3.12 se muestran, respectivamente, la actividad catalítica que presentan los materiales estudiados en un rango de temperaturas y el contenido de carbono de las muestras usadas en reacción.



**Figura 4.3.11.-** Conversión de hidrocarburo en función de la temperatura. (Condiciones de operación igual fig. 4.3.2)

En la figura 4.3.11 observamos que la actividad catalítica que presenta el material obtenido por descomposición térmica de HDL es superior a la que presentan los materiales de naturaleza zeolítica o mesoporosos en todo el rango de temperaturas.

En la figura 4.3.12 se muestra el contenido en carbono que presentan las distintas muestras estudiadas en este apartado después del ensayo de actividad catalítica.





**Figura 4.3.12.-** Contenido en carbono después del ensayo catalítico a temperatura programada,  $t_R = 270$  min. (Condiciones de operación igual fig. 4.3.2)

En estas figuras observamos que la muestra obtenida a partir de un precursor del tipo HDL presenta menor contenido en carbono que los materiales de naturaleza zeolítica mientras que los materiales mesoporosos estudiados, presentan menor contenido en carbono que el material obtenido a partir de un precursor del tipo HDL.

Muestra	área activa ( $m^2_{Ni/g_{cat}}$ )	conversión HC $X_{923K}$	actividad intrínseca (mol HC conv / $m^2_{Ni} / h$ )
NiMgAl-HT	2,2	90	7,1
Ni/Beta	0,6	5	1,2
Ni/ITQ6	0,9	7	1,3
Ni/MCM41	1,2	2	0,2
Ni/SBA15	0,9	3	0,6

**Tabla 4.3.12.-** Estimación de la actividad intrínseca del níquel (materiales de naturaleza zeolítica y otros materiales mesoporosos).

En la tabla 4.3.12 observamos la actividad intrínseca del níquel en los materiales estudiados en este apartado. En ella podemos ver que para el material obtenido por descomposición térmica de un HDL es mucho mayor que para los materiales de naturaleza zeolítica y otros materiales mesoporosos.

### Conclusiones

El material obtenido a partir de un precursor del tipo HDL presenta mayor actividad catalítica que los materiales de naturaleza zeolítica o mesoporosos en todo el rango de temperaturas. Por otro lado, este material, presenta menor contenido en carbono que los materiales de naturaleza zeolítica, mientras que los materiales mesoporosos presentan menor contenido en carbono que los materiales mesoporosos.

### 4.3.5.- Discusión de los resultados

En este apartado hemos estudiado el comportamiento catalítico que presentan distintos tipos de materiales con el que presentan los materiales obtenidos a partir de la

descomposición térmica de HDL's en el proceso de reformado catalítico de hidrocarburos con vapor de agua. Concretamente hemos estudiado un material comercial usado en el proceso estudiado (R677H), materiales preparados por la impregnación de níquel, primero sobre una serie de óxidos convencionales ( $ZrO_2$ ,  $CeO_2$ ,  $TiO_2$ ,  $CaO$ ,  $SiO_2$  Y  $KF/Al_2O_3$ ), también sobre materiales de naturaleza zeolítica (Beta e ITQ6) y mesoporosos (SBA15 y MCM41), y por último, sobre óxidos preparados por métodos para obtener materiales de área específica elevada descritos en la bibliografía. Hemos comparado el comportamiento que presenta estos materiales con el que presentan los materiales obtenidos a partir de la descomposición térmica de HDL's.

De este estudio hemos llegado a la conclusión de que los materiales obtenidos por descomposición térmica de HDL presentan mayor actividad catalítica en el proceso estudiado, en las condiciones de operación a las que normalmente se lleva a cabo este proceso, que el resto de materiales estudiados. Este hecho está asociado a que los materiales obtenidos por descomposición térmica de HDL están caracterizados por una fuerte interacción metal-soporte lo que da lugar, después del correspondiente tratamiento de activación, a la presencia de cristales metálicos de tamaño muy pequeño altamente dispersos en el seno de una matriz de elevada área específica.

## 4.4.- Influencia de las variables de síntesis

En el apartado 4.3 hemos visto que los materiales obtenidos por descomposición de hidróxidos dobles laminares están caracterizados por una fuerte interacción metal-soporte lo que da lugar, después del correspondiente tratamiento de activación, a la presencia de cristales metálicos de tamaño muy pequeño altamente dispersos en el seno de una matriz de elevada área específica. Estos materiales tienen un mejor comportamiento catalítico en el proceso de reformado catalítico de hidrocarburos con vapor de agua que otro tipo de materiales estudiados como hemos visto en dicho apartado.

Las características del catalizador vienen determinadas por sus propiedades físico-químicas, estructurales y texturales como son: el área activa, el tamaño de partícula del metal, la dispersión y reducibilidad del mismo, etc. Estas propiedades dependen del grado de interacción entre el metal y el soporte y se pueden establecer en las distintas etapas de la síntesis del catalizador, en función de la composición del material precursor, del método de preparación y de los tratamientos térmicos (calcinación, reducción) a los que es sometido el catalizador [ref].

La estructura y reactividad de los óxidos mixtos obtenidos por descomposición térmica de HDL está fuertemente influenciada por el método de preparación (precipitación, impregnación, intercambio iónico, sol-gel, hidrotermal, etc.) y las variables de síntesis (composición, naturaleza y cantidad de cada uno de los constituyentes, temperatura de la síntesis, velocidad de agitación, envejecimiento, secado, calcinación, reducción, etc.)

Los óxidos mixtos obtenidos por la descomposición térmica de HDL [ref] ofrecen la oportunidad de controlar la naturaleza de los centros activos y de su entrono, así como la textura y estabilidad del catalizador. Se pueden preparar con multitud de cationes en su estructura obteniendo materiales multifuncionales. Los HDL que contienen metales nobles o de transición, después del apropiado tratamiento de activación, dan lugar a un catalizador del tipo metal soportado; la interacción metal-

soporte permite controlar el tamaño de las partículas metálicas y su estabilidad. Los óxidos mixtos derivados de HDL presentan mayor actividad, estabilidad y resistencia a la formación de carbono que los catalizadores comerciales [ref].

El objetivo de este apartado es el estudio de la influencia de las distintas variables de síntesis sobre las propiedades estructurales y las características catalíticas que presenta el material en el proceso de reformado de hidrocarburos con vapor de agua. Para ello hemos seguido el procedimiento descrito en el apartado correspondiente del procedimiento experimental.

En los subapartados 4.4.1 a 4.4.5 se han estudiado los parámetros de síntesis siguientes:

- contenido del níquel: 5-60 en peso %
- relación aluminio/magnesio:  $Al/(Al+Mg) = 0-1$
- temperatura de calcinación: 723-1173 K
- temperatura de reducción: 873-1073 K
- método de la incorporación del níquel: coprecipitación con magnesio y aluminio o impregnación del correspondiente soporte de aluminio y magnesio.

Para estudiar el efecto de estos parámetros de síntesis sobre las características catalíticas que ofrecen estos materiales, se han preparado varias series de muestras, como veremos a continuación.

Como catalizador base, nombrado 15-HT, hemos considerado el que se sintetizó con los parámetros siguientes:

- contenido de níquel: 15 en peso %
- relación aluminio/magnesio:  $Al/(Al+Mg) = 0.25$
- temperatura de la calcinación:  $T_c = 923$  K
- temperatura de la reducción:  $T_r = 973$  K
- método de incorporación del níquel: coprecipitación con magnesio y aluminio.

En los subapartados 4.4.6 a 4.4.8 se han estudiado otras variables de síntesis, otros métodos de síntesis y la posibilidad de exfoliación de un material HDL, respectivamente.

Los materiales obtenidos (muestras calcinadas, reducidas y usadas en ensayos de actividad catalítica) se han caracterizado por varias técnicas para correlacionar los resultados de actividad catalítica con sus características estructurales.

#### **4.4.1.- Contenido de níquel**

##### ***Preparación de los materiales***

Para determinar efecto del contenido de níquel sobre la actividad catalítica varios catalizadores se han preparado con los mismos parámetros que el catalizador base, pero variando el contenido de níquel del catalizador entre 5 y 60 % en peso. Estos catalizadores se han nombrado X-HT, donde X indica el contenido nominal de níquel (porcentaje en peso).

##### ***Caracterización de los materiales preparados***

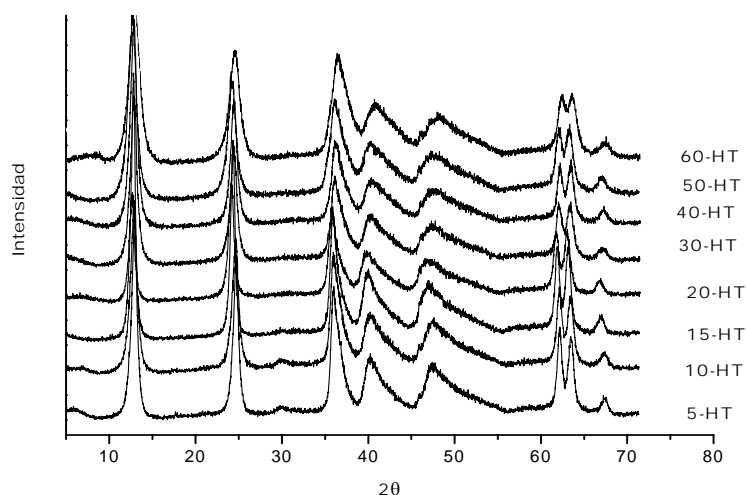
Las muestras preparadas para estudiar el efecto del contenido de níquel se han caracterizado antes y después del proceso de calcinación. En la tabla 4.4.1 aparecen los resultados de caracterización correspondientes al contenido de metal (porcentaje en peso) obtenido por espectroscopia de absorción atómica. En la figura 4.4.1.a vemos los diagramas de difracción de rayos X correspondientes a las muestras antes de la etapa de calcinación, en ella vemos que todos los materiales preparados presentan las señales de difracción correspondientes a la estructura de HDL. En la figura 4.4.1.b podemos observar el diagrama de difracción de rayos X que presentan las muestras calcinadas, en estos diagramas observamos una fase que corresponde a un óxido mixto de los elementos que componen el material. La figura 4.4.2 muestra las curvas de reducción a temperatura programada que presentan los óxidos mixtos formados después de la etapa de calcinación; durante la reducción el metal que se reduce es el níquel y la temperatura a la cual aparece un máximo en la curva de termorreducción programada ( $T_{\max \text{ red}}$ ) es

una medida de la interacción del níquel con el resto de elementos que constituyen el soporte. Cuando el contenido de níquel disminuye vemos que  $T_{\max \text{ red}}$  es mayor y, por tanto, la interacción níquel-soporte es más fuerte. El que el óxido de níquel sea menos reducible cuando el contenido de níquel disminuye, está relacionado de forma cualitativa con la dispersión del níquel, puesto que las partículas más dispersas muestran una interacción más fuerte con el soporte y son, generalmente, menos reducibles. Cuando el contenido de níquel aumenta la tendencia es al contrario.

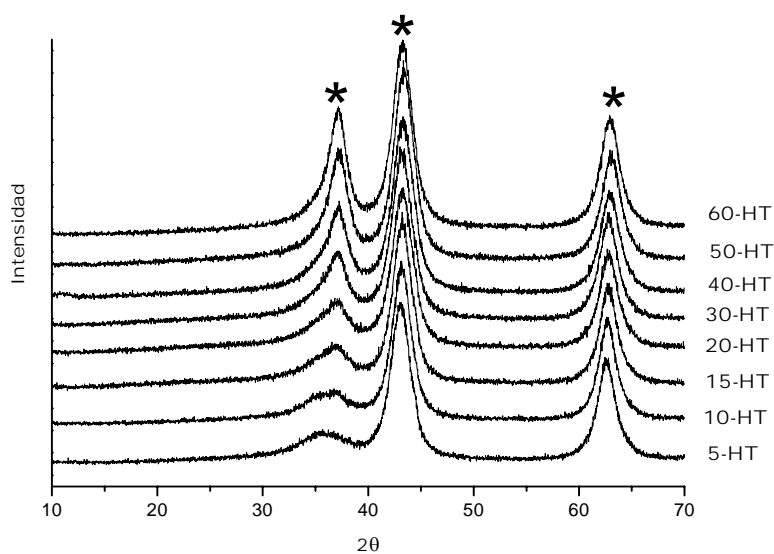
Muestra	porcentaje en peso (%)				área BET ( $\text{m}^2/\text{g}_{\text{cat}}$ )	$T_{\max \text{ red}}$ (K)	relación molar	
	Ni	Mg	Al	O			Al/(Al+Mg+Ni)	Al/(Al+Mg)
5-HT	5,1	37,5	14,6	42,7	244	1139	0,25	0,26
10-HT	10,2	35,4	14,6	39,8	242	1110	0,25	0,27
15-HT	14,9	32,4	14,2	38,4	234	1093	0,25	0,28
20-HT	21,0	29,7	14,2	35,1	224	1060	0,25	0,30
30-HT	29,7	21,9	12,6	35,8	225	1026	0,25	0,34
40-HT	31,2	12,6	9,4	46,8	202	996	0,25	0,40
50-HT	50,3	9,2	11,1	29,4	201	970	0,25	0,52
60-HT	61,0	2,6	10,3	26,1	196	920	0,25	0,78

**Tabla 4.4.1.-** Caracterización correspondiente a las muestras preparadas para el estudio de la influencia del contenido de níquel.

En la tabla 4.4.1 podemos ver cómo la temperatura de reducción del níquel (temperatura a la cual aparece un, máximo en las curvas de termorreducción programada) disminuye a medida que el contenido de níquel aumenta. En la misma tabla podemos ver que el área superficial específica disminuye a medida que el contenido de níquel aumenta. Las temperaturas elevadas de reducción mostradas en las curvas de TPR indican que existe una interacción fuerte metal-soporte debido a la formación de una disolución sólida completa después del tratamiento de calcinación [33-35].



**Figura 4.4.1.a.** - Diagramas de difracción de rayos X correspondientes a las muestras preparadas para el estudio de la influencia del contenido de níquel, antes de la etapa de calcinación.

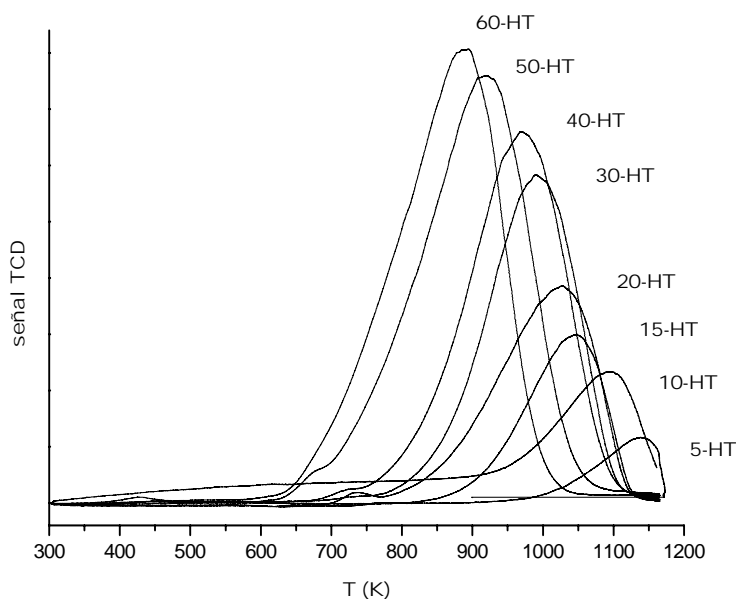


**Figura 4.4.1.b.** - Diagramas de difracción de rayos X correspondientes a las muestras preparadas para el estudio de la influencia del contenido de níquel, después de la etapa de calcinación (\* fase óxido mixto).

Se ha determinado la presencia de  $\text{Ni}^{2+}$  en simetría octaédrica como consecuencia de la interacción fuerte de las especies de níquel con el soporte [33]. Las temperaturas elevadas de reducción y las dispersiones elevadas encontradas en los catalizadores con alto contenido de magnesio y bajo contenido de níquel, se atribuyen a la sustitución de especies  $\text{Ni}^{2+}$  por  $\text{Mg}^{2+}$  en la red cristalina lo que conduce a la

formación de una disolución sólida NiO-MgO después del tratamiento de calcinación. Cuanto mayor es el grado de sustitución de  $\text{Ni}^{2+}$  por  $\text{Mg}^{2+}$ , más estabilizados están los iones de  $\text{Ni}^{2+}$  contra la reducción y la sinterización debido a la matriz del tipo MgO- $\text{Al}_2\text{O}_3$ , siendo necesarias temperaturas más altas de reducción y dando como resultado una dispersión mayor de las partículas de níquel formadas [35].

Esta serie de catalizadores también se ha caracterizado después del tratamiento de reducción. En la figura 4.4.3 podemos ver los diagramas de difracción de rayos X que corresponden a las muestras reducidas en los cuales podemos ver una señal de difracción correspondiente al níquel metálico para las muestras con un contenido de níquel de 10 % en peso o mayor. Comparando esta figura con la figura 4.4.1.b podemos ver cómo la señal de difracción correspondiente a la fase óxido ( $2\theta = 37, 43$  y  $62^\circ$ ) disminuye y la señal correspondiente al níquel metálico ( $2\theta = 51^\circ$ ) aumenta, a medida que el contenido de níquel aumenta.

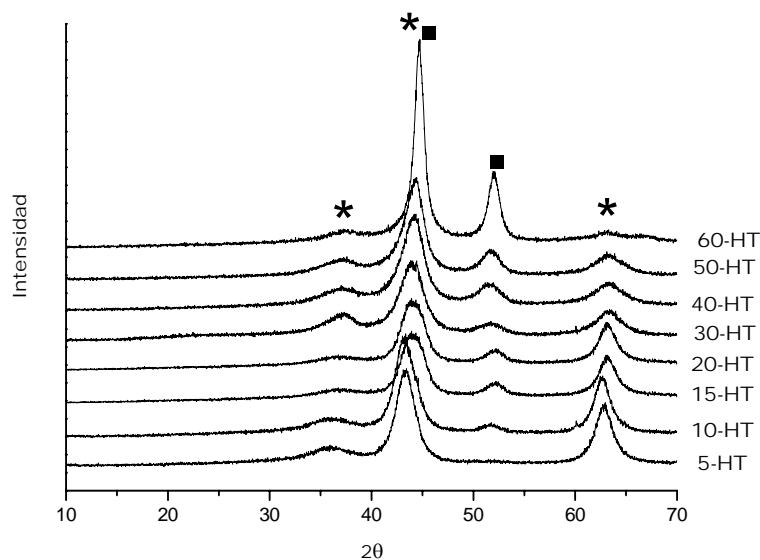


**Figura 4.4.2.-** Curvas de termorreducción programada para las muestras preparadas para el estudio de la influencia del contenido de níquel.

En la tabla 4.4.2 hemos recopilado los datos estimados para las muestras reducidas. En esta tabla observamos que el tamaño de partícula de níquel ( $d_{\text{Ni}}$ ) es prácticamente constante hasta contenidos de níquel de 30 % en peso y después aumenta



con el contenido de níquel, en el mismo sentido en el cual la dispersión de níquel disminuye, puesto que es una función inversamente proporcional del tamaño de partícula de níquel. En la misma tabla podemos ver el grado de la reducción alcanzado después de la etapa de la activación, aumentando el grado de reducción con el contenido de níquel, como es lógico puesto que la temperatura de reducción es menor cuando aumenta el contenido de níquel. Finalmente, podemos observar cómo el área activa de níquel aumenta con el contenido de níquel. Para las muestras con bajo contenido de níquel el área activa es demasiado pequeña debido al menor grado de reducción alcanzado después de etapa de activación.



**Figura 4.4.3.-** Diagramas de difracción de rayos X correspondientes a las muestras preparadas para el estudio de la influencia del contenido de níquel después de la etapa de reducción (\* fase óxido mixto, ■ fase níquel metálico).

Muestra	$d_{Ni}$ (nm)	dispersión (%)	grado de reducción (%)	área activa ( $m^2_{Ni}/g_{cat}$ )
5-HT	10	9,8	45	1,3
10-HT	10	9,4	50	2,7
15-HT	10	9,3	60	4,9
20-HT	11	9,2	68	7,3
30-HT	11	9,2	80	12,7
40-HT	11	8,6	92	18,3
50-HT	12	8,0	95	22,1
60-HT	14	6,9	97	23,4

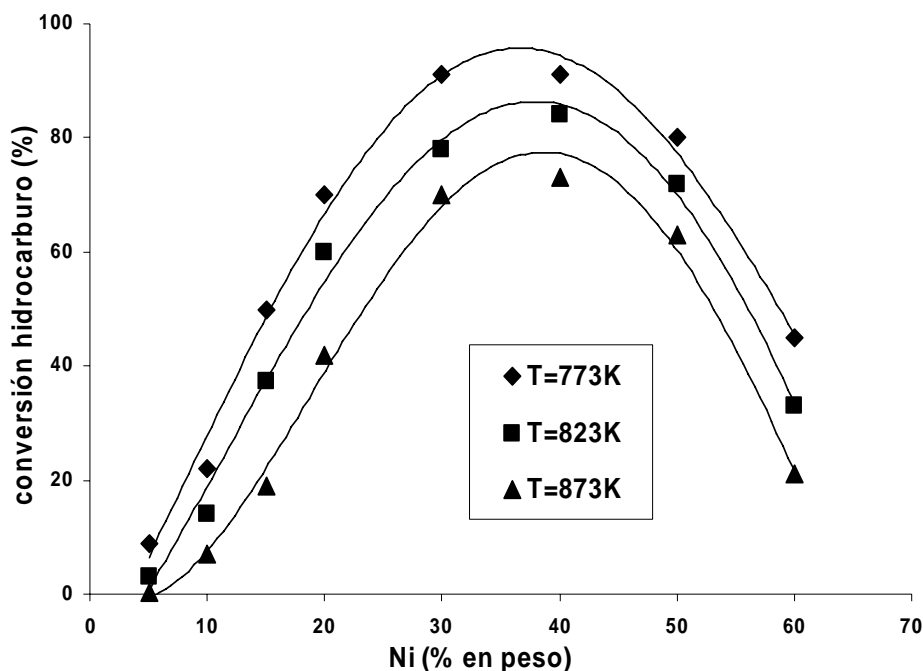
**Tabla 4.4.2.-** Caracterización correspondiente a las muestras preparadas para el estudio de la influencia del contenido de níquel después de la etapa de reducción.

Un contenido bajo de níquel produce una dispersión mejor del metal y un área superficial del material (área BET) más elevada, lo que conduce a una capacidad mayor para la adsorción del agua [42-43].

Queremos destacar que las medidas estimadas no se van a utilizar para llegar a una conclusión detallada, sino que muestran la tendencia al comparara varios materiales tratados sistemáticamente.

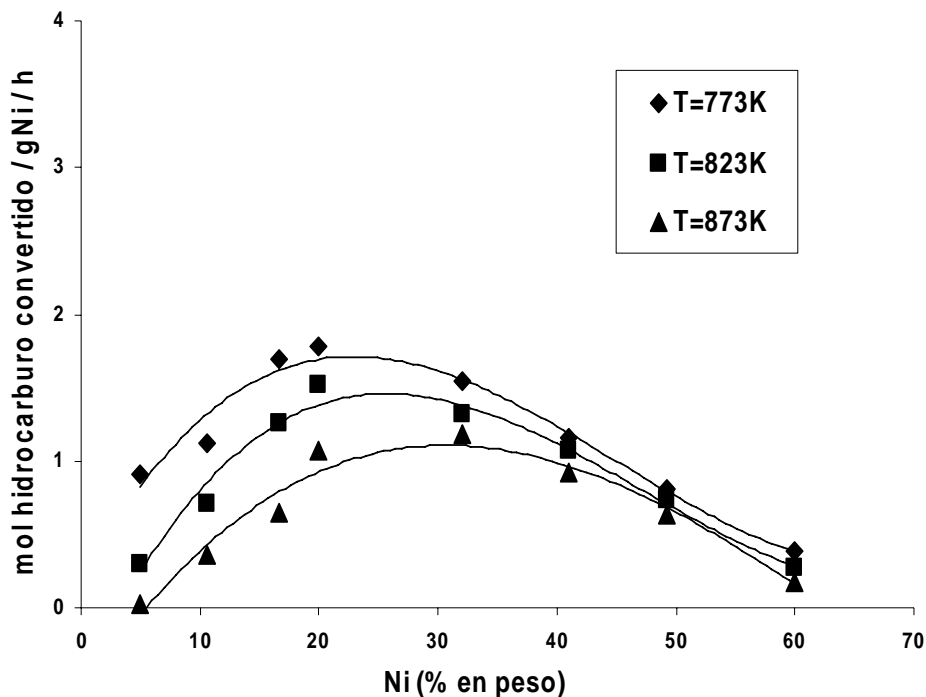
### ***Comportamiento catalítico***

En la figura 4.4.4 podemos ver el efecto del contenido de níquel sobre la actividad catalítica para varias temperaturas de reacción. Podemos observar cómo la actividad aumenta a medida que el contenido de níquel aumenta hasta un contenido de níquel del 35% en peso aproximadamente, a partir del cual la actividad disminuye a medida que éste aumenta. En la misma figura podemos ver cómo la actividad catalítica aumenta con la temperatura para un mismo contenido de níquel.

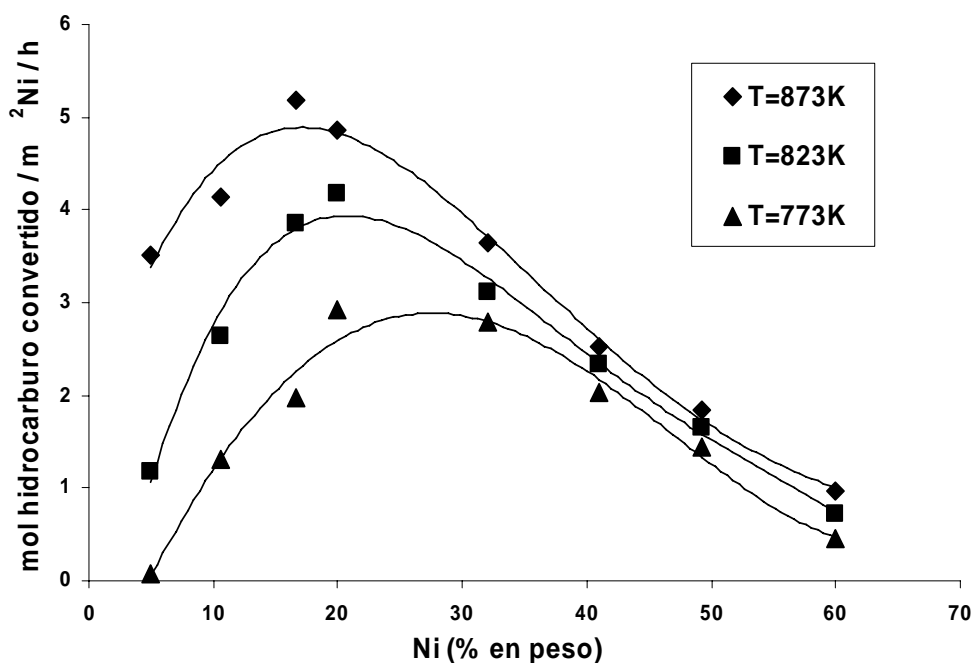


**Figura 4.4.4.-** Influencia del contenido en níquel sobre la actividad catalítica. Condiciones de operación:  $P = 1 \text{ atm.}$ ,  $T = 823 \text{ K}$ ,  $S/C = 3 \text{ mol H}_2\text{O} / \text{mol C}$ , nafta/agua/ $\text{H}_2/\text{N}_2 = 4/82/10/2$ ,  $W = 0.12 \text{ g}$  de catalizador,  $W/F = 2 \text{ g h} / \text{mol HC}$ ,  $G_{\text{total}}\text{HSV} = 304000 \text{ h}^{-1}$ ,  $\text{GHSV} = 265000 \text{ h}^{-1}$ ,  $\text{LHSV} = 72 \text{ h}^{-1}$ .

Expresando la actividad por gramo de níquel y por hora, o la actividad por  $\text{m}^2$  de níquel y por hora, figuras 4.4.5 y 4.4.6 respectivamente, podemos observar que el máximo de actividad aparece para un contenido de níquel menor, entre 15 y 20% en peso. En la figura 4.4.6 podemos observar cómo el contenido óptimo de níquel se traslada hacia contenidos más bajos cuando la temperatura de reacción aumenta. Los datos de actividad intrínseca para las muestras con distinto contenido en níquel se muestran en la tabla 4.4.3, estimados a partir de la conversión a 823 K. En esta tabla vemos que la muestra con el 20% de níquel es la que presenta una conversión por  $\text{m}^2$  de níquel y por hora mayor.



**Figura 4.4.5.-** Velocidad intrínseca de conversión por gramo de níquel de las muestras con distinto contenido de níquel. (Condiciones de operación igual a las de la figura 4.4.4)



**Figura 4.4.6.-** Velocidad intrínseca de conversión por m<sup>2</sup> de níquel de las muestras con distinto contenido de níquel. (Condiciones de operación igual a las de la figura 4.4.4)

En los catalizadores con alto contenido de níquel, el níquel se encuentra menos disperso y presenta mayor tamaño de partícula. La disminución de la actividad, para

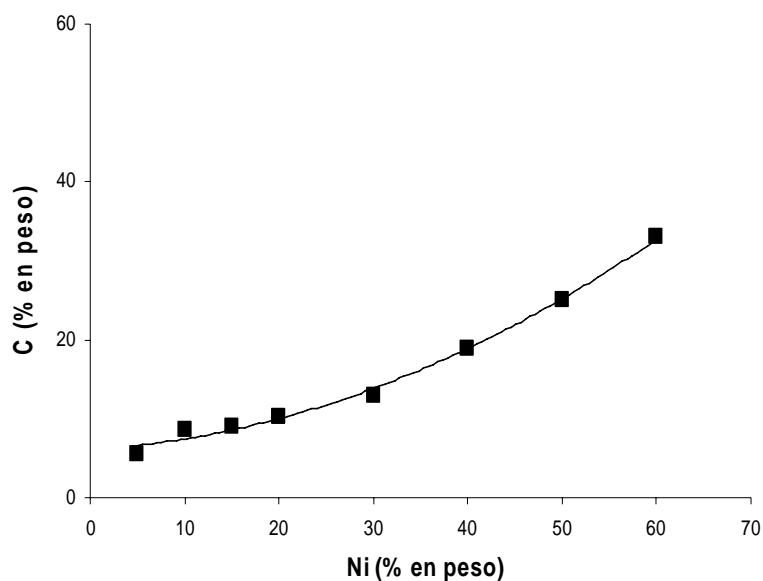
contenidos de níquel elevados, podría atribuirse a que en estos catalizadores, en los que el níquel está menos disperso, la combinación de las distintas propiedades texturales (dispersión, forma y tamaño de los cristales y proporción de los distintos planos metálicos superficiales) estuviese favoreciendo la reacción de escisión de los enlaces C-C (reacción 1.10.5) con respecto a la recombinación de las especies  $C_1$  con las especies oxígeno procedentes de la disociación del agua (reacción 1.10.8). En esta situación, la concentración de especies  $C_1$  adsorbidas sobre los centros activos aumentaría con el tiempo, pudiendo comenzar el proceso de nucleación del coque o formarse precursores del coque.

Muestra	área activa ( $m^2_{Ni}/g_{cat}$ )	conversión HC $X_{823K}$	actividad intrínseca (mol HC conv / $m^2_{Ni}$ / h)
5-HT	1,3	3	1,2
10-HT	2,7	14	2,6
15-HT	4,9	37	3,8
20-HT	7,3	60	4,1
30-HT	12,7	78	3,1
40-HT	18,3	84	2,3
50-HT	22,1	72	1,6
60-HT	23,4	33	0,7

Tabla 4.4.3.- Actividad intrínseca de las muestras con distinto contenido en níquel.

Al aumentar el contenido de níquel disminuye el área BET, y por tanto el número de centros sobre los que se adsorbe y disocia el agua. Además al aumentar el contenido de níquel y a su vez el tamaño de las partículas de níquel, disminuye la interfase metal-soporte. Esto hace que la reacción 1.10.5, que tiene lugar sobre las partículas metálicas esté favorecida con respecto a la reacción 1.10.8, que tiene lugar en la interfase metal-soporte.

En la figura 4.4.7 podemos ver el efecto del contenido de níquel sobre la resistencia a la formación de carbón que presentan los distintos materiales. Esta figura muestra el contenido de carbón que presentan las distintas muestras después de 8 horas de reacción, en función del contenido de níquel. El contenido de carbón depositado durante la reacción es menor para las muestras con un contenido más bajo de níquel. Esto puede ser debido al tamaño de partícula de níquel más pequeño y a la dispersión mayor del metal que presentan estos catalizadores.



**Figura 4.4.7.-** Influencia del contenido en níquel sobre la resistencia del material a la formación de coque.

En los catalizadores con contenido bajo de níquel, la interacción con el soporte es mayor que la que presentan los catalizadores con un contenido más alto de níquel, y después de etapa de la activación, se obtienen partículas más pequeñas del níquel y mayor dispersión. Estas características podrían ser las preferidas para hacer que todas las especies  $C_1$  formadas por la escisión de enlaces C-C (reacción 1.10.5) puedan reaccionar rápidamente con las especies oxígeno procedentes de la disociación del agua, es decir, puedan ser gasificadas rápidamente (reacción 1.10.8). Un tamaño de partícula pequeño y una dispersión elevada del metal causan una disminución de la velocidad de formación de carbono, puesto que aumenta el período de inducción para la nucleación de las fibras de carbón [12]. En esta referencia también se indica que cuanto menor es el tamaño de partícula de níquel, menor es la concentración de vapor de agua requerida a su alrededor para asegurar la gasificación completa de las especies  $C_1$  adsorbidas. El funcionamiento del catalizador está relacionado fuertemente con el tamaño de partícula de níquel. Cuanto más pequeño es el tamaño de partícula de Ni, se suprime en mayor grado la disociación de las especies  $CH_x$ . Así la resistencia a la deposición del carbón aumenta. Los cristales grandes de níquel generan una excesiva adsorción-disociativa del hidrocarburo sobre estas partículas de níquel lo que acelera la velocidad de deposición de carbón, conduciendo a la desactivación severa del catalizador [46, 47].

Además, la resistencia a la formación de carbón que muestran esos catalizadores con menor contenido de níquel también podría ser debida al mayor contenido de magnesio (véase la tabla 4.4.1), que es un promotor usado en catalizadores comerciales para reducir la formación del coque puesto que aumenta la capacidad de la adsorción del vapor [14]. Por este motivo también se ha estudiado esta variable, contenido de magnesio.

En vista de estos resultados se podrían pensar dos opciones: los catalizadores con bajo contenido de níquel se podían promover con distintos elementos para mejorar su actividad; y a su vez, los catalizadores con alto contenido de níquel se podían promover para mejorar su resistencia a la deposición de carbón.

#### **4.4.2.- Relación aluminio/magnesio**

##### *Preparación de los materiales*

Para determinar efecto de la relación aluminio/magnesio sobre la actividad catalítica, varios catalizadores se han preparado con distinto contenido de níquel y variando la relación Al/(Al+Mg) entre 0 - 1 para cada contenido de níquel estudiado. Estos catalizadores se han nombrado X-HT-Y, donde X indica el contenido nominal de níquel (porcentaje en peso) e Y indica la relación Al/(Al+Mg).

Muestra	porcentaje en peso (%)				relación molar	
	Ni	Mg	Al	O	Al/(Al+Mg+Ni)	Al/(Al+Mg)
5-HT-0,0	5,1	50,8	0,0	44,1	0,00	0,00
5-HT-0,2	5,2	41,5	11,3	42,0	0,19	0,20
5-HT-0,4	4,9	29,5	21,3	44,3	0,38	0,40
5-HT-0,6	5,0	19,7	33,2	42,1	0,58	0,60
5-HT-0,8	5,2	10,2	42,9	41,7	0,76	0,80
5-HT-1,0	4,9	0,0	53,9	41,2	0,96	1,00
15-HT-0,0	15,2	51,0	0,0	33,8	0,00	0,00
15-HT-0,2	14,7	36,1	10,1	39,1	0,18	0,20
15-HT-0,4	15,0	27,5	20,1	37,5	0,35	0,40
15-HT-0,6	14,8	16,5	27,1	41,5	0,52	0,60
15-HT-0,8	15,3	8,3	37,2	39,2	0,70	0,80
15-HT-1,0	15,1	0,0	42,5	42,4	0,86	1,00
30-HT-0,0	30,1	37,4	0,0	32,5	0,00	0,00
30-HT-0,2	30,2	28,4	8,0	33,4	0,15	0,20
30-HT-0,4	29,7	20,1	14,6	35,6	0,29	0,40
30-HT-0,6	29,9	12,8	21,0	36,2	0,43	0,60
30-HT-0,8	30,3	6,3	28,3	35,1	0,58	0,80
30-HT-1,0	29,7	0,0	31,8	38,5	0,70	1,00
40-HT-0,0	40,3	29,7	0,0	30,0	0,00	0,00
40-HT-0,2	40,0	22,4	6,4	31,1	0,13	0,20
40-HT-0,4	39,6	16,0	11,9	32,5	0,25	0,40
40-HT-0,6	39,3	10,0	16,6	34,0	0,36	0,60
40-HT-0,8	40,4	5,0	22,2	32,4	0,48	0,80
40-HT-1,0	39,7	0,0	26,2	34,1	0,59	1,00

Tabla 4.4.4.- Composición de las muestras preparadas para estudiar la relación aluminio/magnesio.

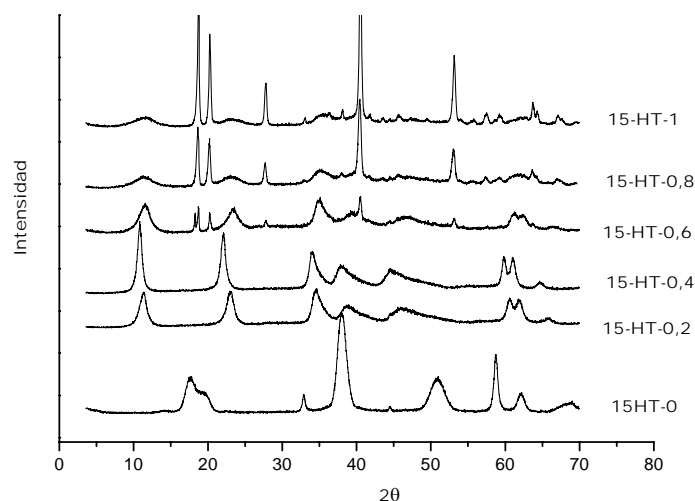
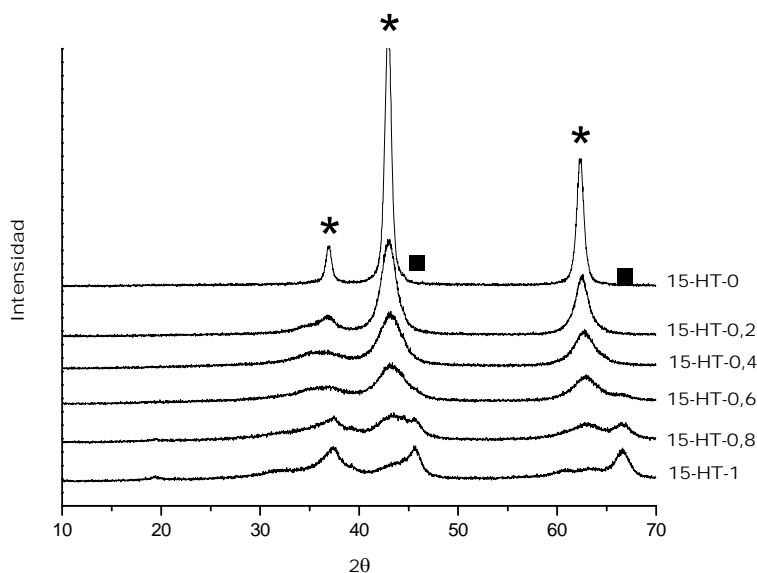


Figura 4.4.8.a.- Diagramas de difracción de rayos X correspondientes a las muestras de la serie 15-HT-Y antes de la etapa de calcinación, preparadas para estudiar la influencia de la relación aluminio/magnesio.



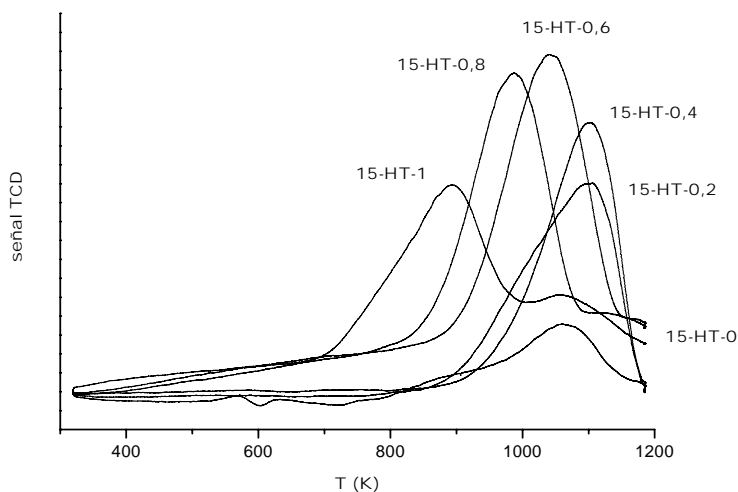
### Caracterización de los materiales preparados

En la tabla 4.4.4 podemos ver la composición (porcentaje en peso) de las muestras preparadas para estudiar el efecto de la relación aluminio/magnesio para distinto contenido de níquel. En las figuras 4.4.8-4.4.11 aparecen los resultados de caracterización correspondientes a las muestras calcinadas preparadas con distinta relación aluminio/magnesio. En el diagrama de difracción de rayos X correspondiente a los materiales de la serie 15-HT-Y antes de calcinar (figura 4.4.8.a), vemos que solamente las muestras con relación Al/(Al+Mg) entre 0.2 y 0.4 mostraron las señales de difracción típicas correspondientes a la estructura de HDL, para otras relaciones Al/(Al+Mg) se observó una mezcla de fases. Las otras series presentan un diagrama de difracción de rayos X similar. La figura 4.4.8.b muestra el diagrama de difracción de rayos X de las muestras calcinadas correspondientes a la serie 15-HT-Y, en esta figura observamos cómo la anchura de la señal de difracción disminuye a medida que el contenido de magnesio aumenta, indicando que el tamaño de partícula es mayor y el área específica es menor cuanto mayor es el contenido de magnesio.



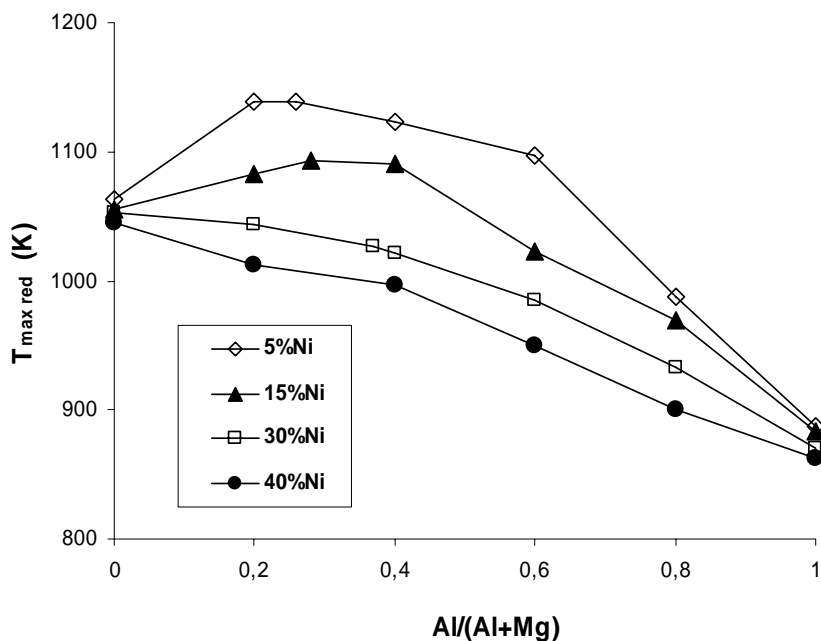
**Figura 4.4.8.b.-** Diagramas de difracción de rayos X correspondientes a las muestras de la serie 15-HT-Y después de la etapa de calcinación, preparadas para estudiar la influencia de la relación aluminio/magnesio.

La figura 4.4.9 muestra las curvas de TPR para las muestras calcinadas correspondientes a la misma serie 15-HT-Y. A partir de la interacción metal-soporte indicada por la temperatura de reducción, mostrada en las curvas de TPR, podemos concluir que la estabilidad térmica de los materiales Ni-Mg-Al aumenta al disminuir la relación Al/(Al+Mg) [34].



**Figura 4.4.9.-** Curvas de termorreducción programada para la serie 15-HT-Y, de muestras preparadas para estudiar la influencia de la relación aluminio/magnesio.

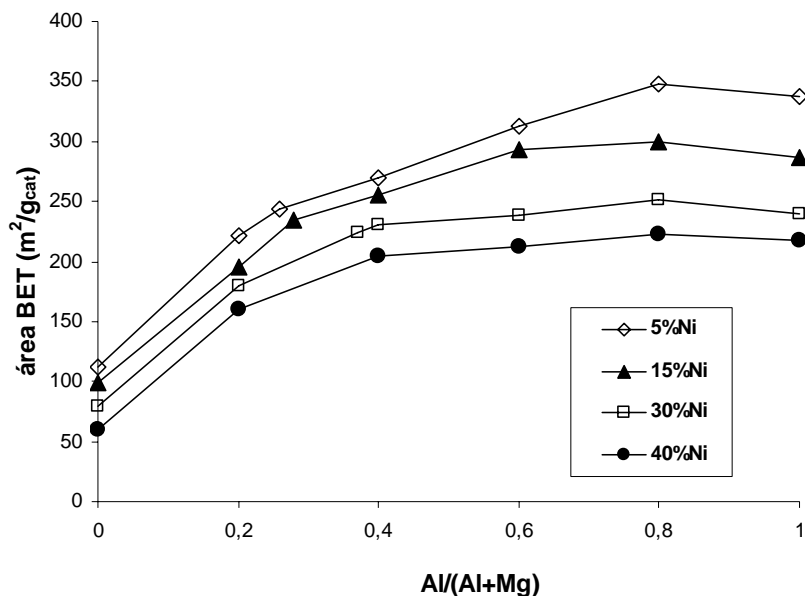
En la figura 4.4.10 podemos ver, para contenidos de níquel entre 5 y 15% en peso, cómo la temperatura de reducción del níquel aumenta con el contenido de magnesio hasta un valor determinado, mostrando un máximo para una relación Al/(Al+Mg) entre 0.2 - 0.4 y luego disminuye; para las muestras con contenidos de níquel entre 30 y 40% en peso, la temperatura de reducción del níquel aumenta con el contenido de magnesio, indicando una interacción más fuerte con el soporte cuanto mayor es el contenido de magnesio.



**Figura 4.4.10.-** Temperatura a la cual aparece un máximo en las curvas de termorreducción programada para las muestras preparadas para estudiar la influencia de la relación aluminio/magnesio.

En la misma figura podemos ver, para una relación Al/(Al+Mg) fija, que la temperatura de reducción del níquel disminuye con el contenido de metal. Se puede apreciar en esta figura que para las muestras con solamente níquel-magnesio y solamente níquel-aluminio la variación de la temperatura de reducción con el contenido de níquel es menos importante que para el resto de las muestras que contienen los tres elementos. La figura 4.4.11 muestra cómo el área superficial específica aumenta con el contenido de aluminio, mostrando un máximo para la relación Al/(Al+Mg) 0.8, para un contenido fijo del níquel; y para una relación Al/(Al+Mg) fija, el área BET disminuye cuando el contenido de níquel aumenta.

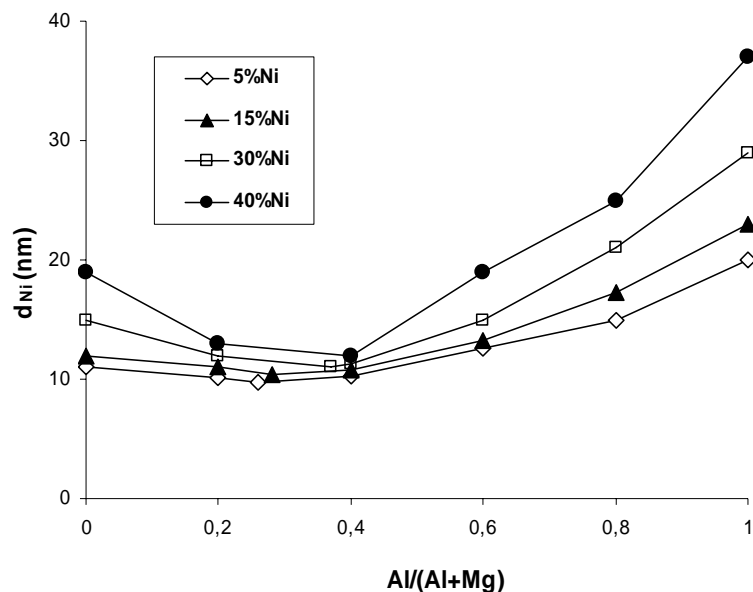
Los resultados de caracterización correspondientes a las muestras reducidas se presentan en las figuras 4.4.12-4.4.15.



**Figura 4.4.11.-** Área específica de las muestras preparadas para el estudio de la influencia de la relación aluminio/magnesio.

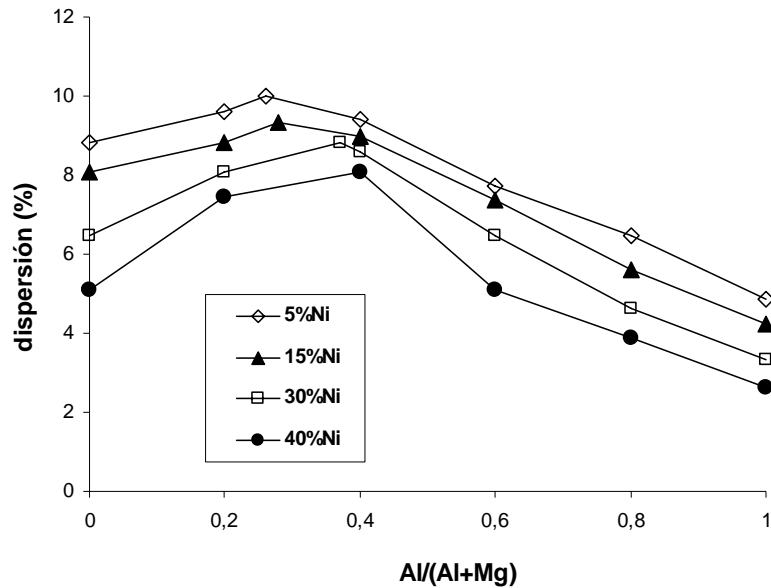
En la figura 4.4.12 podemos ver, para un contenido fijo del níquel, cómo el tamaño de las partículas de níquel muestra un mínimo para una relación Al/(Al+Mg) entre 0.2 - 0.4; y para una relación Al/(Al+Mg) fija, el tamaño de partícula de níquel aumenta cuando el contenido de níquel aumenta.

La figura 4.4.13 muestra la dispersión del níquel que muestra un máximo entre Al/(Al+Mg) = 0.2 - 0.4, de forma inversa al tamaño de partícula de níquel por la forma en que está calculado.



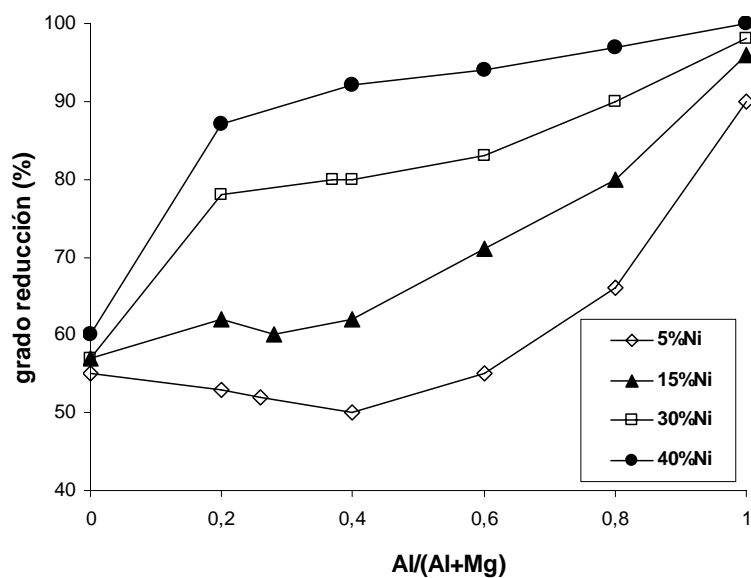
**Figura 4.4.12.-** Tamaño de partícula de níquel correspondiente a las muestras reducidas preparadas para estudiar la influencia de la relación aluminio/magnesio.

El grado de reducción alcanzado por distintas muestras después de someterlas al mismo tratamiento de activación se muestra en la figura 4.4.14. Para contenidos de níquel entre 5 y 15% en peso, el grado de reducción disminuye con el contenido de magnesio hasta un valor determinado, mostrando un mínimo para una relación  $Al/(Al+Mg)$  entre 0,2 - 0,4 y luego aumenta; para las muestras con contenidos de níquel entre 30 y 40% en peso, el grado de reducción disminuye con el contenido de magnesio; para una relación  $Al/(Al+Mg)$  fija, el grado de reducción es mayor cuanto mayor es el contenido de níquel. Las muestras con una temperatura de reducción elevada, véase la figura 4.4.10, han alcanzado un grado de reducción bajo.



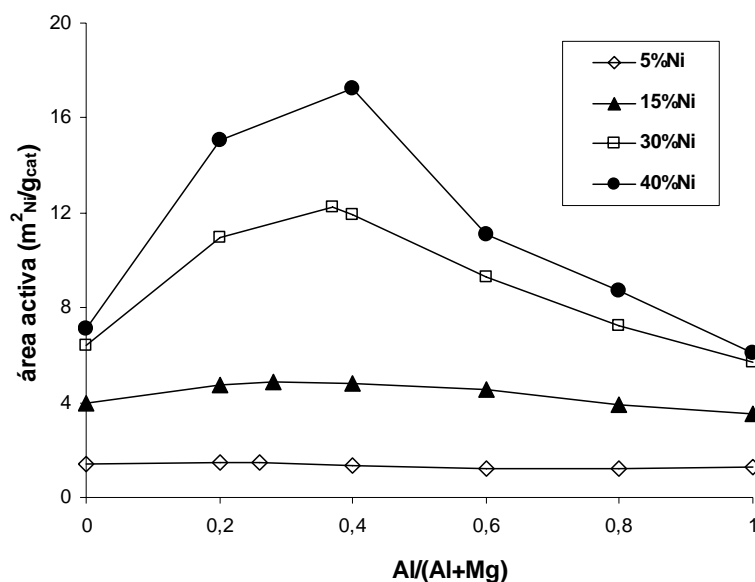
**Figura 4.4.13.-** Dispersión del níquel en las muestras preparadas para estudiar la influencia de la relación aluminio/magnesio.

En la figura 4.4.15 podemos ver cómo el área activa de níquel muestra un máximo para una relación Al/(Al+Mg) entre 0.2 - 0.4 para un contenido fijo de níquel, y para una relación Al/(Al+Mg) fija, el área activa es mayor cuanto mayor es el contenido de Ni.



**Figura 4.4.14.-** Grado de reducción de las muestras preparadas para estudiar la influencia de la relación aluminio/magnesio.

Si cada muestra fuese activada a su temperatura de reducción, se habría alcanzado un grado de reducción diferente, aumentando el área activa pero disminuyendo el tamaño de partícula de níquel.

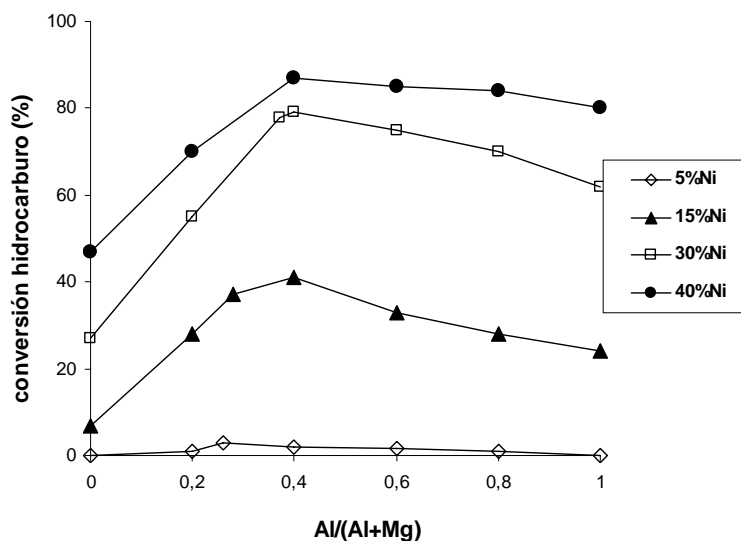


**Figura 4.4.15.-** Área activa en las muestras preparadas para estudiar la influencia de la relación aluminio/magnesio.

Por lo tanto, una relación Al/(Al+Mg) entre 0.2 - 0.4, aparentemente, parece ser la mejor proporción para obtener las características texturales óptimas del material. Tenemos que remarcar las ventajas de la formación de la estructura de HDL durante la síntesis de los catalizadores para esta relación Al/(Al+Mg).

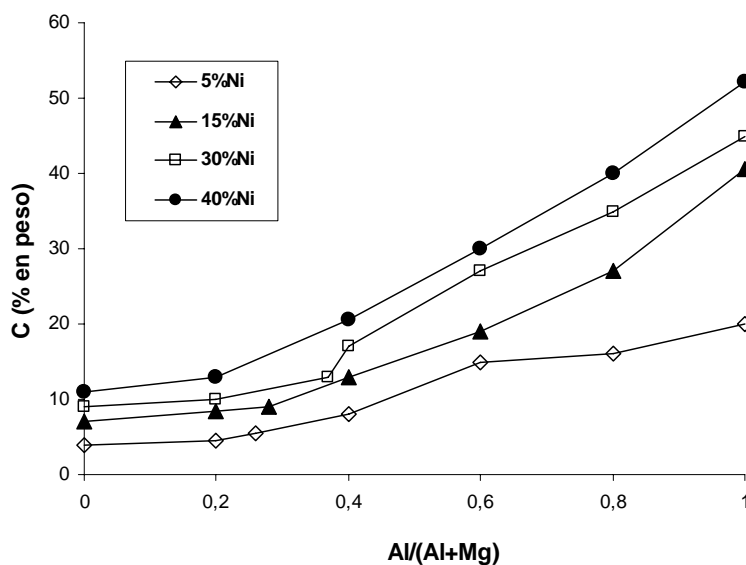
### **Comportamiento catalítico**

En la figura 4.4.16 podemos ver efecto de la relación aluminio/magnesio sobre la actividad catalítica. Para un contenido fijo de níquel esta figura muestra, en general, un máximo de la actividad para una relación Al/(Al+Mg) entre 0.2 - 0.4. Para una relación Al/(Al+Mg) fija la actividad es mayor cuanto mayor es el contenido de níquel. La relación Al/(Al+Mg) entre 0.2 - 0.4 es la proporción que parece combinar las mejores características texturales y de dispersión de níquel, como hemos concluido en la sección 4.4.2, en la que hemos visto un máximo en la dispersión de níquel (figura 4.4.13) y en el área activa de níquel (figura 4.4.15) para esta relación Al/(Al+Mg).



**Figura 4.4.16.-** Influencia de la relación aluminio/magnesio sobre la actividad catalítica. (Condiciones de operación igual a las de la figura 4.4.4)

En la figura 4.4.17 podemos ver efecto de la relación aluminio/magnesio sobre la resistencia a la formación de carbón que presentan estos materiales. Para un contenido de níquel fijo, la resistencia a la formación de carbón aumenta con el contenido de magnesio, debido a la basicidad proporcionada por el soporte rico en magnesio. Para una relación Al/(Al+Mg) fija, la resistencia a la formación de carbón es mayor cuanto menor es el contenido de níquel.



**Figura 4.4.17.-** Influencia de la relación aluminio/magnesio sobre la resistencia del material a la formación de coque durante el proceso de reformado de hidrocarburos con vapor de agua.



Muestra	área activa ( $\text{m}^2_{\text{Ni}}/\text{g}_{\text{cat}}$ )	conversión HC $X_{823\text{K}}$	actividad intrínseca (mol HC conv / $\text{m}^2_{\text{Ni}}$ / h)
15-HT-0,0	4,3	7	0,8
15-HT-0,2	4,9	28	2,9
15-HT-0,4	<b>5,0</b>	<b>41</b>	<b>4,1</b>
15-HT-0,6	4,7	33	3,5
15-HT-0,8	4,5	28	3,1
15-HT-1,0	4,2	24	2,9

**Tabla 4.4.5.-** Actividad intrínseca de las muestras con distinta relación aluminio/magnesio (serie 15-HT-Y).

En la tabla 4.4.5 se muestran los valores de actividad intrínseca para las muestras con 15% de níquel y distinta relación aluminio/magnesio. En ella se observa que la muestra 15-HT-0.4 es la que presenta una mayor actividad intrínseca del níquel. Esto indica que la relación  $\text{Al}/(\text{Al}+\text{Mg}) = 0.4$  es la que conduce a un soporte con las mejores características estructurales en el que el níquel presenta mejores propiedades catalíticas.

El soporte y sus características parecen desempeñar un papel importante en el funcionamiento de los catalizadores derivados de HDL. Aumentando el contenido de magnesio obtenemos un grado de interacción metal-soporte más fuerte, y aumentando el contenido de aluminio obtenemos mayor área superficial específica. Por lo tanto, hay una relación aluminio/magnesio óptima. Podemos relacionar la resistencia a la formación de carbón con el tamaño de partícula de níquel mostrado en la figura 4.4.12. Si cada muestra fuese activada a su temperatura de reducción, habría alcanzado un grado de reducción distinto. Por ejemplo, si las muestras con un contenido en níquel bajo (5% en peso) se hubiesen reducido a temperatura más alta habríamos alcanzado un grado de reducción mayor que, por un lado, aumentaría el área activa (y por esa razón su actividad específica aumentaría) pero, por otro lado aumentaría también el tamaño de partícula de níquel (y, por tanto, su resistencia a la formación de carbón disminuiría). Siendo necesario llegar a una situación de compromiso. El efecto de la temperatura de reducción lo hemos estudiado en el apartado 4.4.5 como veremos a continuación.

### 4.4.3.- Temperatura de calcinación

#### *Preparación de los materiales*

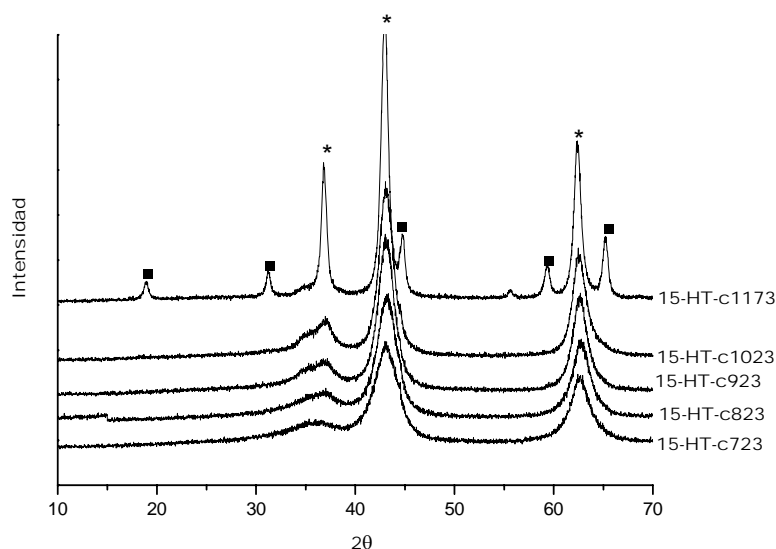
Para determinar efecto de la temperatura de calcinación sobre la actividad catalítica, varios catalizadores se han preparado con distinto contenido de níquel y temperaturas de calcinación que varían entre 723-1173 K. Estos catalizadores se han nombrado X-HT-cY, donde X indica que el contenido de níquel (porcentaje en peso) e Y indica la temperatura de calcinación (K).

### Caracterización de los materiales preparados

Muestra	porcentaje en peso (%)				relación molar	
	Ni	Mg	Al	O	Al/(Al+Mg+Ni)	Al/(Al+Mg)
<b>5-HT</b>	5,1	37,5	14,6	42,7	0,25	0,26
<b>10-HT</b>	10,2	35,4	14,6	39,8	0,25	0,27
<b>15-HT</b>	14,9	32,4	14,2	38,4	0,25	0,28
<b>20-HT</b>	21,0	29,7	14,2	35,1	0,25	0,30

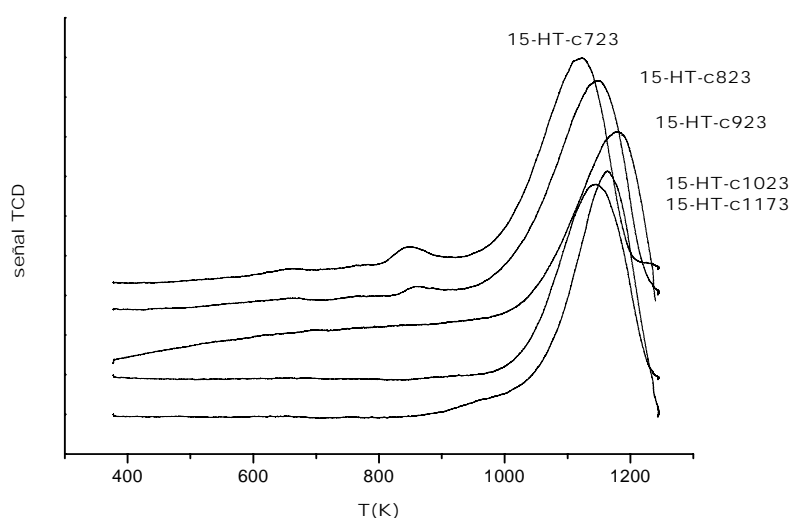
**Tabla 4.4.6.-** Composición de las muestras preparadas para estudiar la temperatura de calcinación.

En la tabla 4.4.6 podemos ver la composición (porcentaje en peso) de los materiales preparados para estudiar el efecto de la temperatura de la calcinación.



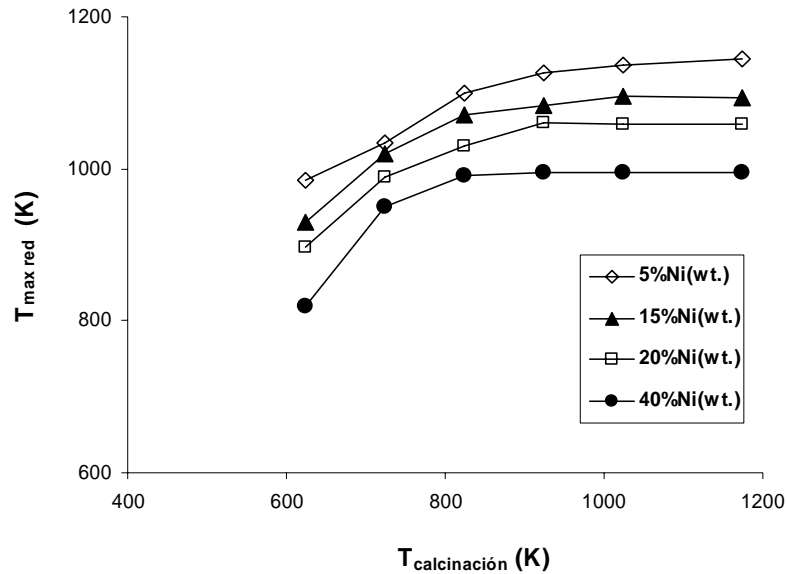
**Figura 4.4.18.-** Diagramas de difracción de rayos X de las muestras correspondientes a la serie 15-HT-cY, preparadas para estudiar la influencia de la temperatura de calcinación.

Las figuras 4.4.18-4.4.21 muestran los resultados de caracterización de las muestras preparadas a distintas temperaturas de calcinación. La figura 4.4.18 muestra el diagrama de difracción de rayos X que presentan las muestras calcinadas correspondientes a la serie 15-HT-cY, en que la figura observamos cómo la anchura de los picos disminuye a medida que la temperatura de calcinación aumenta, indicando que el tamaño de partícula de la fase óxido crece con el aumento de la temperatura de calcinación. Para la temperatura más elevada de calcinación se puede observar en los diagramas de difracción de rayos X la fase espinela. Las otras series presentan un diagrama de difracción de rayos X similar.



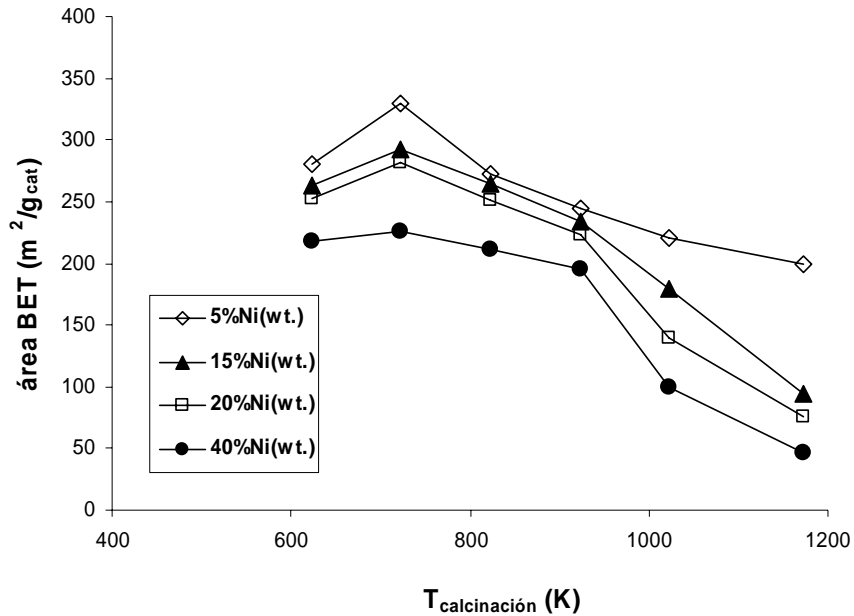
**Figura 4.4.19.-** Curvas de termorreducción programada para la serie 15-HT-Y, de muestras preparadas para estudiar la influencia de la temperatura de calcinación.

La figura 4.4.19 muestra las curvas de TPR para las muestras correspondientes a la serie 15-HT-cY. Las muestras calcinadas a 723 y 823K presentan especies de níquel de diferente interacción con el soporte indicado por la presencia de un pico de menor intensidad a temperatura más baja; las muestras calcinadas a temperaturas más altas no presentan este pico.



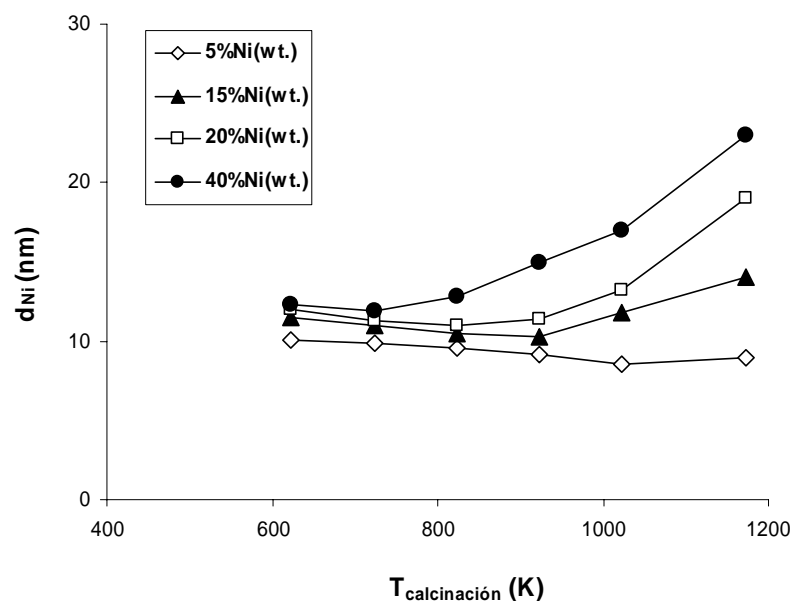
**Figura 4.4.20.-** Temperatura a la cual aparece un máximo en las curvas de termorreducción programada para las muestras preparadas para estudiar la influencia de la temperatura de calcinación.

En la figura 4.4.20, para un contenido fijo de níquel, podemos ver cómo la temperatura de reducción del níquel aumenta con la temperatura de calcinación hasta un valor de la temperatura de calcinación de 923 K, a partir del cual un mayor aumento de la temperatura de calcinación no produce cambios significativos en el grado de interacción metal-soporte; y para una temperatura fija de calcinación, la temperatura de reducción del níquel es más alta cuanto menor es el contenido de níquel.



**Figura 4.4.21.-** Área específica de las muestras preparadas para el estudio de la influencia de la temperatura de calcinación.

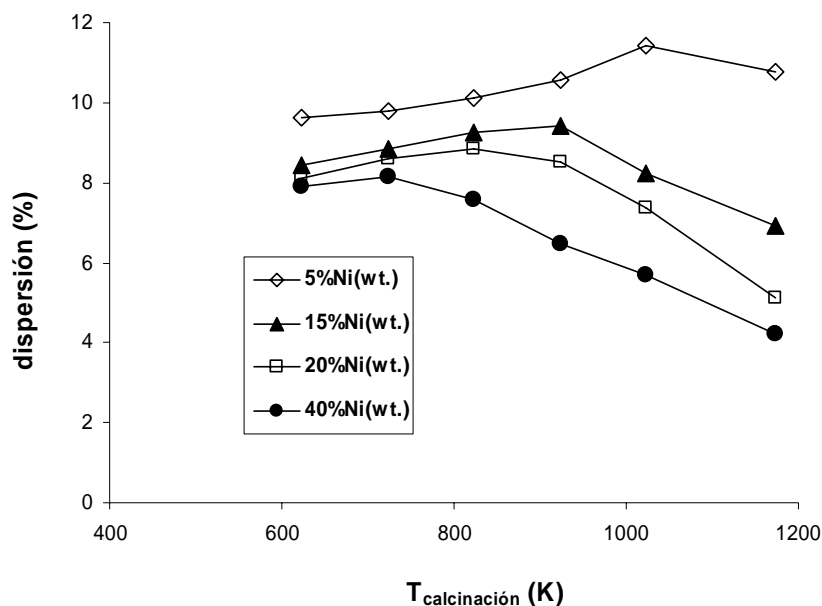
En la figura 4.4.21 se muestra el área superficial específica. Para un contenido fijo de níquel, el área superficial específica aumenta con la temperatura de calcinación, luego alcanza un máximo y finalmente disminuye con temperatura de calcinación como es lógico por el fenómeno de sinterizado, este máximo es más pronunciado cuanto más bajo es el contenido de níquel. Para una temperatura de calcinación fija, el área superficial específica es mayor cuanto menor es el contenido de níquel.



**Figura 4.4.22.-** Tamaño de partícula de níquel correspondiente a las muestras reducidas preparadas para estudiar la influencia de la temperatura de calcinación.

Las figuras 4.4.22-4.4.25 muestran los resultados de caracterización correspondientes a las muestras reducidas. Para un contenido determinado de níquel, el tamaño de las partículas de níquel, figura 4.4.22, parece disminuir con respecto a las muestras sin tratamiento de calcinación, después aumenta con la temperatura de calcinación al igual que el tamaño de partícula de NiO es mayor cuanto mayor es la temperatura de calcinación, como hemos visto en la figura 4.4.18, esta observación es más pronunciada para contenidos de níquel elevados. Para una temperatura de calcinación fija, el tamaño de las partículas de níquel es mayor cuanto mayor es el contenido de níquel.

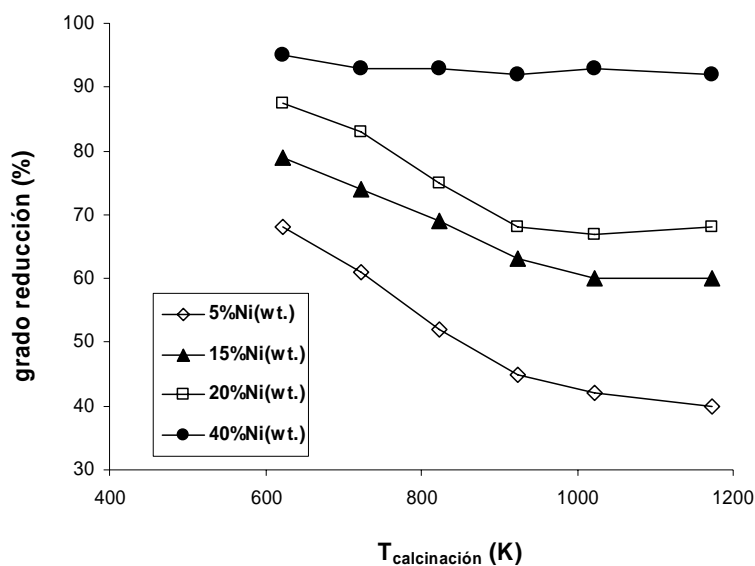
La dispersión de níquel, figura 4.4.23, disminuye con la temperatura de calcinación en el mismo sentido en el cual el tamaño de partícula de níquel aumenta, y es mayor cuanto menor es el contenido de níquel.



**Figura 4.4.23.-** Dispersión del níquel en las muestras preparadas para estudiar la influencia de la temperatura de calcinación.

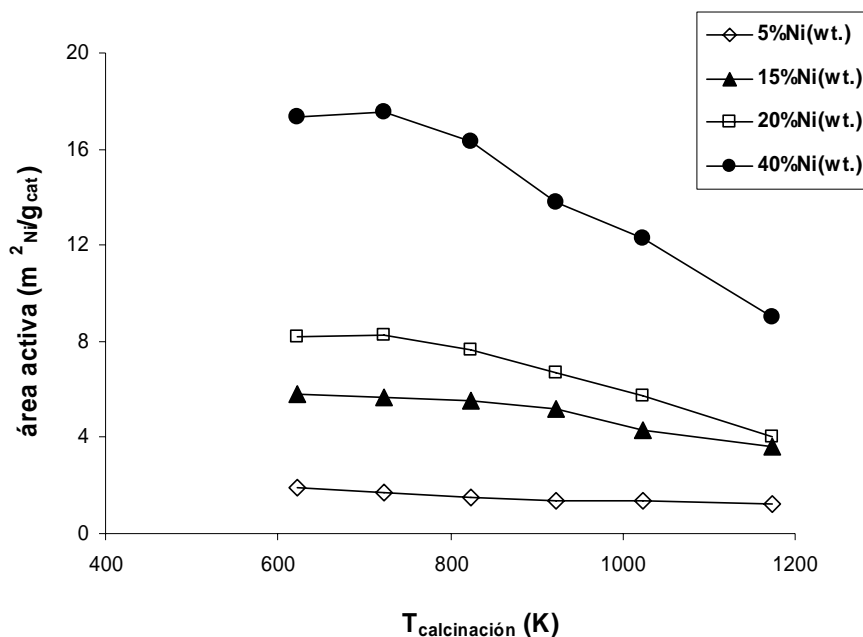
El grado de reducción, figura 4.4.24, disminuye con la temperatura de calcinación, alcanzando un valor límite asociado este hecho a la interacción metal-

soporte mostrada en la figura 4.4.20, el grado de reducción es mayor cuanto mayor es contenido de níquel.



**Figura 4.4.24.-** Grado de reducción de las muestras preparadas para estudiar la influencia de la temperatura de calcinación.

El área activa de níquel, figura 4.4.25, aumenta con la temperatura de calcinación, alcanza un máximo y después disminuye con la temperatura de calcinación debido al aumento del tamaño de partícula del metal, a la disminución de la dispersión del níquel y a la disminución del área específica. El área activa es mayor para un contenido más alto de níquel.

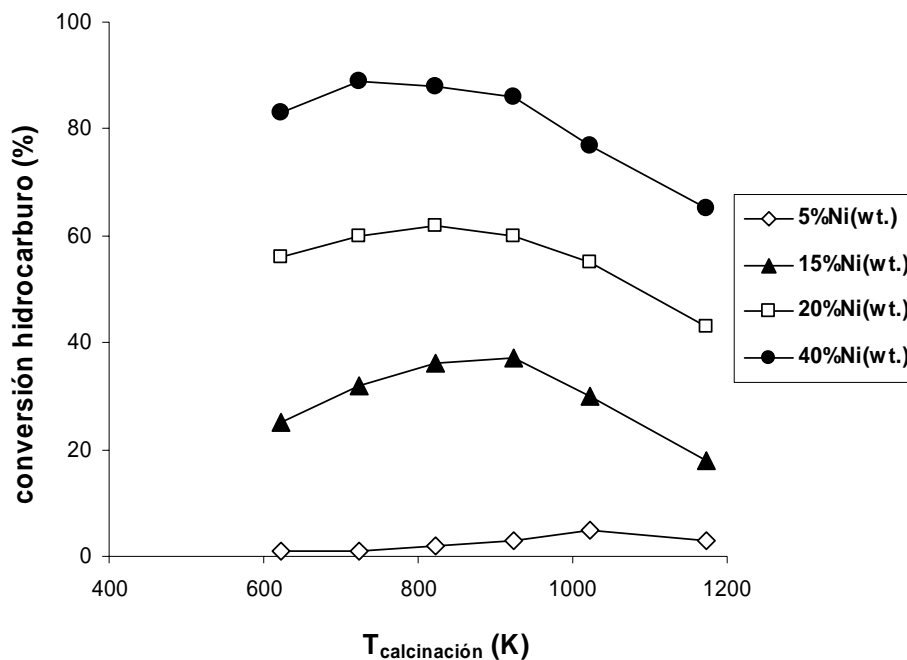


**Figura 4.4.25.-** Área activa en las muestras preparadas para estudiar la influencia de la temperatura de calcinación.

### *Comportamiento catalítico*

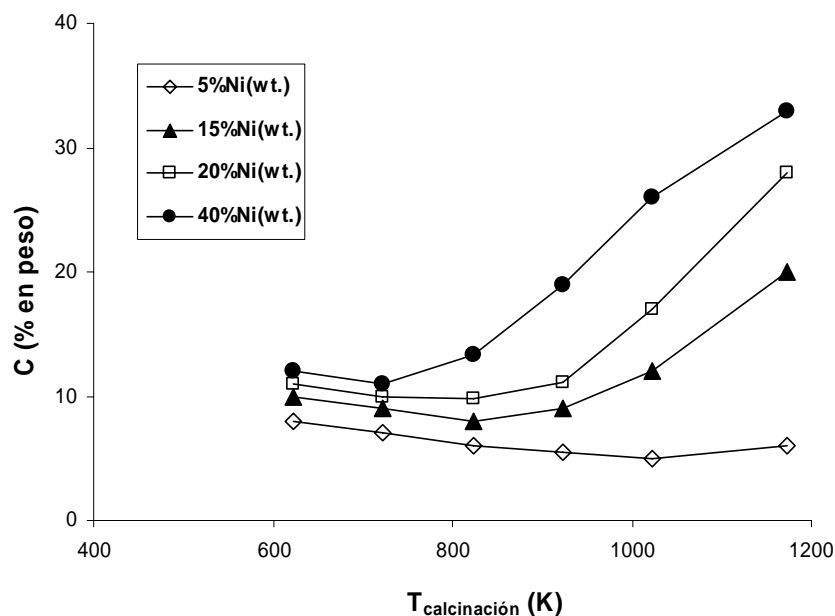
En la figura 4.4.26 podemos ver el efecto de la temperatura de calcinación sobre la actividad catalítica. Primero la conversión aumenta con la temperatura de calcinación debido al aumento del área superficial específica (figura 4.4.21) y del área activa de níquel (figura 4.4.25), después alcanza un máximo y finalmente disminuye con la temperatura de calcinación asociado este hecho a la disminución del área activa de níquel (figura 4.4.25) y de la dispersión (figura 4.4.23). Este máximo se desplaza hacia una temperatura más alta de calcinación cuanto menor es el contenido de níquel. En esta figura también podemos ver que la actividad es mayor cuanto mayor es el contenido de níquel.





**Figura 4.4.26.-** Influencia de la temperatura de calcinación sobre la actividad catalítica.  
(Condiciones de operación igual a las de la figura 4.4.4)

En la figura 4.4.27 podemos ver el efecto de la temperatura de calcinación sobre la resistencia a la formación de carbono. La resistencia a formar depósitos de coque disminuye con la temperatura de calcinación asociada a la disminución del área activa de níquel (figura 4.4.25) y de la dispersión (figura 4.4.23), y al aumento del tamaño de partícula de níquel mostrado en la figura 4.4.22. La resistencia a la formación de carbón es más baja cuanto mayor es el contenido de níquel.



**Figura 4.4.27.-** Influencia de la temperatura de calcinación sobre la resistencia del material a la formación de coque durante el proceso de reformado de hidrocarburos con vapor de agua.

A partir de una temperatura de calcinación de 923 K, el aumento en la temperatura de calcinación produce una disminución en el área activa de níquel y un aumento en el tamaño de partícula de níquel, produciendo una disminución en la actividad catalítica y en la resistencia a la formación de carbono.

Muestra	área activa ( $\text{m}^2_{\text{Ni}}/\text{g}_{\text{cat}}$ )	conversión HC $X_{823\text{K}}$	actividad intrínseca (mol HC conv / $\text{m}^2_{\text{Ni}}$ / h)
<b>15-HT-Tc723</b>	7,1	32	2,3
<b>15-HT-Tc823</b>	6,0	36	3,0
<b>15-HT-Tc923</b>	4,9	<b>37</b>	<b>3,8</b>
<b>15-HT-Tc-1023</b>	4,1	30	3,7
<b>15-HT-Tc1173</b>	2,3	18	<b>4,0</b>

**Tabla 4.4.7.-** Actividad intrínseca de las muestras calcinadas a distintas temperaturas (serie 15-HT-cY).

En la tabla 4.4.7 vemos que la muestra calcinada a 723 K es la que presenta un área activa mayor después del tratamiento de activación. La muestra calcinada a 923 K presenta mayor conversión en las condiciones de operación estudiadas. Finalmente es la muestra calcinada a 1173 K la que presenta una actividad intrínseca mayor.

#### 4.4.4.- Temperatura de reducción

##### *Preparación de los materiales*

Para determinar efecto de la temperatura de reducción sobre la actividad catalítica, varios catalizadores se han preparado con distinto contenido de níquel y temperaturas de reducción que varían entre 873-1073 K. Estos catalizadores se han nombrado X-HT-rY, donde X indica que el contenido del níquel (porcentaje en peso) e Y indica la temperatura de reducción (K).

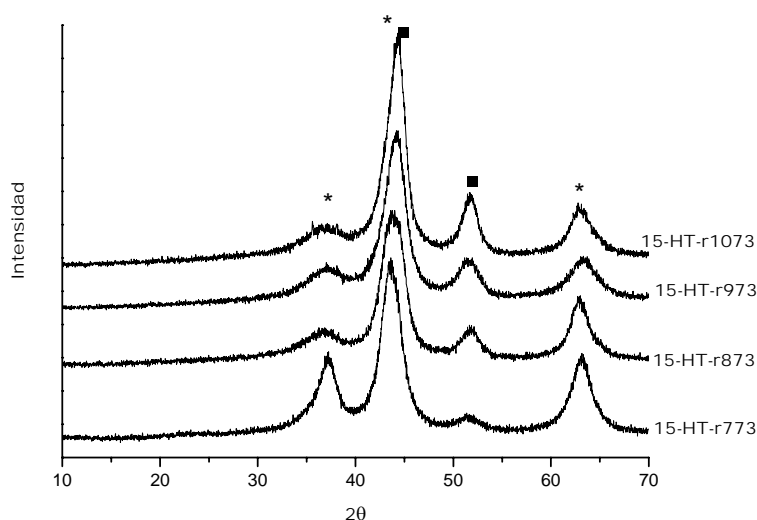
Muestra	porcentaje en peso (%)				área BET (m <sup>2</sup> /g <sub>cat</sub> )	T <sub>max red</sub> (K)	relación molar	
	Ni	Mg	Al	O			Al/(Al+Mg+Ni)	Al/(Al+Mg)
5-HT	5,1	37,5	14,6	42,7	244	1139	0,25	0,26
10-HT	10,2	35,4	14,6	39,8	242	1110	0,25	0,27
15-HT	14,9	32,4	14,2	38,4	234	1093	0,25	0,28
20-HT	21,0	29,7	14,2	35,1	224	1060	0,25	0,30

**Tabla 4.4.8.-** Composición de las muestras preparadas para estudiar la temperatura de reducción.

### Caracterización de los materiales preparados

En la tabla 4.4.8 podemos ver la composición (porcentaje en peso), área específica (BET), y la temperatura de reducción del níquel de los materiales preparados para estudiar el efecto de la temperatura de reducción.

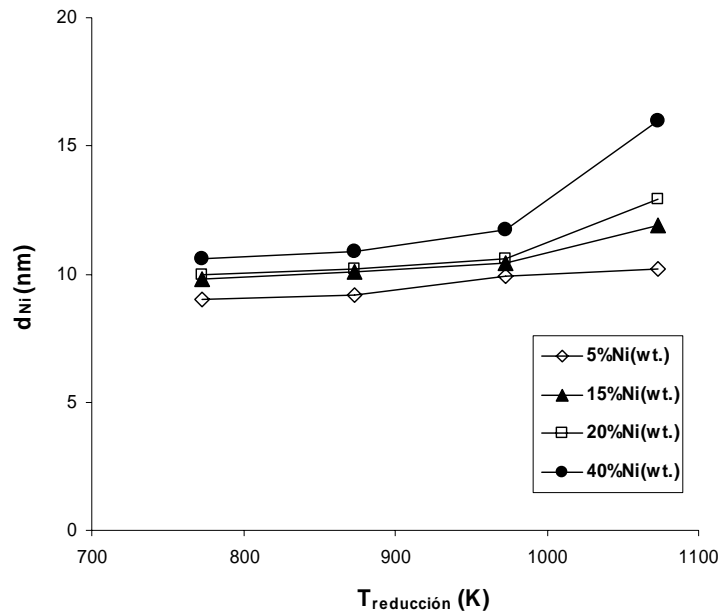
En las figuras 4.4.28-4.4.32 se muestran los resultados de caracterización correspondientes a las muestras reducidas mediante distinta temperatura de reducción.



**Figura 4.4.28.-** Diagramas de difracción de rayos X correspondientes a las muestras preparadas para el estudio de la influencia de la temperatura de reducción.

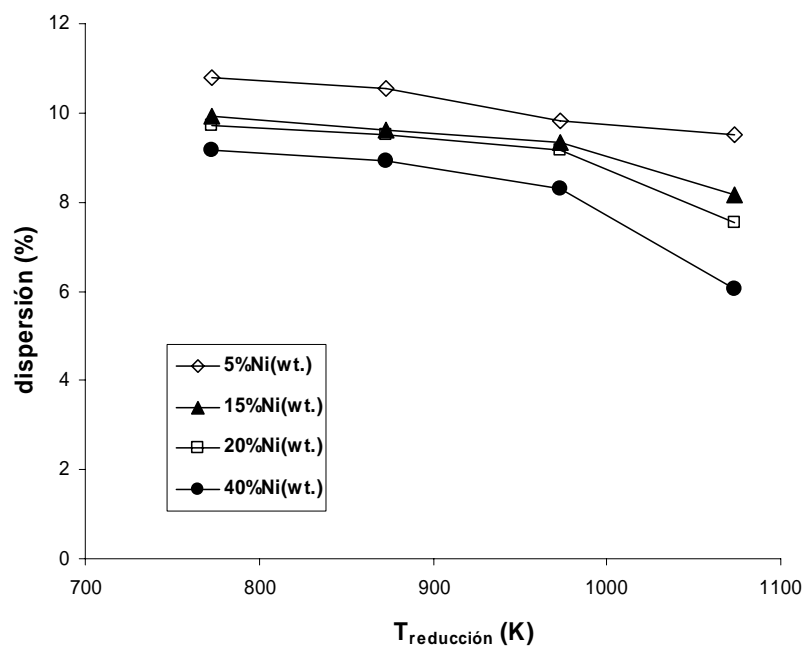
En la figura 4.4.28 muestra el diagrama de difracción de rayos X que presentan las muestras reducidas correspondientes a la serie 15-HT-rY, en ella podemos observar como la intensidad correspondiente a la fase óxido de níquel disminuye y la correspondiente a la fase níquel metálico aumenta a medida que la temperatura de

reducción aumenta. Las otras series presentan un diagrama de difracción de rayos X similar.



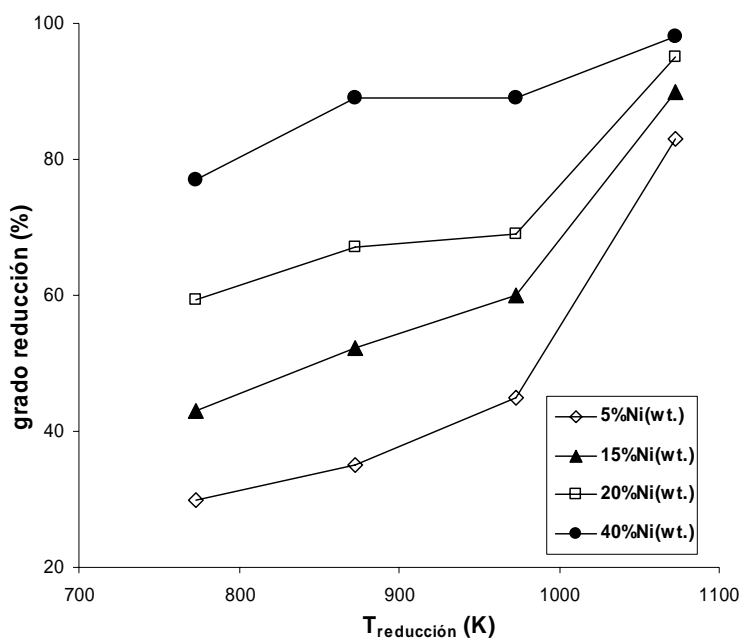
**Figura 4.4.29.-** Tamaño de partícula de níquel correspondiente a las muestras reducidas preparadas para estudiar la influencia de la temperatura de reducción.

El tamaño de partícula de níquel, figura 4.4.29, aumenta con la temperatura de reducción, para un contenido determinado de níquel, y es más grande cuanto mayor es el contenido de níquel. Esto puede ser debido al fenómeno de sinterizado actuando a altas temperaturas de reducción.



**Figura 4.4.30.-** Dispersión del níquel en las muestras preparadas para estudiar la influencia de la temperatura de reducción.

La dispersión de níquel, figura 4.4.30, disminuye con la temperatura de reducción en el mismo sentido en que el tamaño de partícula de níquel aumenta, y es menor cuanto mayor es el contenido de níquel. El grado de reducción, figura 4.4.31, aumenta con la temperatura de reducción como es lógico, y es mayor cuanto mayor es el contenido de níquel. El área activa de níquel, figura 4.4.32, aumenta con la temperatura de reducción debido al aumento del grado de reducción, pero luego disminuye debido al aumento del tamaño de partícula de níquel. Este fenómeno es más importante cuanto mayor es el contenido de níquel.



**Figura 4.4.31.-** Grado de reducción de las muestras preparadas para estudiar la influencia de la temperatura de reducción.

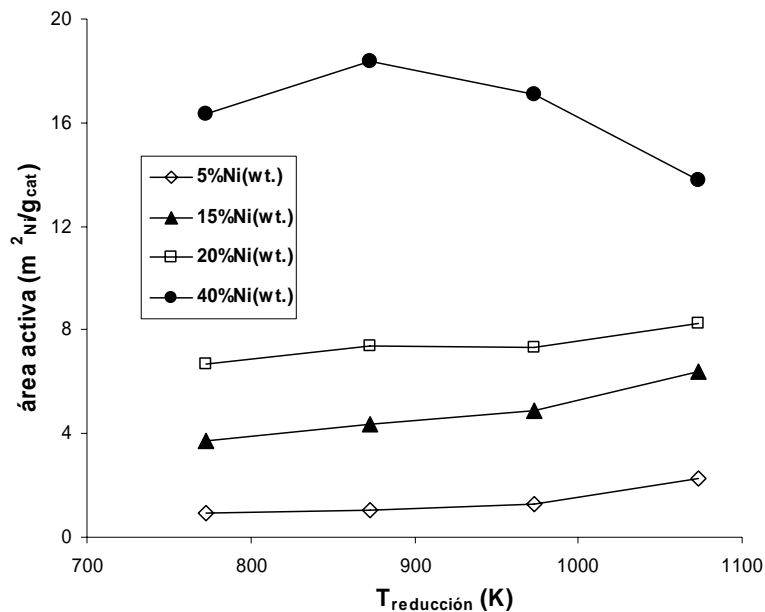
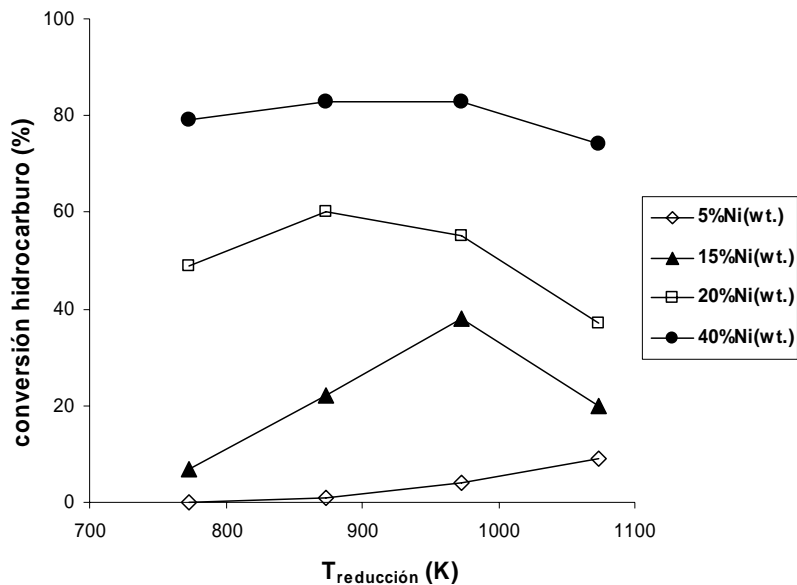


Figura 4.4.32.- Área activa en las muestras preparadas para estudiar la influencia de la temperatura de reducción.

### Comportamiento catalítico

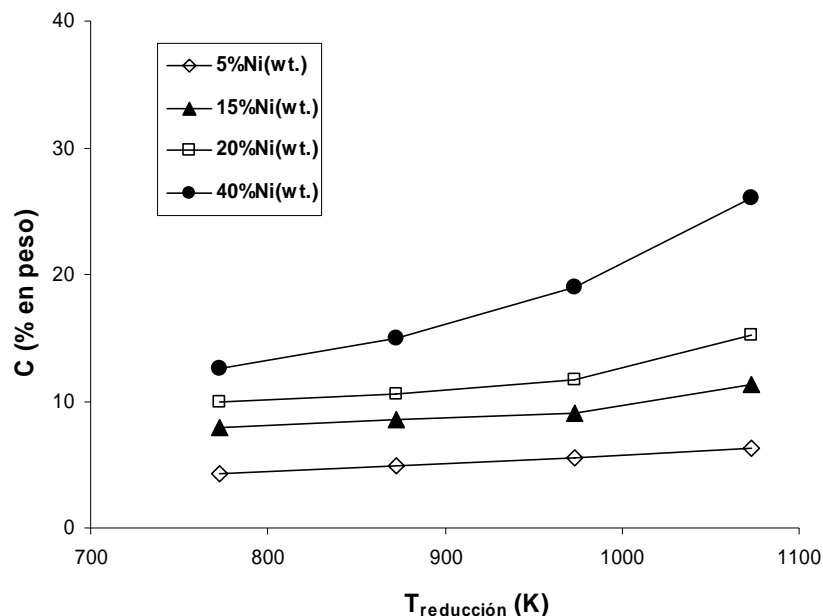
En la figura 4.4.33 podemos ver el efecto de la temperatura de la reducción sobre actividad catalítica. Esta figura muestra un máximo, la actividad aumenta con la temperatura de reducción hasta un valor determinado a partir del cual, temperaturas de reducción más elevadas no ofrecen mayor actividad puesto que se produce la sinterización de las partículas metálicas de níquel como hemos visto en la figura 4.4.29.

En la figura 4.4.34 podemos ver el efecto de la temperatura de reducción sobre la resistencia a la formación de carbono. La resistencia a la formación de carbono disminuye con la temperatura de reducción debido al incremento del tamaño de partícula de níquel.



**Figura 4.4.33.-** Influencia de la temperatura de reducción sobre la actividad catalítica.  
(Condiciones de operación igual a las de la figura 4.4.4)

Un aumento de la temperatura de reducción produce un aumento del área activa de níquel (figura 4.4.32), pero también aumenta el tamaño de las partículas de níquel (figura 4.4.29), ofreciendo un aumento en la actividad (hasta una temperatura de reducción determinada) pero una disminución en la resistencia a la formación de carbono. La temperatura óptima de reducción va a depender de la reducibilidad de los materiales calcinados, relacionada con la interacción metal-soporte. Este óptimo se traslada hacia una temperatura más alta de reducción cuanto menor es el contenido de níquel.



**Figura 4.4.34.-** Influencia de la temperatura de reducción sobre la resistencia del material a la formación de coque durante el proceso de reformado de hidrocarburos con vapor de agua.

Muestra	área activa ( $m^2_{Ni}/g_{cat}$ )	conversión HC $X_{823K}$	actividad intrínseca ( $mol\ HC\ conv / m^2_{Ni} / h$ )
15-HT-Tr873	3,9	22	2,8
15-HT-Tr973	4,9	38	3,9
15-HT-Tr1073	6,8	20	1,5

**Tabla 4.4.9.-** Actividad intrínseca de las muestras activadas a temperaturas de reducción diferentes (serie 15-HT-rY).

En la tabla 4.4.9 podemos ver la actividad intrínseca del níquel en función de la temperatura de reducción usada en la etapa de activación. Vemos que la muestra reducida a 973 K es la que presenta una mayor actividad intrínseca.

#### 4.4.5.- Método de incorporación del níquel

##### *Preparación de los materiales*

Para estudiar el efecto del método de incorporación del níquel sobre actividad catalítica, se han preparado varios catalizadores por coprecipitación con distinto contenido de níquel y el resto de variables como el catalizador base; y varios



catalizadores, con los mismos contenidos de níquel, mediante la impregnación en un soporte de aluminio/magnesio preparado con los mismos parámetros que el catalizador base. Estos catalizadores se han nombrado X-HT-m, donde X indica el contenido nominal de níquel (porcentaje en peso) y m indica el método de incorporación del níquel (coprecipitación m = p, impregnación m = i).

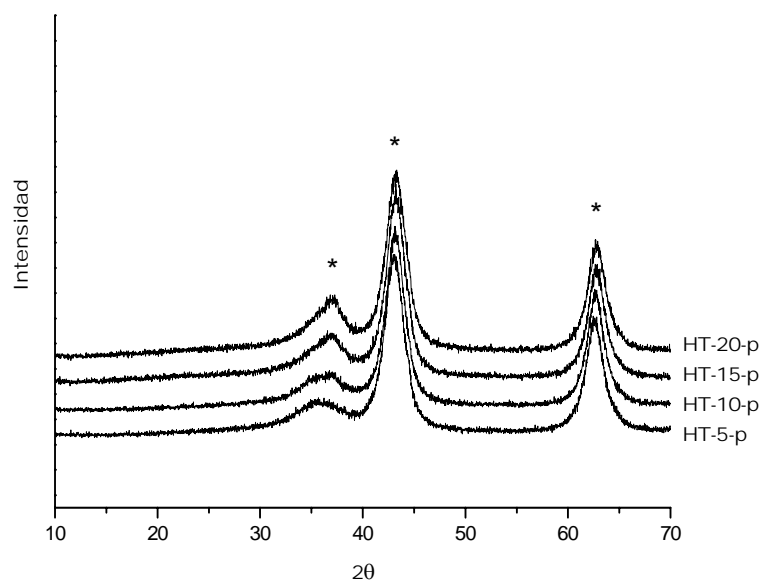
### ***Caracterización de los materiales preparados***

En la tabla 4.4.10 podemos ver la composición de las muestras calcinadas preparadas para estudiar el efecto del contenido de níquel y del método de incorporación del níquel. En esta tabla aparece el contenido de los elementos (porcentaje en peso) obtenido por espectroscopia de absorción atómica.

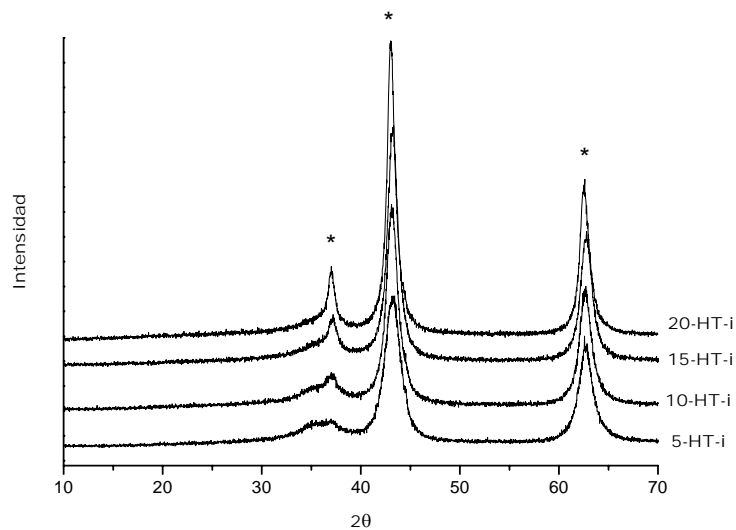
Muestra	porcentaje en peso (%)				relación molar	
	Ni	Mg	Al	O	Al/(Al+Mg+Ni)	Al/(Al+Mg)
<b>5-HT-p</b>	5,1	37,5	14,6	42,7	0,25	0,26
<b>10-HT-p</b>	10,2	35,4	14,6	39,8	0,25	0,27
<b>15-HT-p</b>	14,9	32,4	14,2	38,4	0,25	0,28
<b>20-HT-p</b>	21,0	29,7	14,2	35,1	0,25	0,30
<b>5-HT-i</b>	5,2	29,5	10,9	54,5	0,24	0,25
<b>10-HT-i</b>	9,9	28,0	10,3	51,8	0,23	0,25
<b>15-HT-i</b>	15,0	26,4	9,7	48,8	0,21	0,25
<b>20-HT-i</b>	20,7	24,7	9,1	45,5	0,20	0,25

**Tabla 4.4.10.-** Composición de las muestras preparadas para estudiar del método de incorporación del níquel.

En las figuras 4.4.35-4.4.40 se muestran los resultados de caracterización correspondientes a las muestras calcinadas con distinto contenido de níquel y distinto método de preparación, coprecipitación e impregnación.



**Figura 4.4.35.-** Diagramas de difracción de rayos X de las muestras preparadas por precipitación para estudiar la influencia del método de incorporación del níquel, después de la etapa de calcinación.

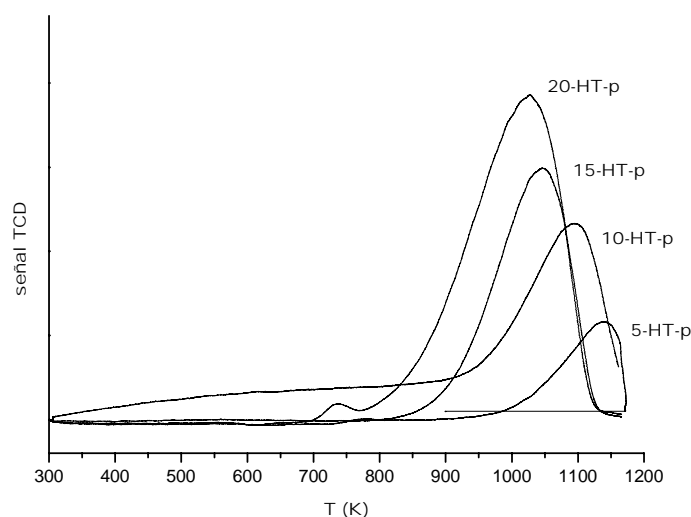


**Figura 4.4.36.-** Diagramas de difracción de rayos X de las muestras preparadas por impregnación para estudiar la influencia del método de incorporación del níquel, después de la etapa de calcinación.

En la figura 4.4.35 podemos observar el diagrama de difracción de rayos X que presentan las muestras calcinadas correspondientes a los materiales preparados por

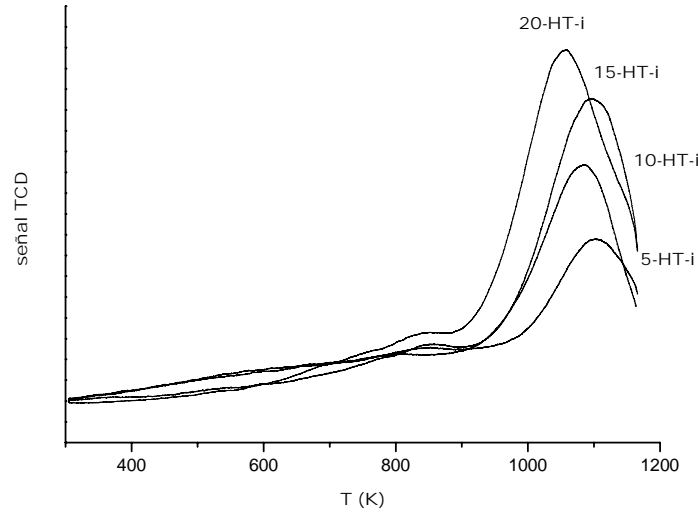
coprecipitación (discusión de los resultados figura 4.4.1, apartado 4.4.2). La figura 4.4.36 muestra el diagrama de difracción de rayos X que presentan las muestras calcinadas correspondientes a los materiales preparados por el método de impregnación; comparando con la figura 4.4.35, podemos observar que la anchura de los picos es mayor para las muestras preparadas por método de coprecipitación, esto es indicativo de que el tamaño de partícula será menor y por tanto el área superficial específica será mayor para los materiales preparados por este método.

La figura 4.4.37 muestra las curvas de reducción a temperatura programada correspondientes a las muestras obtenidas por el método de precipitación (discusión de los resultados apartado 4.4.1, figura 4.4.2) y en la figura 4.4.38 podemos observar las curvas de TPR para las muestras obtenidas por el método de impregnación.



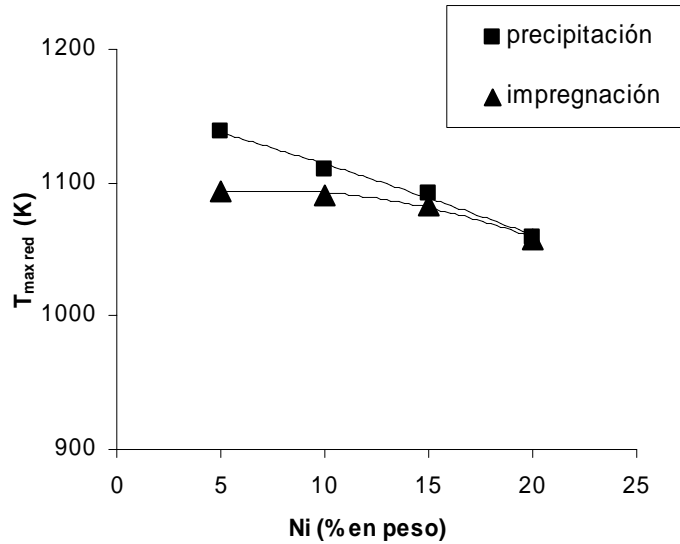
**Figura 4.4.37.-** Curvas de termorreducción programada, de muestras preparadas por precipitación para estudiar la influencia del método de incorporación del níquel.

En la figura 4.4.39 se muestra la temperatura de reducción de níquel para las muestras obtenidas por los dos métodos estudiados. En esta figura podemos ver cómo la temperatura de reducción del níquel disminuye a medida que el contenido de níquel aumenta y es mayor para las muestras preparadas por el método de precipitación, esto indica que la interacción metal-soporte es mayor en las muestras preparadas por este método.

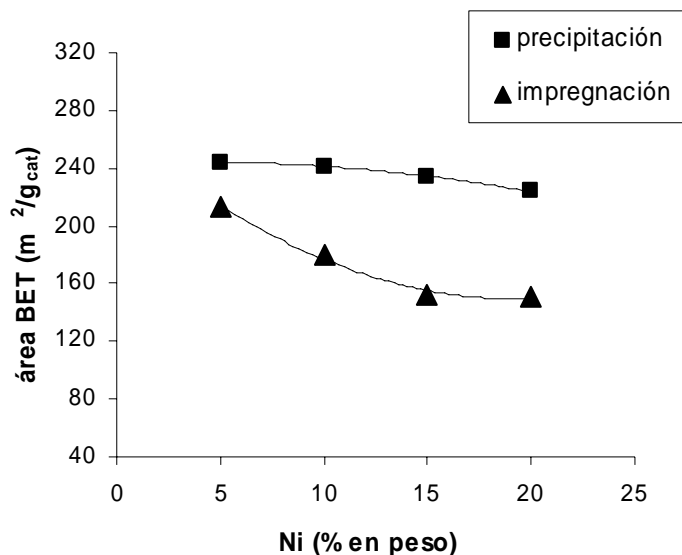


**Figura 4.4.38.-** Curvas de termorreducción programada de muestras preparadas por impregnación para estudiar la influencia del método de incorporación del níquel.

Finalmente, en la figura 4.4.40 se muestra área superficial específica (BET), disminuye con el contenido de níquel y es mayor para las muestras preparadas por método de la precipitación.

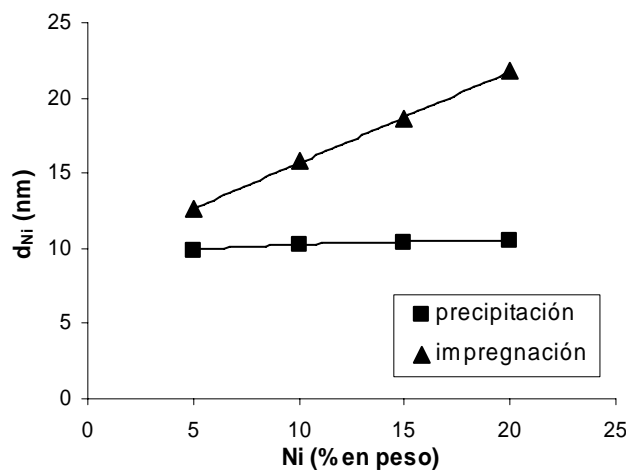


**Figura 4.4.39.-** Temperatura a la cual aparece un máximo en las curvas de termorreducción programada para las muestras preparadas para estudiar la influencia del método de incorporación del níquel.

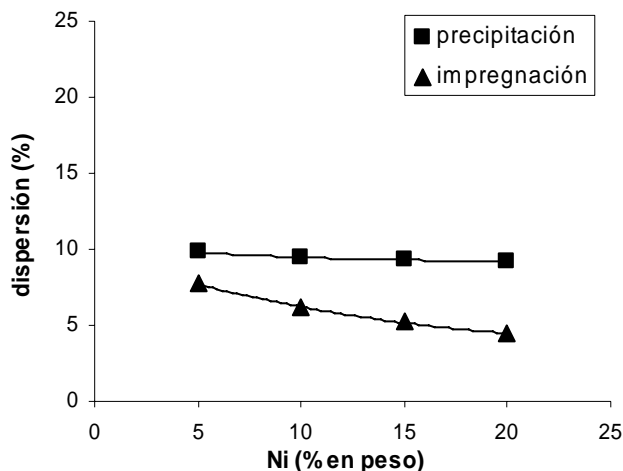


**Figura 4.4.40.-** Área específica de las muestras preparadas para el estudio de la influencia del método de incorporación del níquel.

Esta serie de catalizadores también se ha caracterizado después del tratamiento de reducción, estos resultados de caracterización se presentan en las figuras 4.4.41-4.4.44. En la figura 4.4.41 observamos como el tamaño de partícula de níquel aumenta con el contenido de níquel y es más pequeño para las muestras preparadas por el método de precipitación. La dispersión de níquel, figura 4.4.42, disminuye con el contenido de níquel y es mayor para las muestras preparadas por el método de precipitación. En la figura 4.4.43 podemos ver el grado de reducción alcanzado después de la etapa de la activación, el grado de reducción aumenta con el contenido de níquel y es mayor para las muestras preparadas por impregnación, para las cuales observábamos un menor grado de interacción metal-soporte (figura 4.4.39).

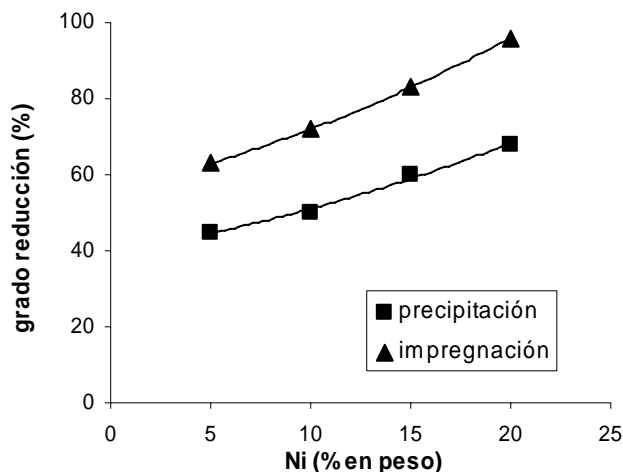


**Figura 4.4.41.-** Tamaño de partícula de níquel correspondiente a las muestras reducidas preparadas para estudiar la influencia del método de incorporación del níquel.

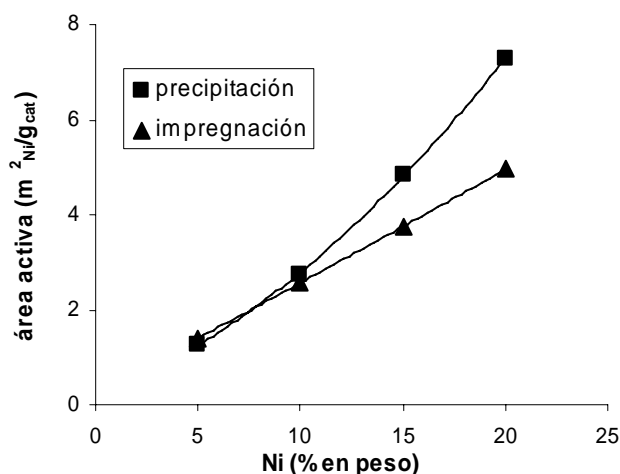


**Figura 4.4.42.-** Dispersión del níquel en las muestras preparadas para estudiar la influencia del método de incorporación del níquel.

Finalmente, en la figura 4.4.44 podemos observar cómo el área activa de níquel aumenta con el contenido de níquel y es mayor para las muestras preparadas por el método de precipitación. El método de precipitación para introducir el níquel da como resultado interacciones más fuertes metal-soporte que el método de impregnación. Con el método de precipitación podemos producir, en una sola etapa, una estructura más favorable del catalizador para obtener finalmente partículas altamente dispersas de níquel. Un contenido más bajo de níquel produce una mayor dispersión del metal y mayor área superficial, lo que conduce a una capacidad mayor para la adsorción del agua [42-43].



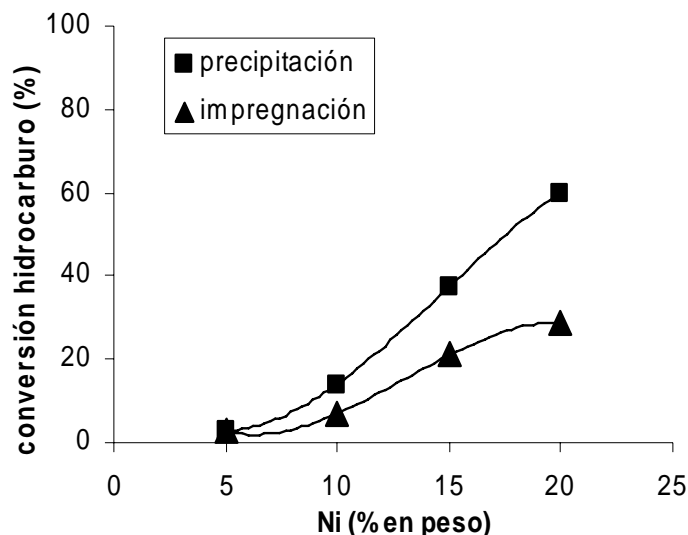
**Figura 4.4.43.-** grado de reducción de las muestras preparadas para estudiar la influencia del método de incorporación del níquel



**Figura 4.4.44.-** área activa en las muestras preparadas para estudiar la influencia del método de incorporación del níquel

### **Comportamiento catalítico**

En la figura 4.4.45 podemos ver el efecto del método de incorporación de níquel sobre la actividad catalítica, las muestras obtenidas por el método de precipitación muestran una actividad mayor que las preparadas por impregnación, siendo la diferencia más intensa cuanto mayor es el contenido de níquel en las muestras. Esto es debido al área activa de níquel mayor ofrecida por estas muestras.

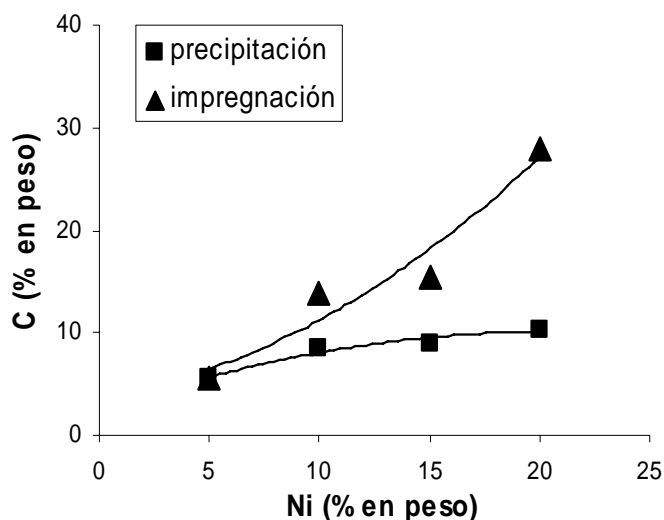


**Figura 4.4.45.-** Influencia del método de incorporación del níquel sobre la actividad catalítica. (Condiciones de operación igual a las de la figura 4.4.4)

En la figura 4.4.46 podemos ver efecto del método de incorporación del níquel sobre la resistencia a la formación de carbono. De manera semejante a la actividad catalítica, las muestras obtenidas por el método de precipitación mostraron una resistencia mayor a la deposición de carbón que las preparadas por impregnación, siendo la diferencia más intensa cuanto mayor es el contenido de níquel en las muestras. Es debido a un tamaño de partícula de níquel más pequeño obtenido en las muestras preparadas por la precipitación.

La incorporación del níquel por el método de precipitación da lugar, después de la etapa de activación, a la formación de partículas más pequeñas y dispersas del níquel que la incorporación del metal por el método de impregnación. Esto da lugar a materiales con mayor actividad catalítica y mayor resistencia a la formación de coque.





**Figura 4.4.46.-** Influencia del método de incorporación del níquel sobre la resistencia del material a la formación de coque durante el proceso de reformado de hidrocarburos con vapor de agua.

Muestra	área activa ( $m^2_{Ni}/g_{cat}$ )	conversión HC $X_{823K}$	actividad intrínseca (mol HC conv / $m^2_{Ni}$ / h)
5-HT-i	1,4	3	0,9
10-HT-i	2,6	7	1,4
15-HT-i	3,8	21	2,8
20-HT-i	4,9	29	2,9

**Tabla 4.4.11.-** Actividad intrínseca de las muestras con distinto contenido en níquel introducido por impregnación.

En la tabla 4.4.11 se presentan los datos correspondientes a la actividad intrínseca de las muestras preparadas por impregnación. La actividad intrínseca de las muestras preparadas por precipitación la podemos ver en la tabla 4.4.3. De las dos tablas se deduce que el material con un 20% en peso es el que presenta mayor actividad intrínseca, tanto en la serie preparada por precipitación como la preparada por impregnación. Pero la incorporación del níquel por coprecipitación es el modo en el que se obtiene una mayor actividad intrínseca.

#### 4.4.6.- Otras variables modificadas durante la síntesis de HDL

Con respecto a los materiales obtenidos a partir de la descomposición térmica de HDL se ha estudiado el efecto de algunas variables de síntesis sobre las propiedades físico-químicas de este tipo de materiales.

En este apartado y a la vista de los resultados obtenidos, se decidió realizar un esfuerzo para la mejora de los catalizadores NiMgAl derivados de HDL. Nuestro objetivo principal es diseñar catalizadores más activos que permitan trabajar con relaciones reactivo/catalizador más elevadas. Para ello es necesario aumentar el número de centros activos accesibles, lo cual se podría lograr con un material de superficie específica mayor. Una forma de obtener una superficie específica elevada es preparar materiales con menor tamaño de partícula, de forma que la disminución del tamaño de partícula debería conducir a catalizadores más activos.

Hemos modificado distintas variables durante la síntesis del HDL con el fin de estudiar como afectan al tamaño de las partículas del material obtenido. Conseguir un material con un tamaño de partícula menor implicaría la obtención de un material de mayor superficie específica, en el cual hubiese más centros activos para la reacción superficial. En definitiva, interesaría desarrollar un método de síntesis que permita aumentar la superficie específica del material, incrementando así el número total de centros activos o la accesibilidad de los mismos.

### ***Preparación de los materiales***

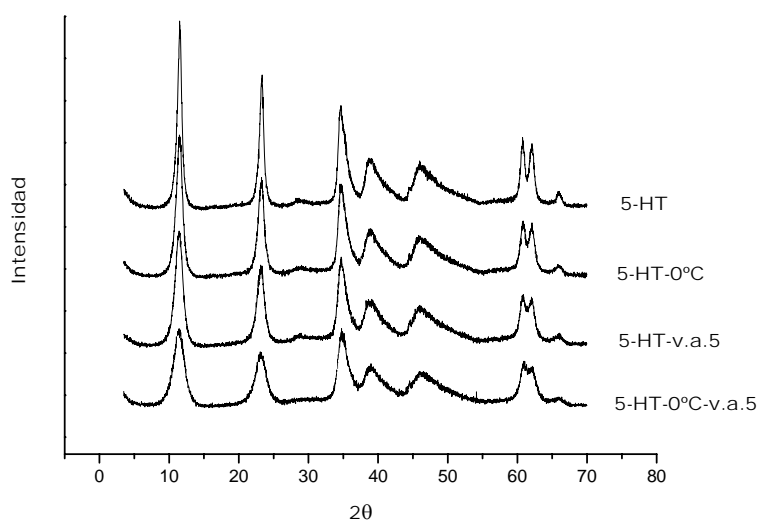
Las variables estudiadas se resumen a continuación; (entre paréntesis se muestra el valor utilizado para la obtención del HDL estándar).

- Temperatura de envejecido del gel (333 K)
- Velocidad de adición de las disoluciones (0.5 ml/min)
- Concentración de iones en las disoluciones adicionadas (1.5 M)
- pH de la síntesis (básico)
- Anión interlaminar (carbonato)

Todas las muestras estudiadas en este apartado tienen un 5% de níquel. La nomenclatura utilizada en este apartado es la siguiente:

- **5-HT**: NiMgAl HDL con 5% de níquel en peso, estándar
- **5-HT-0°C**: síntesis a  $\approx 0^\circ\text{C}$  (temperatura de envejecido del gel)
- **5-HT-v.a.5**: síntesis realizada con velocidad de adición 5 ml/min
- **5-HT-0°C-v.a.5**: síntesis velocidad de adición 5 ml/min y temperatura  $0^\circ\text{C}$
- **5-HT-3M**: concentración de iones  $\approx 3\text{M}$
- **5-HT-pH neutro**: HDL NiMgAl preparada en medio neutro
- **5-HT-nitrato**: síntesis con nitratos (anión interlaminar)
- **5-HT-EDTA**: síntesis con EDTA(anión interlaminar)
- **5-HT-tartrato**: síntesis con tartrato (anión interlaminar)
- **5-HT-acetato**: síntesis con acetatos (anión interlaminar)

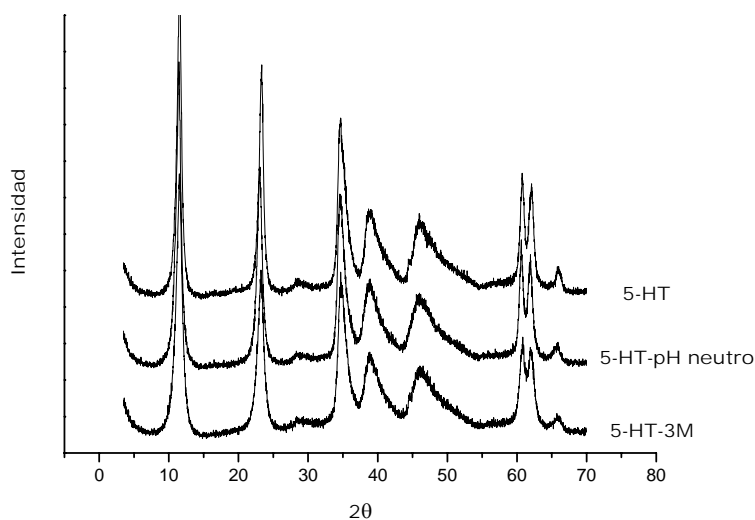
### *Caracterización de los materiales preparados*



**Figura 4.4.47.-** DRX muestras adición rápida y temperatura de envejecido del gel (muestras sin calcinar).

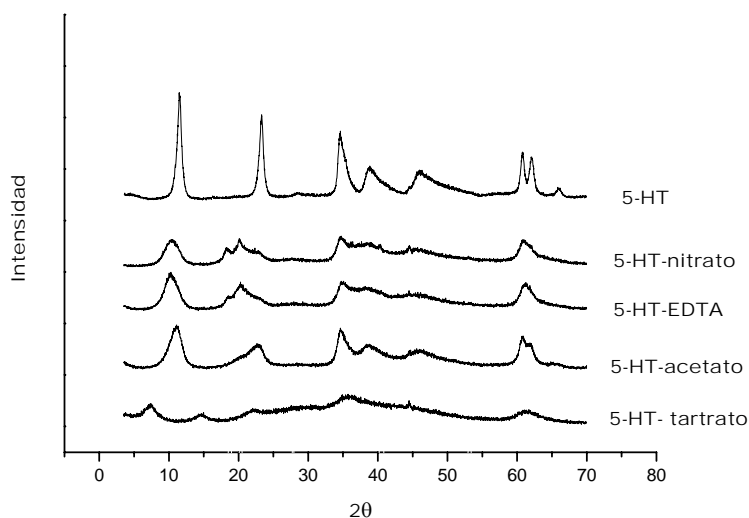
En la figura 4.4.47 vemos los diagramas de difracción de rayos X correspondientes a los materiales en los cuales se ha modificado, durante la síntesis de los mismos, la velocidad de adición de las disoluciones y/o la temperatura de envejecido

del gel. En ella observamos que todas las muestras presentan las señales de difracción correspondientes a un HDL.



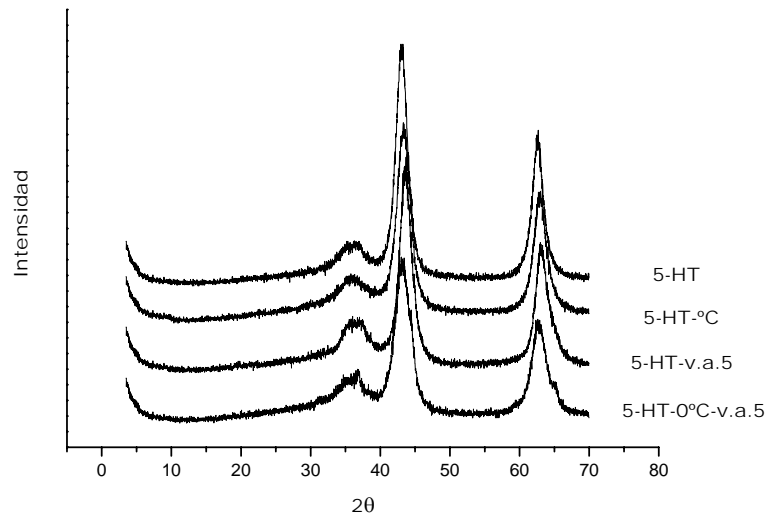
**Figura 4.4.48.-** DRX efecto del pH de síntesis y la concentración de iones (muestras sin calcinar).

En la figura 4.4.48 vemos los diagramas de difracción de rayos x de la muestra estándar (5-HT), el correspondiente a la muestra preparada con una concentración de iones mayor (5-HT-3M) y la muestra preparada a pH neutro (5-HT-pH neutro), todas ellas presentan las mismas señales de difracción que son las correspondientes a un HDL.

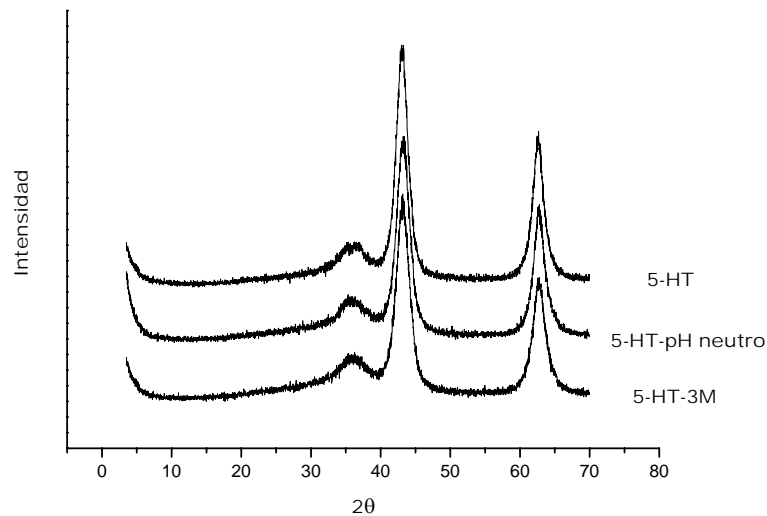


**Figura 4.4.49.-** DRX muestras con distintos aniones interlaminares (muestras sin calcinar).

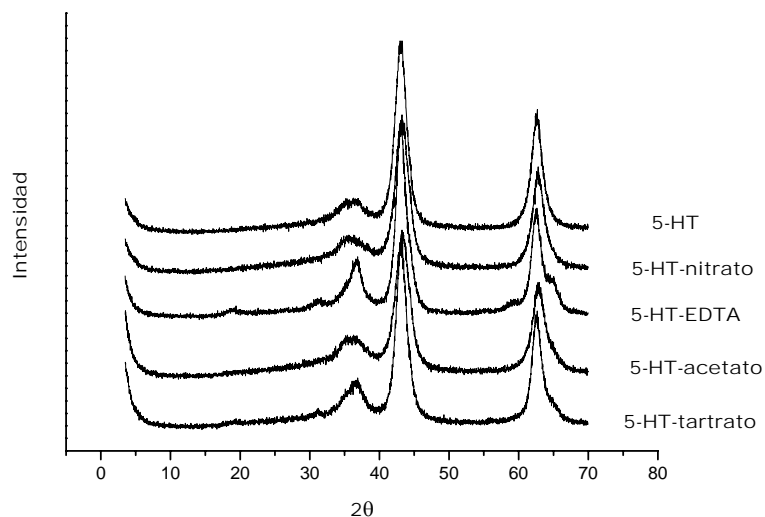
En la figura 4.4.49 vemos los diagramas de rayos X correspondientes a las muestras preparadas con diferentes aniones interlaminares, para las muestras 5-HT-nitrato, 5-HT-EDTA y 5-HT-tartrato se observan las señales de difracción que presenta la muestra estándar pero con menor intensidad, mientras que para la muestra 5-HT-tartrato, la intensidad es todavía menor y las señales de difracción no se aprecian las señales correspondientes a un HDL.



**Figura 4.4.50.-** DRX muestras adición rápida y temperatura de envejecido del gel (muestras calcinadas).



**Figura 4.4.51.-** DRX efecto del pH de síntesis y la concentración de iones (muestras calcinadas).



**Figura 4.4.52.-** DRX muestras con distintos aniones interlaminares (muestras calcinadas).

El diagrama de rayos X correspondiente a las muestras después de la etapa de calcinación (figuras 4.4.50-4.4.52) es similar para todas las muestras preparadas de distinta forma, la variación en la anchura de los picos no es significativa lo que da lugar a materiales con tamaño de cristal similar, área específica (de las muestras después de calcinarlas a 923 K) sin grandes cambios e interacción níquel-soporte también similar, como podemos ver en la tabla 4.4.12.

Muestra	área BET (m <sup>2</sup> /g <sub>cat</sub> )	T <sub>max red</sub> (K)
<b>5-HT</b>	230	1098
<b>5-HT-nitrato</b>	232	1092
<b>5-HT-EDTA</b>	129	1031
<b>5-HT-tartrato</b>	121	1043
<b>5-HT-acetato</b>	113	1059
<b>5-HT-0°C</b>	257	1088
<b>5-HT-v.a.5</b>	243	1077
<b>5-HT-3M</b>	206	1066
<b>5-HT-0°C-v.a.5</b>	213	1071
<b>5-HT-pH neutro</b>	203	1028

**Tabla 4.4.12.-** Caracterización de las muestras calcinadas.

A excepción de la muestra 5-HT-nitrato, las muestras preparadas con otros aniones interlaminares diferentes al carbonato dan lugar a materiales mucho menos cristalinos, que después de la etapa de calcinación dan lugar a materiales con un mayor tamaño de partícula y menor área específica. En estas muestras la temperatura a la cual aparece un máximo en las curvas de termorreducción programada, es ligeramente inferior a la de la muestra estándar, indicando que la interacción metal-soporte es, por tanto, ligeramente inferior.

La muestra en la cual se ha modificado la concentración de los iones en las disoluciones que se adicionan durante la precipitación, muestra 5-HT-3M, ofrece un tamaño de partícula ligeramente mayor, un área específica menor y un grado de interacción metal-soporte menor que la muestra estándar.

Las muestras en las que se ha modificado la velocidad de adición de las disoluciones o la temperatura de envejecido del gel, muestras 5-HT-v.a.5 y 5-HT-0°C respectivamente, presentan un área específica ligeramente superior, mientras que el tamaño de partícula y el grado de interacción metal-soporte es similar al de la muestra estándar.

La muestra preparada a pH neutro presenta un área específica menor y el grado de interacción metal-soporte es ligeramente inferior a la muestra estándar (5-HT).

Muestra	$d_{Ni}$ (nm)	dispersión (%)	área activa ( $m^2_{Ni}/g_{cat}$ )
<b>5-HT</b>	12,5	7,8	2,2
<b>5-HT-nitrato</b>	12,5	7,8	2,2
<b>5-HT-EDTA</b>	12,8	7,6	2,1
<b>5-HT-tartrato</b>	13,0	7,5	2,1
<b>5-HT-acetato</b>	12,7	7,6	2,1
<b>5-HT-0°C</b>	12,4	7,8	2,2
<b>5-HT-v.a.5</b>	12,6	7,7	2,2
<b>5-HT-3M</b>	12,7	7,6	2,1
<b>5-HT-0°C-v.a.5</b>	12,3	7,9	2,2
<b>5-HT-pH neutro</b>	12,8	7,6	2,1

Tabla 4.4.13.- Caracterización de las muestras reducidas.

En la tabla 4.4.13 se muestran los resultados de caracterización correspondientes a las muestras reducidas. Podemos observar como el tamaño de partícula correspondiente al níquel metálico (después del tratamiento de activación a 1023 K) es similar en todas las muestras, al igual que ocurre con la dispersión y el área activa.

### *Comportamiento catalítico*

Muestra	Conversión de hidrocarburo (%)	coque (% en peso)
<b>5-HT</b>	6,9	3,6
<b>5-HT-nitrato</b>	6,2	3,7
<b>5-HT-EDTA</b>	4,3	3,8
<b>5-HT-tartrato</b>	3,9	3,9
<b>5-HT-acetato</b>	4,1	4,0
<b>5-HT-0°C</b>	8,2	3,3
<b>5-HT-v.a.5</b>	7,9	3,4
<b>5-HT-3M</b>	4,6	3,8
<b>5-HT-0°C-v.a.5</b>	8,0	3,5
<b>5-HT-pH neutro</b>	4,2	4,2

**Tabla 4.4.14.-** Conversión de hidrocarburo y contenido en carbono de las muestras después del test catalítico. (P = 1 atm., T = 823 K, S/C = 3 mol H<sub>2</sub>O/ mol C, nafta/agua/H<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> = 2/38/5/55, W = 0.4 g de catalizador, W/F = 4.6 g h / mol HC, G<sub>total</sub>HSV = 281450 h<sup>-1</sup>, GHSV = 110360 h<sup>-1</sup>, LHSV = 30 h<sup>-1</sup>)

En la tabla 4.4.14 se muestran los resultados de conversión de hidrocarburo, obtenidos para las distintas muestras preparadas, en un ensayo isoterma, y también el contenido en carbono que presentan las muestras después de este ensayo. En ella vemos que las muestras 5-HT-0°C, 5-HT-v.a.5 y 5-HT-0°C-v.a.5, preparadas con distinta temperatura de envejecido del gel y velocidad de adición de las disoluciones respectivamente, son las que presentan mejoras en la actividad catalítica y en la resistencia a formar depósitos de coque, con respecto a la muestra estándar, siendo estas las muestras que presentan un área específica ligeramente superior (excepto 5-HT-0°C-v.a.5). Mientras que las muestras preparadas con un anión interlamina diferente al carbonato, pH neutro y concentración superior de iones en las disoluciones, presentan actividad catalítica menor que la muestra estándar y un contenido en carbono ligeramente superior.



De este estudio podríamos llegar a la conclusión de que la actividad catalítica del material está relacionada con el área específica que éste presenta.

#### 4.4.7.- Otros métodos de preparación

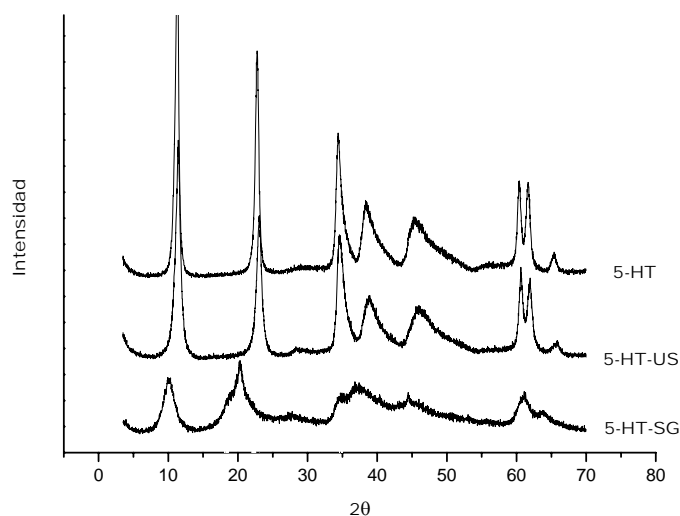
##### *Preparación de los materiales*

En este apartado hemos estudiado otros modos de preparación de HDL. La descripción de cómo se han preparado las distintas muestras estudiadas en este apartado, se ha descrito en el capítulo 3, procedimiento experimental. La nomenclatura utilizada para estas muestras es la siguiente:

- **5-HT**: HDL NiMgAl preparada por el método estándar de precipitación, en medio básico y con anión carbonato entre las láminas, contenido de níquel 5%
- **5-HT-US**: HDL NiMgAl preparada en un baño de ultrasonidos
- **5-HT-SG**: HDL NiMgAl preparada mediante un método sol-gel

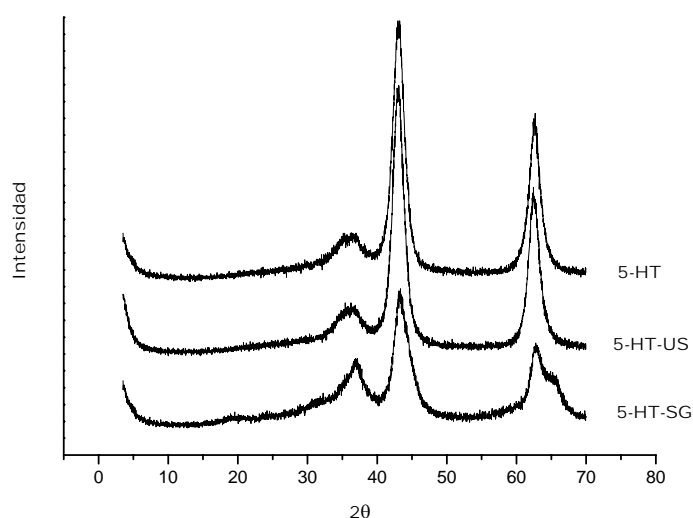
Todas las muestras estudiadas en este apartado tienen un 5% de níquel.

##### *Caracterización de los materiales preparados*



**Figura 4.4.53.-** DRX muestras sin calcinar.

En la figura 4.4.53 vemos los diagramas de difracción de rayos X correspondientes a las muestras obtenidas mediante diferentes métodos, antes de la etapa de calcinación. La muestra 5-HT-US presenta un diagrama muy similar a la muestra 5-HT, que es el correspondiente a un HDL, mientras que la muestra 5-HT-SG presenta un diagrama en el cual las señales de difracción están menos definidas con respecto a la muestra 5-HT, esto puede ser debido a que la estructura está más desordenada.

**Figura 4.4.54.-** DRX muestras calcinadas.

En la figura 4.4.54 vemos los diagramas de difracción de rayos X correspondientes a las muestras obtenidas mediante diferentes métodos, después de la etapa de calcinación. Las tres muestras muestran un diagrama similar, siendo ligeramente diferentes la anchura de los picos.

Muestra	área BET (m <sup>2</sup> /g <sub>cat</sub> )	T <sub>max red</sub> (K)
5-HT	210	1098
5-HT-SG	213	1098
5-HT-US	221	973

**Tabla 4.4.15.-** Caracterización muestras calcinadas.

En la tabla 4.4.15 vemos los resultados de caracterización correspondientes a las muestras estudiadas en este apartado, después de la etapa de calcinación. La muestra 5-HT-US es la que presenta un mayor superficie específica, pero por otro lado, el tamaño de partícula es mayor y la interacción metal-soporte es menor.

Muestra	$d_{Ni}$ (nm)	dispersión (%)	área activa ( $m^2_{Ni}/g_{cat}$ )
5-HT	12	7,8	2,2
5-HT-SG	16	5,9	1,7
5-HT-US	11	8,8	2,5

Tabla 4.4.16.- Caracterización muestras reducidas.

En la tabla 4.4.16 se muestran los resultados de caracterización correspondientes a las muestras estudiadas en este apartado reducidas. La muestra 5-HT-SG es la que presenta un mayor tamaño de partícula, menor dispersión y menor área activa; la muestra 5-HT-US es la que presenta menor tamaño de partícula, mayor dispersión y mayor área activa.

### Comportamiento catalítico

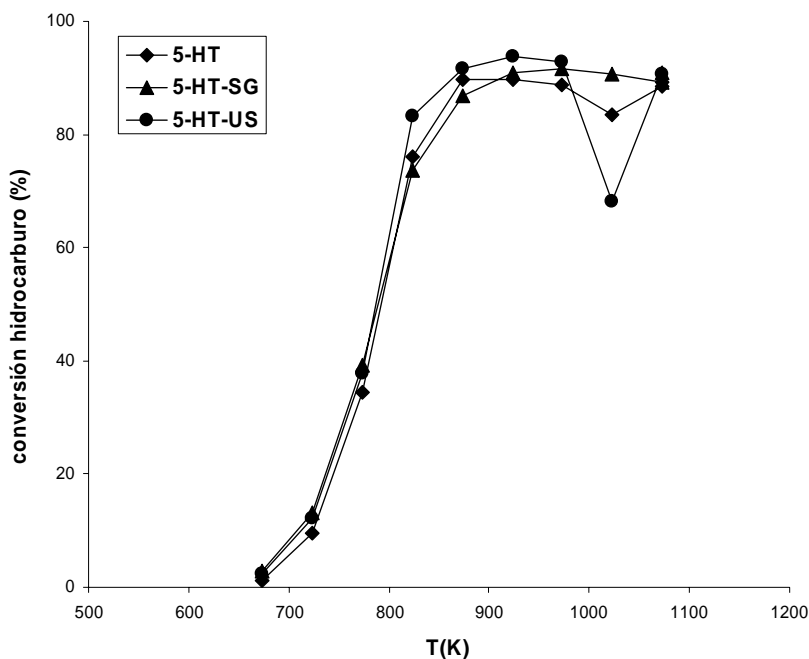
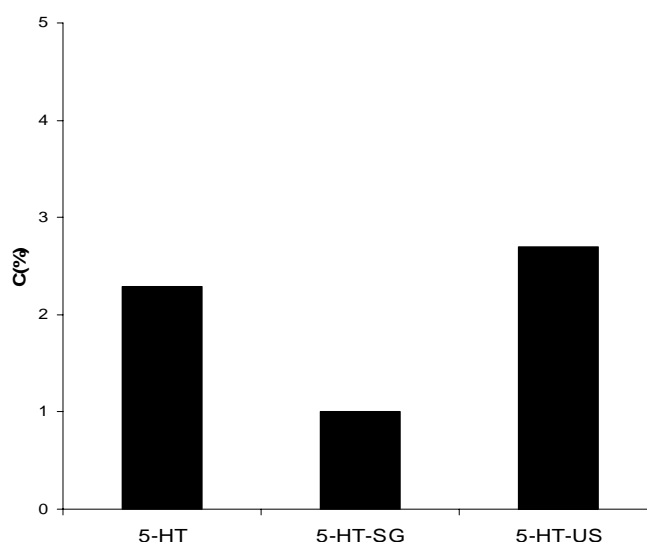


Figura 4.4.55.- Conversión de hidrocarburo en función de la temperatura. (P = 1 atm., T = 673-1073 K, S/C = 3 mol H<sub>2</sub>O/ mol C, nafta/agua/H<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> = 2/38/5/55, W = 0.5 g de catalizador, W/F = 5.8 g h / mol HC, G<sub>total</sub>HSV = 225160 h<sup>-1</sup>, GHSV = 88288 h<sup>-1</sup>, LHSV = 24 h<sup>-1</sup>)

En la figura 4.4.55 se muestra la actividad catalítica que presentan los materiales estudiados en este apartado en un rango de temperaturas. En esta figura observamos que la actividad catalítica que presenta el material obtenido por el método estándar en el proceso estudiado, no mejora al utilizar otro tipo de métodos para su síntesis. A pesar de que la muestra 5-HT-US presenta una conversión ligeramente superior a partir de 823K, la disminución de la conversión que ocurre a 1023 K es mayor que la que presenta la muestra obtenida por el método estándar. Por otro lado, la muestra 5-HT-SG, a pesar de no presentar mayor actividad catalítica, no disminuye la conversión a 1023K.

En la figura 4.4.56 se muestra el contenido en carbono que presentan los catalizadores estudiados después del ensayo catalítico realizado.



**Figura 4.4.56.-** Contenido de carbono de las muestras usadas en reacción. (Condiciones de operación igual a las de la figura 4.4.55)

En esta figura observamos que la muestra preparada por el método sol-gel presenta mayor resistencia a la formación de carbono, asociada esta característica al menor tamaño de partícula del níquel como vemos en la tabla 4.4.4.

En la tabla 4.4.17 se muestra el cálculo de la actividad intrínseca de los distintos materiales estudiados, preparados por distintos métodos. Observándose que la actividad

intrínseca del material preparado por el método sol-gel es ligeramente mayor que la del material preparado por el método de precipitación estándar.

Muestra	área activa ( $\text{m}^2_{\text{Ni}}/\text{g}_{\text{cat}}$ )	conversión HC $X_{873\text{K}}$	actividad intrínseca ( $\text{mol HC conv} / \text{m}^2_{\text{Ni}} / \text{h}$ )
<b>5-HT</b>	2,2	76	6,0
<b>5-HT-SG</b>	1,7	74	<b>7,6</b>
<b>5-HT-US</b>	2,5	<b>83</b>	5,8

**Tabla 4.4.17.-** Actividad intrínseca de los materiales preparados por métodos de síntesis diferentes.

#### 4.4.8.- Exfoliación de hidróxidos dobles laminares

##### *Preparación de los materiales*

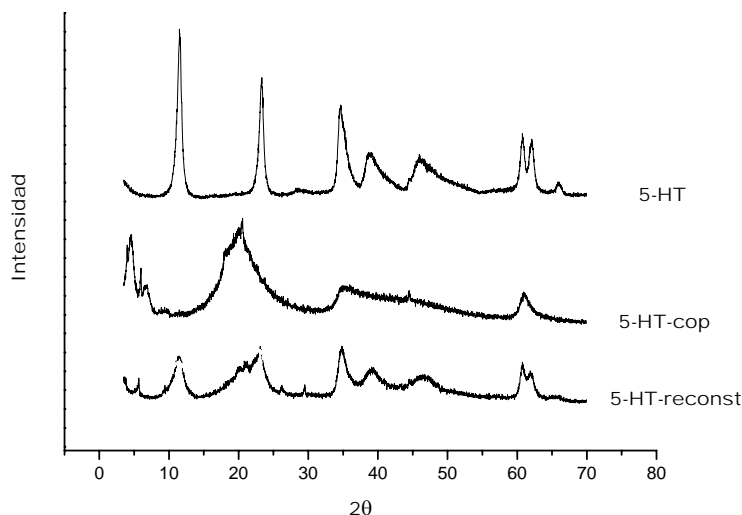
La descripción de cómo se han preparado las distintas muestras estudiadas en este apartado, se encuentra detallada en el apartado 3.2 del capítulo 3, procedimiento experimental.

Para comparar con estos materiales se ha preparado un HDL NiMgAl con el mismo contenido de níquel (5% en peso). Las muestras se han nombrado como sigue:

- **5-HT**: HDL NiMgAl obtenido por el método estándar
- **5-HT-cop**: HDL NiMgAl obtenido mediante precipitación directa con anión oleato interlaminar realizando la precipitación en atmósfera inerte y utilizando agua descarbonatada
- **5-HT-recons**: HDL NiMgAl calcinado y reconstruido con anión oleato en atmósfera inerte y utilizando agua descarbonatada para la rehidratación

##### *Caracterización de los materiales preparados*

Los materiales preparados se han caracterizado mediante diversas técnicas y los resultados obtenidos son los siguientes.



**Figura 4.4.57.-** DRX muestras sin calcinar.

En la figura 4.4.57 podemos ver los diagramas de difracción de rayos X correspondientes a las muestras estudiadas en este apartado. La muestra 5-HT es la que presenta unas señales de difracción más definidas, mientras que las muestras 5-HT-recons y 5-HT-cop presentan menos cristalinidad, concretamente la muestra 5-HT-cop es la que presenta unas señales más anchas y menor intensidad.

Muestra	d(110) (Å)	d(006) (Å)	a(Å)	c(Å)
<b>5-HT</b>	1,5225	3,8161	3,0450	22,8965
<b>5-HT-recons</b>	1,5237	4,4642	3,0473	26,7853
<b>5-HT-cop</b>	1,5217	4,6670	3,0434	28,0021

**Tabla 4.4.18.-** Parámetros cristalográficos.

En la tabla 4.4.18 vemos algunos parámetros cristalográficos obtenidos a partir de los diagramas de difracción de rayos X. El valor del parámetro c nos indica la distancia entre las láminas, siendo mayor para las muestras en las que se ha introducido el anión oleato que la que contiene carbonato, la muestra en la que el oleato se ha introducido por coprecipitación directamente es la que presenta una mayor separación entre las láminas.

Los diagramas de difracción de rayos X correspondientes a las muestras calcinadas (figura 4.4.58) presentan la misma forma para las muestras estudiadas en este

apartado. Otros resultados de caracterización correspondientes a las muestras calcinadas se recogen en la tabla 4.4.19.

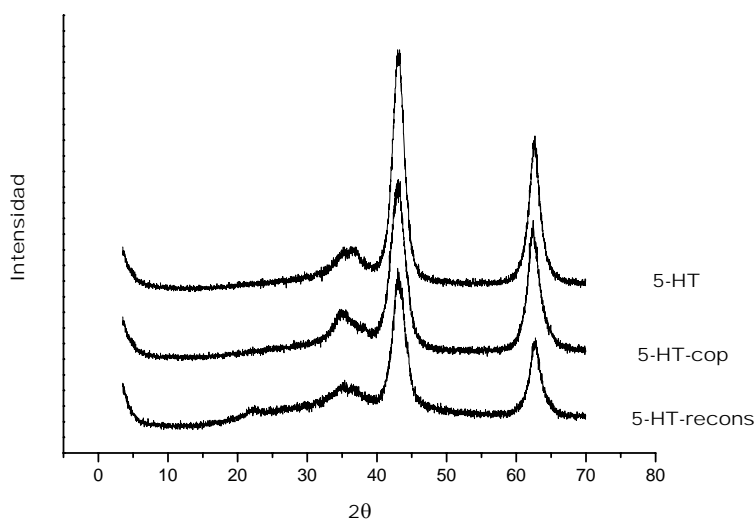


Figura 4.4.58.- DRX muestras calcinadas.

Muestra	área BET (m <sup>2</sup> /g <sub>cat</sub> )	T <sub>max red</sub> (K)
5-HT	230	1098
5-HT-recons	257	1088
5-HT-cop	121	1043

Tabla 4.4.19.- Caracterización muestras calcinadas.

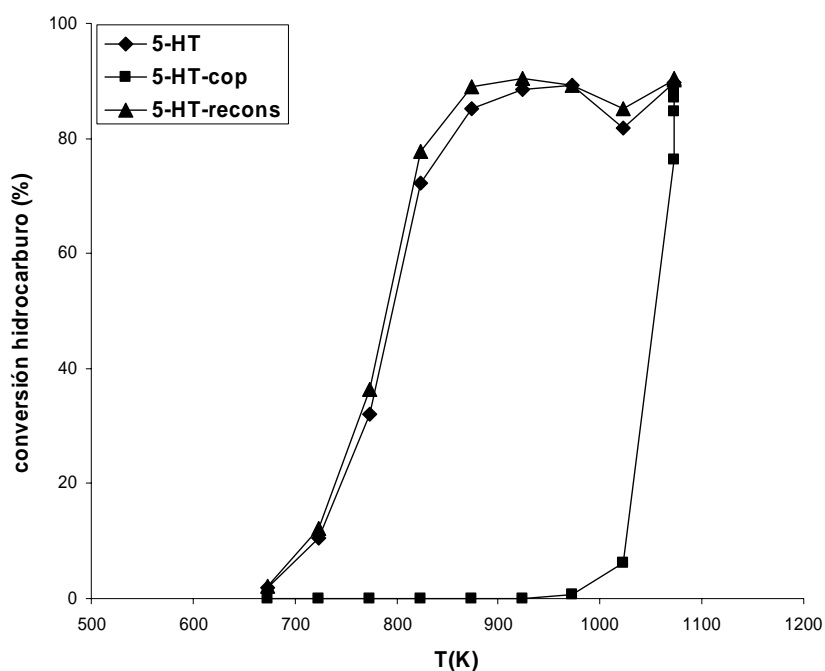
La muestra 5-HT-recons es la que presenta un área específica ligeramente inferior, mientras que el tamaño de partícula y el grado de interacción es similar al de la muestra estándar. Por otro lado, la muestra 5-HT-cop presenta un tamaño de partícula mayor, un área específica menor y un grado de interacción metal-soporte menor que la muestra estándar.

Muestra	d <sub>Ni</sub> (nm)	dispersión (%)	área activa (m <sup>2</sup> <sub>Ni</sub> /g <sub>cat</sub> )
5-HT	12	7,8	2,2
5-HT-recons	10	9,7	2,7
5-HT-cop	12	8,1	2,3

Tabla 4.4.20.- Caracterización muestras reducidas.

En la tabla 4.4.20 en la que podemos observar los resultado de caracterización de las muestras después de la etapa de reducción, vemos que la muestra 5-HT-recons es la que presenta menor tamaño de partícula de níquel, mayor dispersión y mayor área activa que la muestra estándar, mientras que la muestra 5-HT-cop presenta características similares a la muestra estándar.

### Comportamiento catalítico



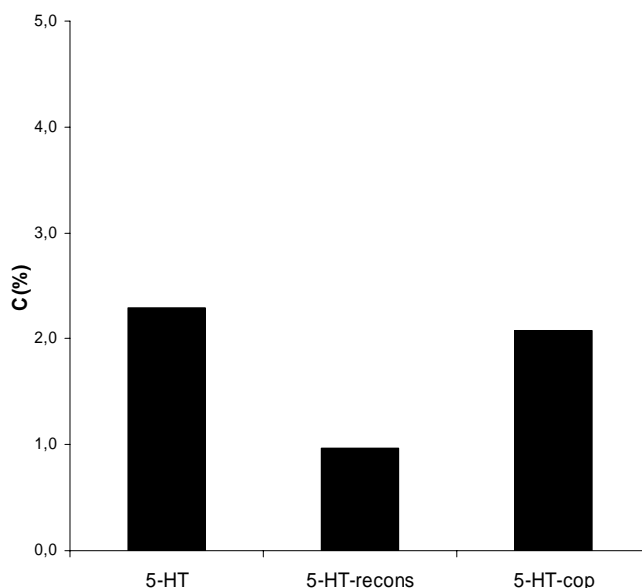
**Figura 4.4.59.-** Conversión de nafta en función de la temperatura. (Condiciones de operación igual a las de la figura 4.4.55).

En la figura 4.4.59 se muestra la actividad catalítica que presentan los materiales estudiados en un rango de temperaturas. En esta figura observamos que la actividad catalítica que presenta el material obtenido por reconstrucción del HDL con anión oleato presenta mayor actividad catalítica que el material obtenido por precipitación directa del HDL con anión oleato. Además la muestra 5-HT-recons también presenta una actividad catalítica ligeramente superior a la que presenta la muestra original 5-HT.

En la figura 4.4.60 podemos observar la resistencia a la formación de carbono, en ella se muestra el contenido que presentan las muestras en carbono después del ensayo de actividad catalítica. La muestra 5-HT-recons es la que presenta un menor



contenido en carbono, mientras que las muestras 5-HT-cop y 5-HT muestran un contenido en carbono similar.



**Figura 4.4.60.-** Contenido de carbono de las muestras usadas en reacción. (Condiciones de operación igual a las de la figura 4.4.55).

Muestra	área activa ( $\text{m}^2_{\text{Ni}}/\text{g}_{\text{Scat}}$ )	conversión HC $X_{823\text{K}}$	actividad intrínseca ( $\text{mol HC conv} / \text{m}^2_{\text{Ni}} / \text{h}$ )
<b>5-HT</b>	2,2	72	<b>5,7</b>
<b>5-HT-recons</b>	2,7	<b>78</b>	4,9
<b>5-HT-cop</b>	2,3	0	0,0

**Tabla 4.4.21.-** Cálculo de la actividad intrínseca de níquel.

Como vemos en la tabla 4.4.21, la muestra original (5-HT) es la que presenta una mayor actividad intrínseca.

#### 4.4.9.- Discusión de los resultados

Los catalizadores obtenidos después de los tratamientos de calcinación / reducción de materiales con estructura tipo hidrotalcita, están caracterizados por poseer cristalitas metálicas altamente dispersados y estabilizados dentro de una matriz inerte

con alta área superficial, estos materiales son adecuados para ser empleados en el proceso de reformado de nafta con vapor de agua.

En los catalizadores a usar en la reacción de reformado de hidrocarburos con vapor de agua, interesa que exista una fuerte interacción del níquel con el soporte, así, después de la etapa de reducción, se obtiene un material en el que el níquel está más disperso y presenta un tamaño de partícula menor. Esta propiedad es beneficiosa para obtener un material con elevada resistencia a la formación de carbono, que es el principal inconveniente del proceso estudiado.

Los parámetros de síntesis tienen una influencia importante en la interacción metal-soporte, cuando se consigue una fuerte interacción metal-soporte más favorable es la estructura del catalizador para obtener partículas altamente dispersas de níquel.

La carga de níquel, la composición del material precursor, las temperaturas de calcinación y reducción, y el método de incorporación de la especie activa, se deben optimizar para conseguir un material que presente elevada actividad catalítica y elevada resistencia a la formación de carbono. La situación ideal sería combinar todas estas variables para obtener un material que presente la adecuada combinación de propiedades texturales (dispersión, forma y tamaño de las partículas metálicas, área superficial y proporción de los distintos planos metálicos superficiales) para que la recombinación de las especies  $C_1$  (procedentes de la adsorción-disociación del hidrocarburo) con las especies oxígeno (procedentes de la disociación del agua) tenga lugar a la misma velocidad a la que se forman a partir de la escisión de los enlaces C-C, y así evitar que permanezcan adsorbidas el tiempo suficiente para formar coque.

A partir de los resultados experimentales de este trabajo para la reacción de reformado de hidrocarburos con vapor ( $P = 1 \text{ atm}$ ,  $T = 873 \text{ K}$  y  $S/C = 3 \text{ mol H}_2\text{O/mol C}$ ) llegamos a la conclusión de que para usar un material basado en óxidos mixtos conviene prepararlo a partir de la descomposición térmica de HDLs con un contenido en níquel no superior al 20%, con una relación  $\text{Al}/(\text{Al}+\text{Mg})$  entre el 20-30% (mayor contenido en magnesio, no calcinar los materiales precursores del óxido mixto a más de 923 K, y no reducir la muestra oxidada a más de 973 K, para conseguir un grado de interacción metal-soporte adecuado y una combinación adecuada de las propiedades

texturales que permita obtener suficiente actividad y resistencia a la formación de carbono.

### ***Composición***

El aumento del contenido de níquel produce un aumento en el área activa de níquel, pero también un aumento del tamaño de las partículas de níquel, ofreciendo, por un lado, un aumento en la actividad catalítica del material pero también una disminución en resistencia a la formación de carbono.

El soporte y sus características parecen desempeñar un papel importante en el funcionamiento de los catalizadores derivados de HDLs. Aumentando el contenido de magnesio obtenemos un grado de interacción metal-soporte más fuerte, y aumentando el contenido de aluminio obtenemos mayor área superficial específica. Por lo tanto, hay una relación aluminio/magnesio óptima.

El rendimiento del catalizador se relaciona fuertemente con el tamaño de partícula de níquel y con el soporte y sus características (composición, área específica).

### ***Tratamientos térmicos***

Un aumento en la temperatura de calcinación produce una disminución en el área activa de níquel y un aumento en el tamaño de partícula de níquel, ofreciendo una disminución en la actividad catalítica y en la resistencia a la formación de carbono. La temperatura de calcinación debe ser suficientemente grande para desarrollar mesoporosidad en el material y por tanto área superficial, y también obtener un adecuado grado de interacción metal-soporte, pero no demasiado elevada para evitar el sinterizado del material.

Un aumento de la temperatura de reducción produce un aumento del área activa de níquel, pero también aumenta el tamaño de las partículas de níquel, ofreciendo un aumento en la actividad (hasta una temperatura de reducción determinada) pero una disminución en la resistencia a la formación de carbono. La temperatura de reducción

debe ser suficientemente grande obtener un mayor grado de reducción en este tipo de materiales en los cuales la interacción metal-soporte es elevada, y por tanto desarrollar mayor área activa, pero no demasiado elevada para evitar el sinterizado de las partículas metálicas de níquel.

### ***Método de incorporación del níquel***

La incorporación del níquel por el método de precipitación da lugar, después de la etapa de activación, a la formación de partículas más pequeñas y dispersas del níquel que la incorporación del metal por el método de impregnación. Esto da lugar a materiales con mayor actividad catalítica y mayor resistencia a la formación de coque.

### ***Otras variables de síntesis estudiadas***

Las distintas variables de síntesis estudiadas en este apartado (pH de la síntesis, velocidad de adición de las disoluciones, temperatura de envejecido del gel, concentración de iones en las disoluciones adicionadas, anión interlaminar) dan lugar a pequeños cambios en las propiedades estructurales del material lo que da lugar a un comportamiento catalítico distinto. En los casos en los que se ha obtenido un material con menor cristalinidad, como los materiales HDL sintetizados con aniones diferentes al carbonato, después de calcinar se obtiene un material con un mayor tamaño de partícula y área específica menor, lo que posteriormente da como resultado una actividad catalítica menor.

En los casos en los que el material se ha sintetizado con una velocidad de adición mayor y/o se ha envejecido a temperaturas menores que el material estándar, se han obtenido materiales con área específica ligeramente superior y mejor comportamiento catalítico.

Cuando la síntesis del material HDL se realiza a partir de disoluciones con una concentración de iones mayor o cuando se sintetiza a pH neutro, se obtiene un material con un área específica ligeramente inferior que presenta una actividad catalítica menor.

De este estudio podríamos llegar a la conclusión de que la actividad catalítica del material está relacionada con el área específica que éste presenta.

### ***Método de preparación***

El método de preparación influye sobre las propiedades físico-químicas del material, en este apartado hemos visto como el método de preparación sol-gel presenta un comportamiento catalítico mejor, desde el punto de vista que la disminución de la conversión que tiene lugar a 1023 K no es evidente para este material, además de que presenta menor contenido en carbono después del ensayo de actividad catalítica, lo que indica que este material presenta mayor resistencia a la formación de carbono.

### ***Exfoliación del material de tipo HDL con estructura del tipo hidrotalcita***

Hemos visto en este apartado que los HDL son materiales capaces de albergar aniones voluminosos en su estructura, pudiendo separar así las láminas. Pero después de calcinar este material se obtiene un óxido mixto de propiedades muy similares a la muestra original, en el caso en el que se ha reconstruido el HDL original previamente calcinado. El comportamiento catalítico es peor en el caso en el que el material se ha intentado coprecipitar directamente con el anión oleato entre sus láminas.

### *4.5.- Influencia de la composición del HDL y de la presencia de otros elementos*

En los apartados anteriores 4.2 y 4.3 hemos visto como los HDL que contienen metales reducibles, después de la descomposición térmica dan lugar a un óxido mixto que, sometido al apropiado tratamiento de activación, da lugar a un catalizador del tipo metal soportado. Este material se caracteriza por presentar cristales metálicos dispersos en una matriz de área superficial elevada y una actividad catalítica muy buena en el proceso de reformado de hidrocarburos con vapor de agua. Hemos visto también que estos materiales se pueden diseñar controlando la naturaleza de los centros activos y de su entorno, así como las propiedades físico-químicas, estructurales y texturales (área específica, tamaño de partículas metálicas, área activa, dispersión metálica, etc.) dependiendo del grado de interacción metal-soporte. Este grado de interacción se establece en las distintas etapas de síntesis modificando, la carga metálica, la composición del precursor, los tratamientos térmicos y el método de introducción de las especies activas.

Estos materiales se pueden preparar con multitud de cationes en su estructura obteniendo materiales con propiedades catalíticas diferentes. El siguiente paso a seguir es preparar materiales de distinta composición a la de NiMgAl, que hemos estudiado en los apartados anteriores, y estudiar su comportamiento catalítico en el proceso de reormado de hidrocarburos. Para ello hemos elegido elementos que son activos para la reacción de reformado o bien se introducen en la formulación de catalizadores usados en este proceso por su acción como promotores.

En la introducción hemos visto los elementos que se introducen en la formulación de los catalizadores de reformado basados en níquel, bien por su acción como promotores de la actividad, bien por su efecto de mejora en cuanto a la resistencia frente a los distintos mecanismos de desactivación, como son la formación de coque y la sinterización.

### 4.5.1.- Elementos introducidos por precipitación

Así, en el presente apartado se ha estudiado el efecto de la composición de estos materiales al sustituir, total o parcialmente, el níquel, el magnesio o el aluminio del catalizador base por otros elementos, sobre la estructura y reactividad que presentan en el proceso indicado. El Ni se ha sustituido por otros metales que muestran actividad catalítica en el proceso estudiado, tales como Co, Cu, Pd ó Ru y así determinar la actividad de otros metales en el proceso; el Mg se ha sustituido por Mn, Zn, Ca ó Li (y también por Cu o Co en los casos en los que sólo se ha sustituido de forma parcial); y el Al se ha sustituido por Fe, Cr, La ó Ce. De esta manera tratamos de determinar la influencia de otros elementos distintos del magnesio o el aluminio sobre la actividad intrínseca del níquel.

La preparación de los materiales estudiados en este apartado se ha descrito en la parte correspondiente del capítulo 3, procedimiento experimental. El comportamiento de estos materiales en el proceso estudiado se ha comparado con el que presenta el material en el que no hemos sustituido ninguno de los tres elementos denominado NiMgAl.

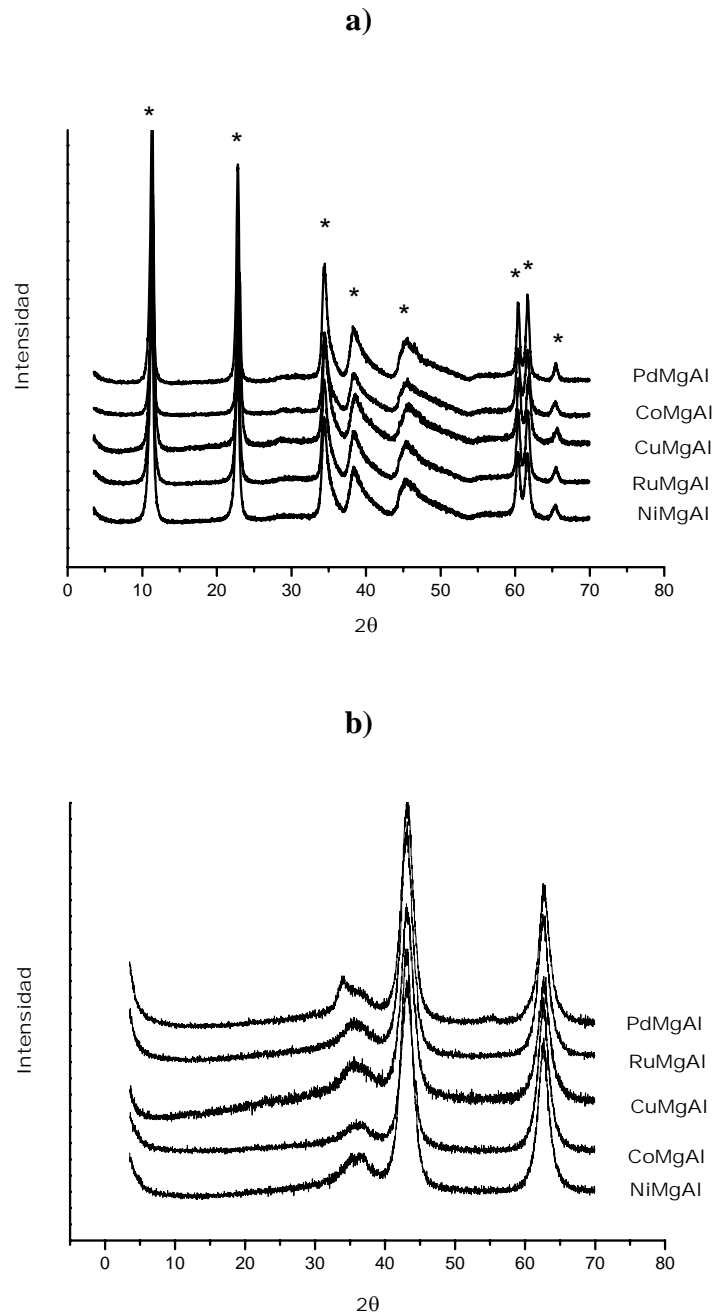
Los materiales obtenidos (muestras calcinadas, reducidas y usadas para medidas de actividad catalítica) han sido caracterizados por varias técnicas para correlacionar los resultados de actividad catalítica con sus características estructurales.

#### 4.5.1.1.- Sustitución total de níquel, materiales del tipo $HT-M^{2+}/Mg/Al$

##### *Caracterización de los materiales preparados*

La nomenclatura que hemos seguido es XMgAl, donde X representa el elemento por el cual se ha sustituido totalmente el níquel. En la tabla 4.5.1 aparece la composición de los materiales sintetizados, con un 5% en peso de Ni, Cu ó Co, un 1 % en peso de Pd ó Ru y el resto Mg y Al manteniendo siempre la relación  $Al/(Al+Mg+M) = 0.25$ , donde  $M = Ni, Cu, Co, Pd \text{ ó } Ru$ .

En la figura 4.5.1a se muestran los diagramas de difracción de rayos X correspondientes a los materiales sintetizados previamente a la etapa de calcinación, en esta figura vemos como todas las muestras presentan la estructura de HDL tipo hidrotalcita, que después de calcinar da lugar a un óxido mixto amorfo (figura 4.5.1b), mesoporoso con área específica elevada como podemos ver en la tabla 4.5.2.



**Figura 4.5.1.-** DRX muestras del tipo **HT-M<sup>2+</sup>/Mg/Al**. a) antes de la etapa de calcinación \*:  $[M^{2+}_{1-x} M^{3+}_x (OH)_2]^{x+} [A_{x/n}]_{n-} \cdot nH_2O$ , b) después de calcinar.



muestra	porcentaje en peso				proporción molar			R Al/(Al+Mg+M)
	M(II)	Mg	Al	O	Al	Mg	M(II)	
NiMgAl	5,1	37,5	14,6	42,7	25,0	71,0	4,0	0,25
CuMgAl	4,9	38,4	14,9	41,8	25,0	71,5	3,5	0,25
CoMgAl	5,1	39,9	15,5	39,5	25,0	71,2	3,8	0,25
PdMgAl	1,0	41,9	15,5	41,6	25,0	74,6	0,4	0,25
RuMgAl	0,9	37,7	14,0	47,4	25,0	74,6	0,4	0,25

Tabla 4.5.1.- Composición de las muestras tipo HT-M<sup>2+</sup>/Mg/Al.

En la figura 4.5.2 vemos que los metales más difícilmente reducibles son el Ni y el Co, mientras que el Cu, Ru y sobre todo el Pd (que presenta un pequeño pico a temperatura prácticamente ambiente) se reducen a temperaturas mucho más bajas.

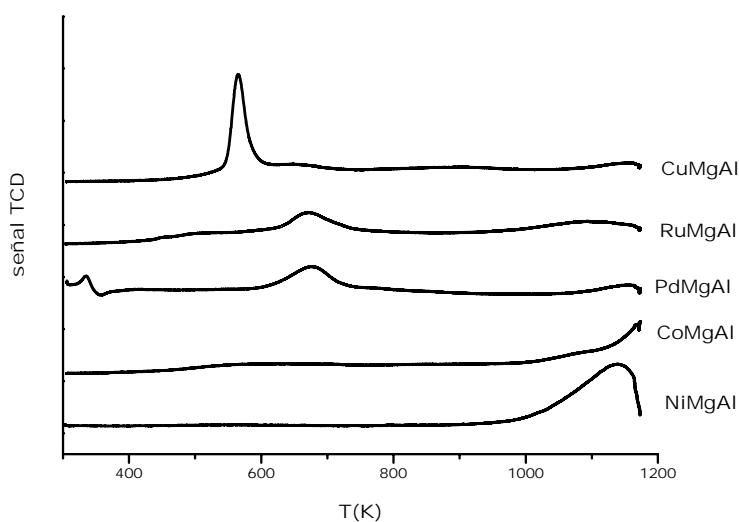


Figura 4.5.2.- Curvas TPR muestras del tipo HT-M<sup>2+</sup>/Mg/Al.

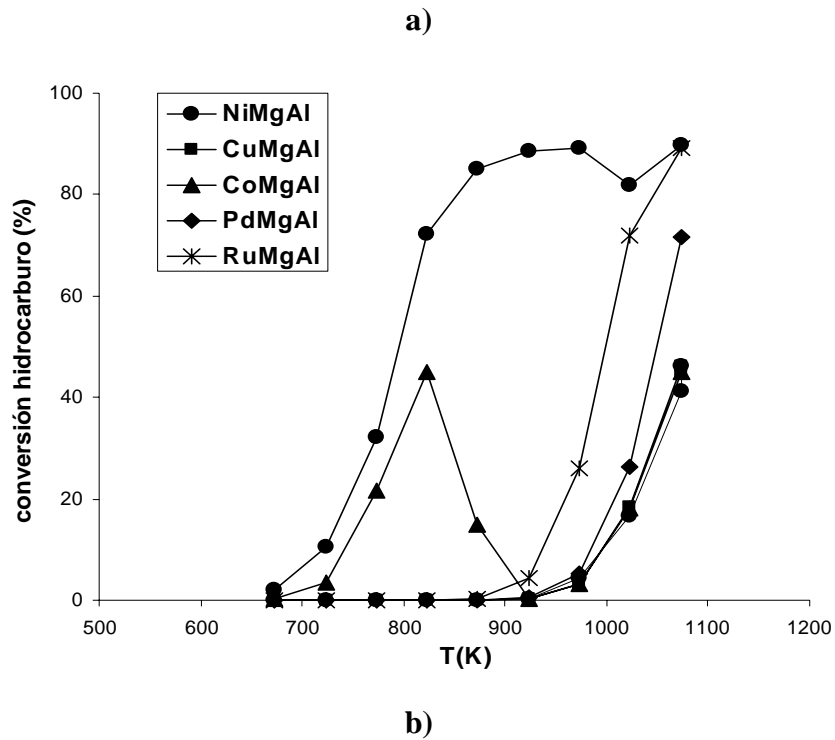
Muestra	área BET (m <sup>2</sup> /g <sub>cat</sub> )
NiMgAl	229
CuMgAl	222
CoMgAl	233
PdMgAl	218
RuMgAl	201

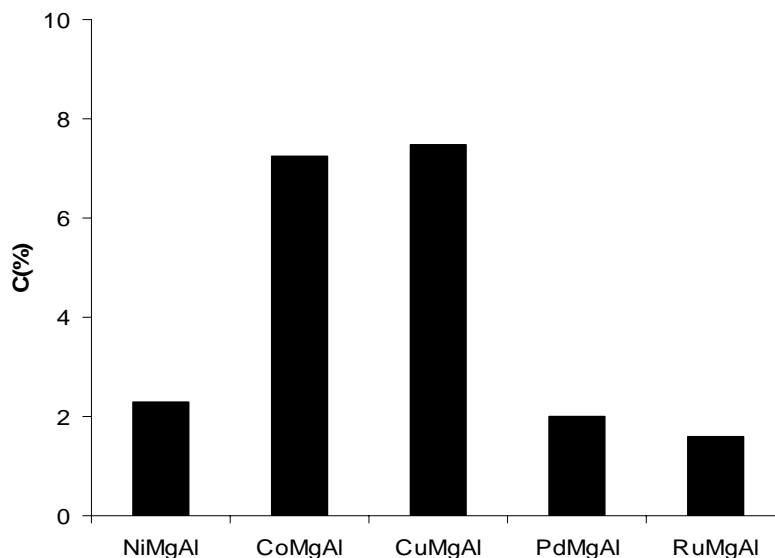
Tabla 4.5.2.- Caracterización de las muestras tipo HT-M<sup>2+</sup>/Mg/Al calcinadas.

muestra	d <sub>Ni</sub> (nm)	dispersión (%)	área activa (m <sup>2</sup> <sub>Ni</sub> /g <sub>cat</sub> )
NiMgAl	13	7,8	2,2

**Tabla 4.5.3.-** Caracterización de las muestras tipo **HT-M<sup>2+</sup>/Mg/Al** reducidas.**Comportamiento catalítico**

En la figura 4.5.3 se muestra el comportamiento catalítico de estos materiales en el proceso de reformado de nafta con vapor de agua. La muestra de NiMgAl es la más activa en todo el rango de temperaturas estudiado y también es la más resistente a la formación de coque con excepción de las muestras PdMgAl y RuMgAl que, al estar basadas en metales nobles que no disuelven el carbono (14), presentan un menor contenido en carbono después de la reacción.





**Figura 4.5.3.-** a) Conversión de hidrocarburo y b) contenido en carbono después del ensayo catalítico a temperatura programada,  $t_R = 270$  min; muestras de tipo **HT- $M^{2+}$ /Mg/Al**. ( $P = P_{atm}$ ,  $T = 673$ - $973$  K,  $S/C = 3$  mol  $H_2O$ /át C, nafta/agua/ $H_2/N_2 = 2/38/5/55$ ,  $W = 0.5$  g de catalizador,  $W/F = 5.8$  g h / mol HC,  $G_{total}HSV = 225160$  h $^{-1}$ ,  $GHSV = 88288$  h $^{-1}$ ,  $LHSV = 24$  h $^{-1}$ )

#### 4.5.1.2.- Sustitución total de magnesio, materiales del tipo HT-Ni/ $M^{2+}$ /Al

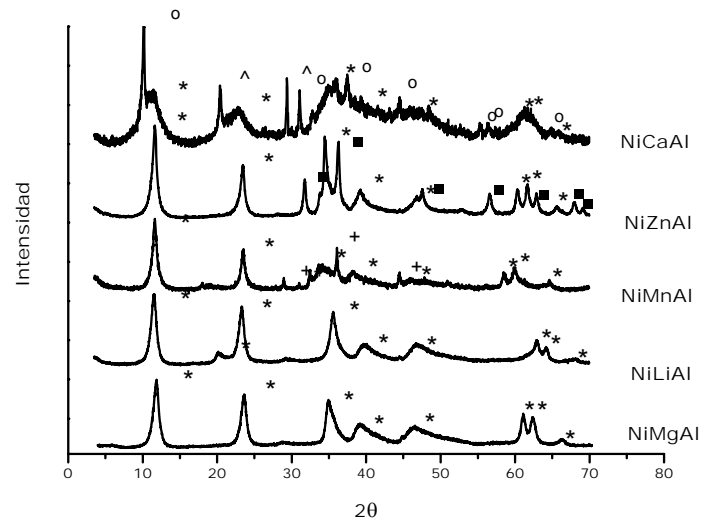
##### Caracterización de los materiales preparados

El Mg del catalizador base NiMgAl se ha sustituido por Mn, Zn, Ca ó Li, para determinar la influencia de otros elementos sobre la actividad intrínseca del níquel. En la tabla 5.4 aparece la composición de estos materiales sintetizados con un 10% en peso de níquel, el resto está constituido por el elemento que sustituye al Mg (M) y Al manteniendo siempre la relación  $Al/(Al+M+Ni) = 0.25$ . La nomenclatura que hemos seguido es NiXAl, donde X representa el elemento por el cual se ha sustituido totalmente el magnesio.

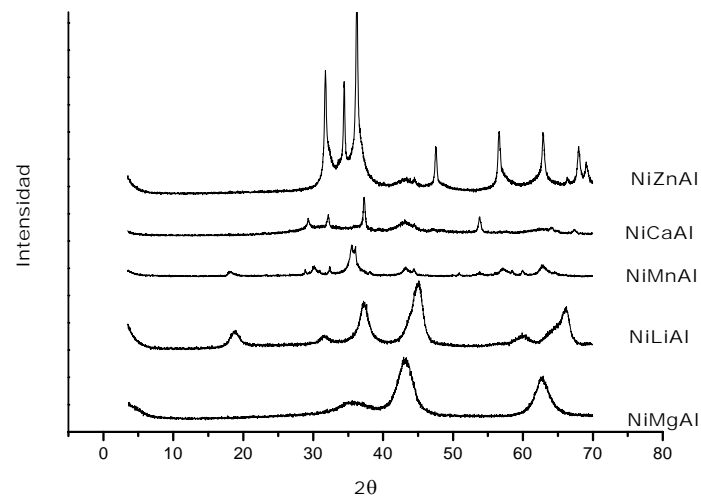
En la figura 4.5.4a se muestran los diagramas de difracción de rayos X correspondientes a los materiales sintetizados previamente a la etapa de calcinación, en esta figura vemos que las muestras presentan señales de difracción correspondientes a la estructura de HDL de tipo hidrotalcita, excepto las muestras NiCaAl y NiZnAl que además de estas señales de difracción presentan picos de difracción correspondientes a

los carbonatos de calcio y de zinc respectivamente; la muestra NiMnAl es la que presenta las señales de difracción de menor intensidad indicando la baja cristalinidad de la estructura formada. La figura 4.5.4b presenta los diagramas de difracción correspondientes a las muestras preparadas después de la etapa de calcinación, la anchura de las bandas de difracción relacionada con el tamaño de partícula cristalina, nos indica que la muestra NiMgAl es la que presenta un menor tamaño de partícula y por tanto una mayor superficie específica, esto lo podemos comprobar en la tabla 4.5.5. En la tabla 4.5.5 también podemos observar la caracterización de las muestras reducidas, las muestras NiZnAl y NiMgAl son las que presentan una mayor superficie activa, mayor dispersión del níquel y menor tamaño de partícula del mismo.

a)

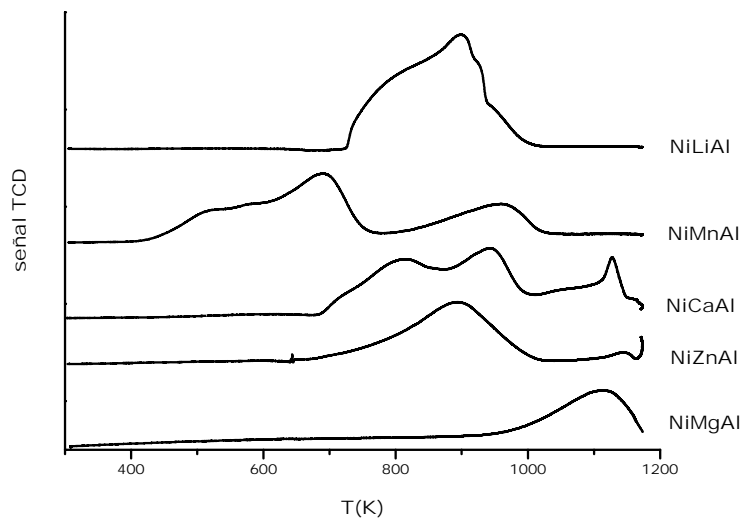


b)



**Figura 4.5.4.-** DRX muestras del tipo **HT-Ni/M<sup>2+</sup>/Al**. a) antes de la etapa de calcinación \*:  $[M^{2+}_{1-x} M^{3+}_x (OH)_2]^{x+} [A_{x/n}]_n \cdot mH_2O$ , o:  $Ca_2Al(OH)_7 \cdot 13H_2O$ , ^:  $CaCO_3 \cdot H_2O$ , +:  $Mn_2O_3$ , •:  $ZnO$ , b) después de calcinar.

En la figura 4.5.5 vemos las curvas de termorreducción programada para las distintas muestras. En esta figura vemos como la reducción del níquel se desplaza hacia temperaturas más bajas con respecto a la muestra NiMgAl al sustituir el Mg por otros elementos. La presencia de varias señales de reducción con el máximo a distinta temperatura indica la presencia de níquel con distinto grado de interacción. La muestra NiMnAl también presenta señales de reducción correspondientes a posibles cambios del estado de oxidación del Mn. La presencia de óxidos más fácilmente reducibles que el óxido de níquel facilita el proceso de reducción del mismo, mientras que la presencia de óxidos más difícilmente reducibles retarda el proceso (31, 32). Esto va a dar lugar a que después de la etapa de reducción se obtenga un material con partículas de níquel de distinto tamaño de partícula puesto que el níquel que presenta menor interacción dará lugar a partículas de níquel más grandes.



**Figura 4.5.5.-** Curvas TPR muestras del tipo **HT-Ni/M<sup>2+</sup>/Al**.

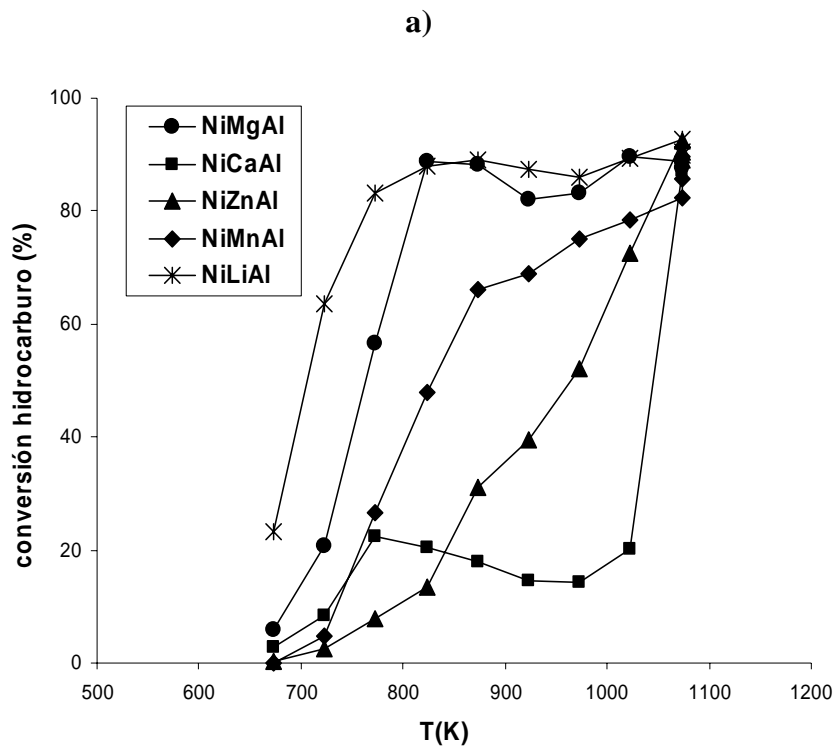
muestra	porcentaje en peso				proporción molar			R Al/(Al+M+Ni)
	Ni	M(II)	Al	O	Al	M(II)	Ni	
NiMgAl	10,2	35,4	14,6	39,8	25,0	67,2	7,8	0,25
NiCaAl	9,9	45,8	11,8	32,5	25,0	65,4	9,6	0,25
NiMnAl	10,1	53,3	10,2	26,4	25,0	63,7	11,3	0,25
NiZnAl	9,7	54,4	8,9	26,9	25,0	62,6	12,4	0,25
NiLiAl	9,8	14,4	20,1	55,7	25,0	69,4	5,6	0,25

Tabla 4.5.4.- Composición de las muestras de tipo HT-Ni/M<sup>2+</sup>/Al.

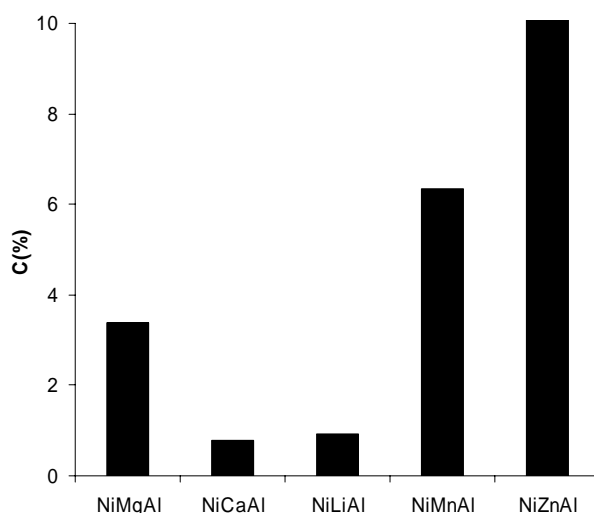
muestra	área BET (m <sup>2</sup> /g <sub>cat</sub> )	caracterización muestras reducidas		
		d <sub>Ni</sub> (nm)	dispersión (%)	área activa (m <sup>2</sup> <sub>Ni</sub> /g <sub>cat</sub> )
NiMgAl	241,0	12,5	7,8	4,4
NiCaAl	27,5	57,4	1,7	0,9
NiMnAl	121,1	42,3	2,3	1,3
NiZnAl	134,7	10,1	9,6	5,4
NiLiAl	87,2	62,0	1,6	0,9

Tabla 4.5.5.- Caracterización de las muestras de tipo HT-Ni/M<sup>2+</sup>/Al.

## Comportamiento catalítico



b)



**Figura 4.5.6.-** a) Conversión de hidrocarburo y b) contenido en carbono después del ensayo catalítico a temperatura programada,  $t_R = 270$  min; muestras de tipo **HT-Ni/M<sup>2+</sup>/Al**. (Condiciones de operación igual fig. 4.5.3)

En la figura 4.5.6 vemos el comportamiento catalítico de estos materiales en el proceso de reformado de nafta con vapor de agua. La muestra de NiLiAl es la más activa en todo el rango de temperaturas y también es la más resistente a la formación de carbono con excepción de las muestras a pesar de poseer menor área específica y menor área activa de níquel que la muestra NiMgAl o la muestra NiZnAl. El óxido mixto con litio posee una basicidad muy superior a la del óxido mixto con magnesio, la cual se asocia al carácter más electropositivo del litio con respecto al magnesio, provocando la existencia de centros básicos (especies  $O^{2-}$ ) con una mayor densidad de carga negativa, y por lo tanto más fuertes (33). Por tanto, no es suficiente el poseer una elevada área superficial y elevada área activa metálica sino que se pone de manifiesto que la composición del entorno del níquel también influye en su actividad intrínseca.

En la tabla 4.5.6 vemos que en la muestra NiLiAl es en la que el níquel presenta una mayor actividad intrínseca.

muestra	área activa ( $\text{m}^2_{\text{Ni}}/\text{g}_{\text{cat}}$ )	conversión HC $X_{773\text{K}}$	actividad intrínseca ( $\text{mol HC conv} / \text{m}^2_{\text{Ni}} / \text{h}$ )
NiMgAl	4,4	57	2,2
NiCaAl	0,9	22	4,1
NiMnAl	1,3	27	3,6
NiZnAl	5,4	8	0,3
NiLiAl	0,9	<b>83</b>	<b>16,3</b>

Tabla 4.5.6.- Estimación de la actividad intrínseca del níquel.

#### 4.5.1.3.- Sustitución total de aluminio, materiales del tipo HT-Ni/Mg/M<sup>3+</sup>

##### Caracterización de los materiales preparados

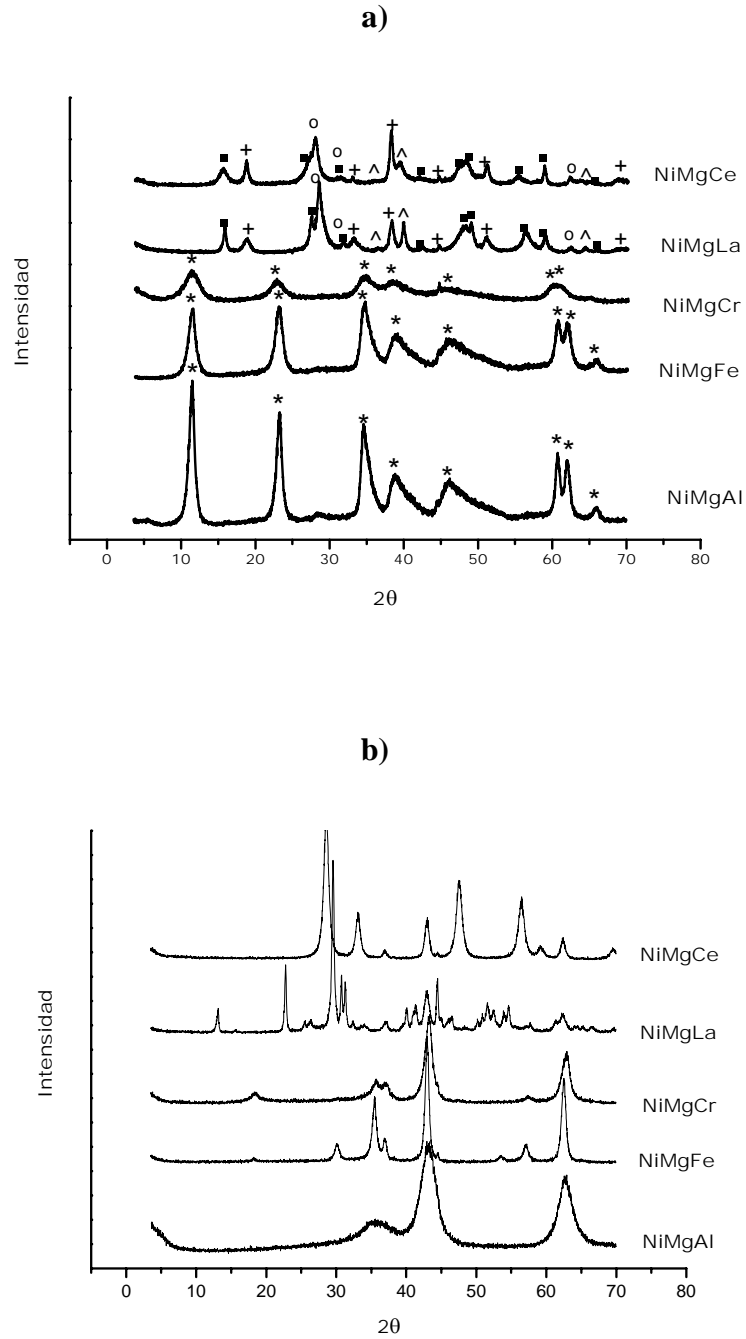
El Al del catalizador base NiMgAl se ha sustituido por Fe, Cr, La ó Ce para determinar la influencia de otros elementos sobre la actividad intrínseca del níquel. En la tabla 4.5.7 aparece la composición de estos materiales sintetizados con un 10% en peso de níquel, el resto está constituido por Mg y el elemento que sustituye al Al (M) manteniendo siempre la relación  $M/(M+\text{Mg}+\text{Ni}) = 0.25$ .

La nomenclatura que hemos seguido es NiMgX, donde X representa el elemento por el cual se ha sustituido totalmente el aluminio.

En la figura 4.5.7a se muestran los diagramas de difracción de rayos X correspondientes a los materiales sintetizados previamente a la etapa de calcinación, en esta figura vemos que todas las muestras presentan señales de difracción correspondientes a la estructura de HDL de tipo hidrotalcita, excepto las muestras NiMgLa y NiMgCe en las cuales los cationes de Ce ó La no pueden introducirse en las capas catiónicas que constituyen el HDL puesto que su tamaño es mucho mayor (28); la muestra NiMgCr es la que presenta las señales de difracción de menor intensidad indicando la baja cristalinidad de la estructura formada. La figura 4.5.7b presenta los diagramas de difracción correspondientes a las muestras preparadas después de la etapa de calcinación, la anchura de las bandas de difracción relacionada con el tamaño de partícula cristalina, nos indica que la muestra NiMgAl es la que presenta un menor tamaño de partícula y por tanto una mayor superficie específica, esto lo podemos comprobar en la tabla 4.5.8. En esta tabla también podemos observar la caracterización



de las muestras reducidas, siendo la muestra NiMgAl la que presenta una mayor superficie activa, mayor dispersión del níquel y menor tamaño de partícula del mismo.



**Figura 4.5.7.-** DRX muestras del tipo **HT-Ni/Mg/M<sup>3+</sup>** a) antes de la etapa de calcinación \*:  $[M^{2+}_{1-x} M^{3+}_x (OH)_2]^{x+} [A_{x/n}]^{n-} \cdot mH_2O$ , o:  $L_2NiO$ , ^:  $L_2MgO$ , +:  $Mg(OH)_2$ , •:  $L(OH)_3$ , L= La ó Ce, b) después de calcinar.

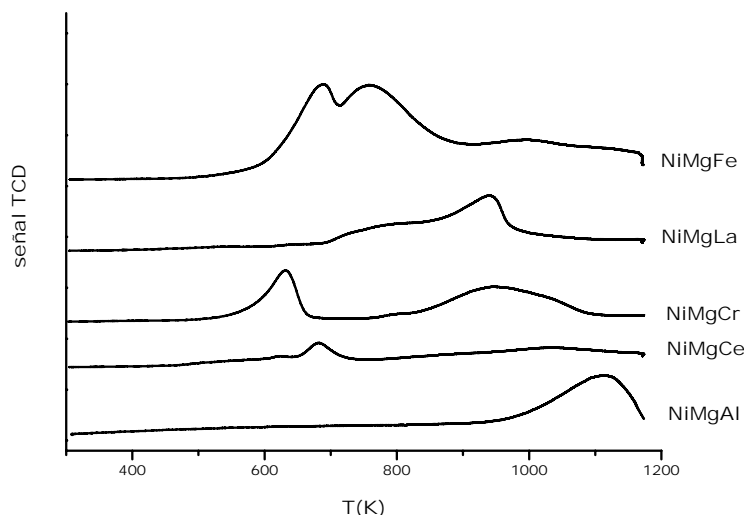


Figura 4.5.8.- Curvas TPR muestras del tipo HT-Ni/Mg/M<sup>3+</sup>.

muestra	porcentaje en peso				proporción molar			R M/(M+Mg+Ni)
	Ni	Mg	M(III)	O	M(III)	Mg	Ni	
NiMgAl	10,2	35,4	14,6	39,8	25,0	67,2	7,8	0,25
NiMgCe	10,1	20,1	46,7	23,0	25,0	62,1	12,9	0,25
NiMgLa	10,2	20,4	47,0	22,4	25,0	62,2	12,8	0,25
NiMgCr	9,8	30,1	24,4	35,7	25,0	66,1	8,9	0,25
NiMgFe	9,9	29,7	25,9	34,4	25,0	65,9	9,1	0,25

Tabla 4.5.7.- Composición de las muestras de tipo HT-Ni/Mg/M<sup>3+</sup>.

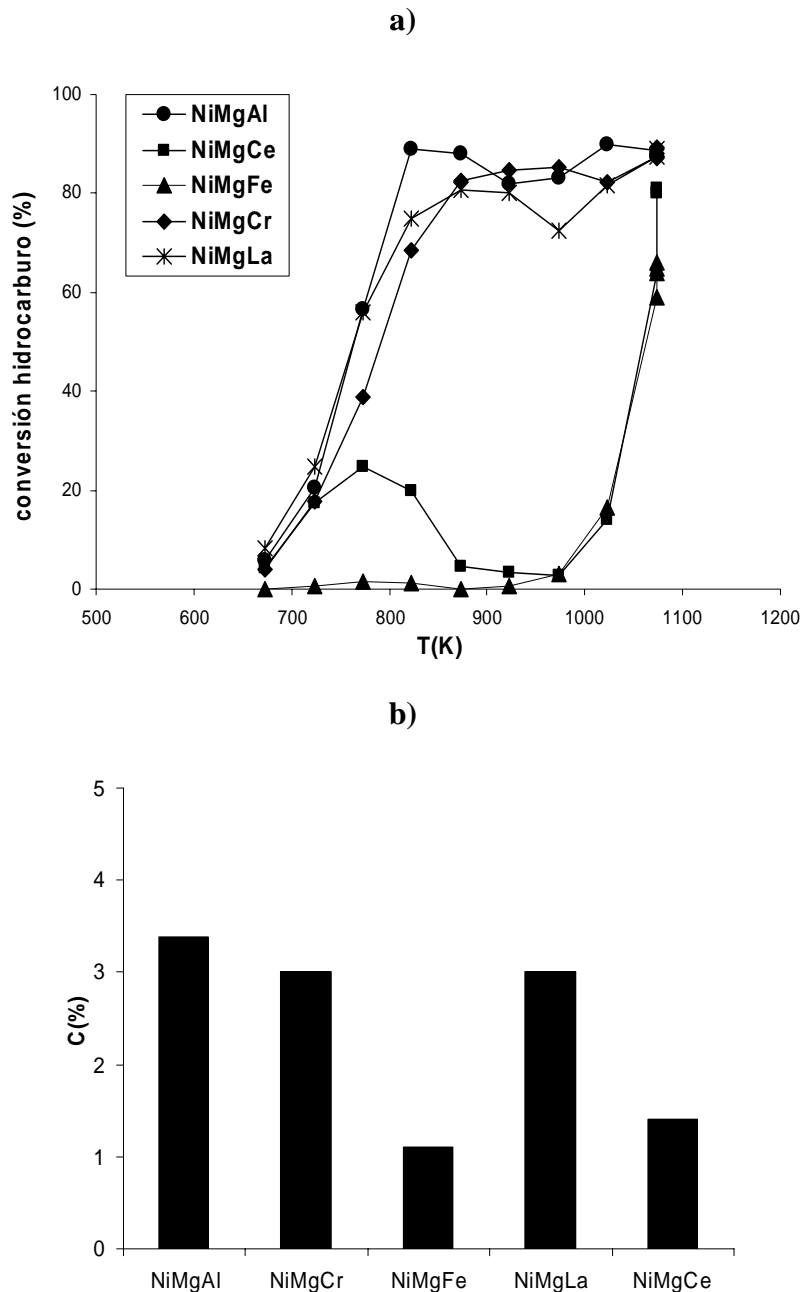
muestra	área BET (m <sup>2</sup> /g <sub>cat</sub> )	caracterización muestras reducidas		
		d <sub>Ni</sub> (nm)	dispersión (%)	área activa (m <sup>2</sup> <sub>Ni</sub> /g <sub>cat</sub> )
NiMgAl	241,0	12,5	7,8	4,4
NiMgCe	108,1	108,1	0,9	0,5
NiMgLa	61,9	116,0	0,8	0,5
NiMgCr	43,4	103,0	0,9	0,5
NiMgFe	67,7	139,0	0,7	0,4

Tabla 4.5.8.- Caracterización de las muestras de tipo HT-Ni/Mg/M<sup>3+</sup>.

En la figura 4.5.8 vemos las curvas de termorreducción programada para las distintas muestras. En esta figura vemos como la reducción del níquel se desplaza hacia temperaturas más bajas con respecto a la muestra NiMgAl al sustituir el Al por otros elementos. La presencia de varias señales de reducción con el máximo a distinta temperatura indica la presencia de níquel con distinto grado de interacción. Las muestras NiMgCr, NiMgFe y NiMgCe también presentan señales de reducción

correspondientes a posibles cambios del estado de oxidación del Fe, Cr y Ce respectivamente, además de la señal de reducción correspondiente al níquel.

### Comportamiento catalítico



**Figura 4.5.9.-** a) Conversión de hidrocarburo y b) contenido en carbono después del ensayo catalítico a temperatura programada,  $t_R = 270$  min; muestras de tipo **HT-Ni/Mg/M<sup>3+</sup>**.

(Condiciones de operación igual fig. 4.5.3)

muestra	área activa ( $\text{m}^2_{\text{Ni}}/\text{g}_{\text{cat}}$ )	conversión HC $X_{823\text{K}}$	actividad intrínseca ( $\text{mol HC conv} / \text{m}^2_{\text{Ni}} / \text{h}$ )
NiMgAl	4,4	<b>89</b>	3,5
NiMgCe	0,5	20	6,8
NiMgLa	0,5	75	<b>27,5</b>
NiMgCr	0,5	69	22,4
NiMgFe	0,4	1	0,5

**Tabla 4.5.9.-** Estimación de la actividad intrínseca del níquel.

En la figura 4.5.9 vemos el comportamiento catalítico de estos materiales en el proceso de reformado de nafta con vapor de agua. La muestra de NiMgAl es la más activa en todo el rango de temperaturas; las muestras NiMgLa y NiMgCr presentan un comportamiento catalítico similar; mientras que las NiMgFe y NiMgCe son las más resistentes a la formación de carbono.

Por último, en la tabla 4.5.9, vemos que la muestra NiMgLa es la que presenta una mayor actividad intrínseca por  $\text{m}^2$  de níquel.

#### **4.5.1.4.- Sustitución parcial de níquel, materiales del tipo HT-Ni- $M^{2+}$ /Mg/Al**

La preparación de los materiales estudiados en este apartado se ha descrito en la parte correspondiente del capítulo 3, procedimiento experimental. La nomenclatura que hemos seguido es Ni-X, donde X representa el elemento por el cual se ha sustituido parcialmente el níquel. El comportamiento de estos materiales en el proceso estudiado se ha comparado con el que presenta un material en el que no hemos sustituido ninguno de los tres elementos denominado NiMgAl.

#### **Caracterización de los materiales preparados**

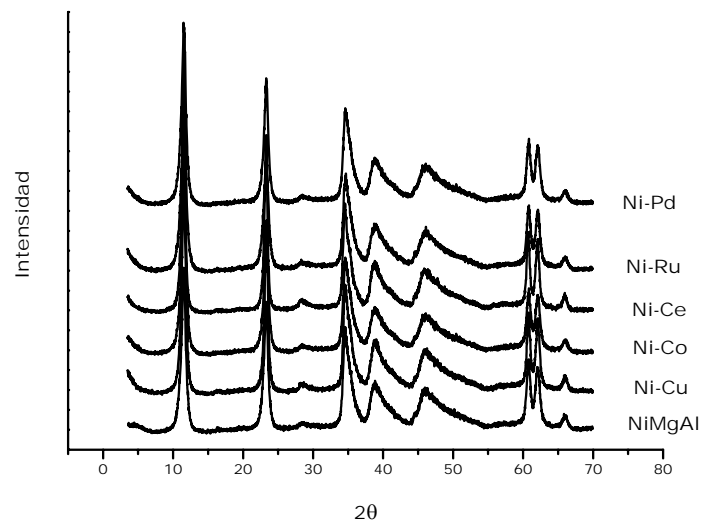
Los materiales preparados se han caracterizado mediante diversas técnicas y los resultados obtenidos son los siguientes:

muestra	porcentaje en peso					proporción molar			
	Ni	Mg	Al	X	O	Al	Mg	Ni	X
NiMgAl	4,9	32,0	18,5	-	44,6	33,0	63,0	4,0	-
Ni-Ce	4,1	29,7	17,2	1,1	47,9	33,0	63,0	3,6	0,4
Ni-Co	4,6	33,3	19,3	0,5	42,2	33,0	63,0	3,6	0,4
Ni-Cu	4,6	33,3	19,3	0,6	42,2	33,0	63,0	3,6	0,4
Ni-Pd	4,3	31,2	18,1	0,9	45,6	33,0	63,0	3,6	0,4
Ni-Ru	4,3	31,2	18,1	0,8	45,6	33,0	63,0	3,6	0,4

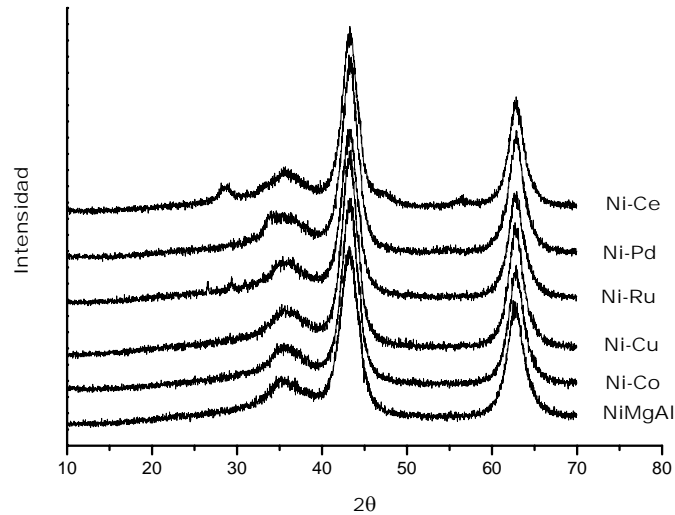
Tabla 4.5.10.- Composición de las muestras tipo HT-Ni-M<sup>2+</sup>/Mg/Al.

En la tabla 4.5.10 vemos la composición de los materiales preparados en este apartado, los materiales se han preparado con un contenido nominal de níquel igual al 5% en peso y en la formulación se ha sustituido un 10% de la proporción molar de níquel por los elementos Ce, Co, Cu, Pd ó Ru, obteniendo al final un porcentaje en peso distinto de cada uno de los elementos introducidos y que podemos observar en la tabla.

a)

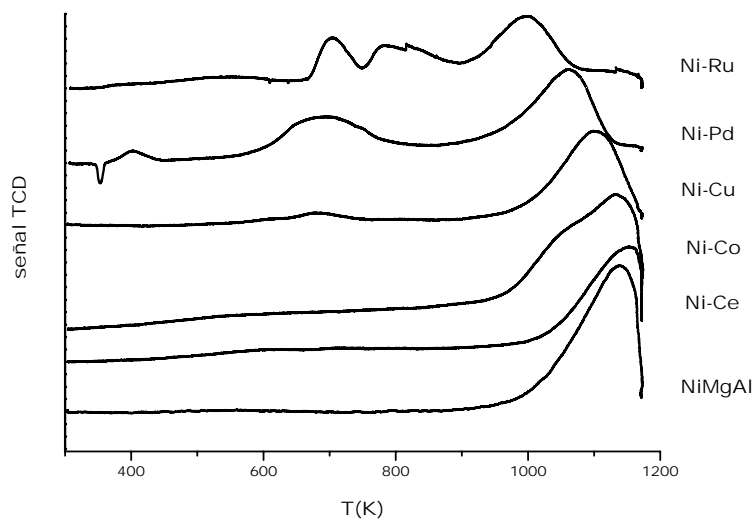


b)



**Figura 4.5.10.-** DRX muestras del tipo **HT-M<sup>2+</sup>/Mg/Al**. a) antes de la etapa de calcinación, b) después de calcinar.

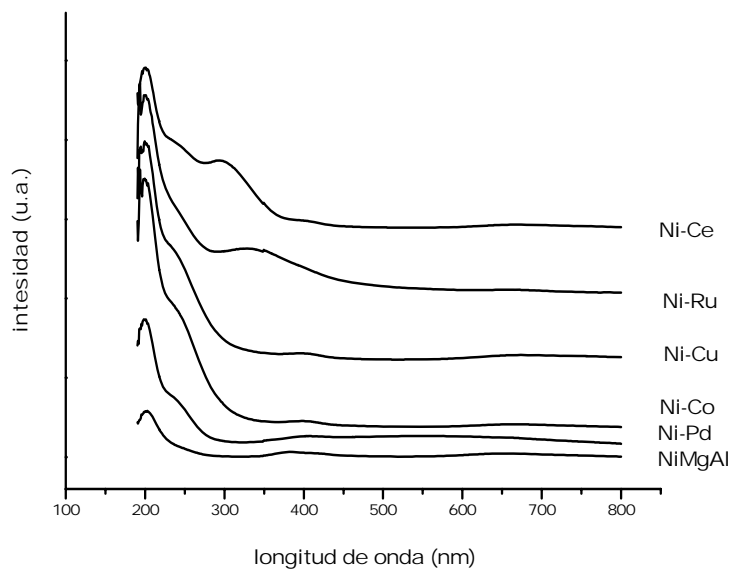
En la figura 4.5.10 podemos observar los diagramas de difracción de rayos X correspondientes a las muestras estudiadas. En la figura 4.5.10.a observamos que todas las muestras presentan estructura de hidróxido laminar, y que al calcinar (figura 4.5.10.b) da lugar a un óxido mixto de área específica similar a la del material NiMgAl, como podemos ver en la tabla 4.5.11.



**Figura 4.5.11.-** Curvas TPR muestras del tipo **HT-Ni-M<sup>2+</sup>/Mg/Al**.

En la figura 4.5.11 se muestran las curvas de termorreducción programada correspondientes a los distintos materiales estudiados, en ella observamos como la

presencia de otros elementos influye en la temperatura de reducción del níquel, modificando por tanto el grado de interacción entre el níquel y el soporte MgAl. En las muestras Ni-Ru y Ni-Pd vemos señales de reducción a temperaturas más bajas correspondientes a la reducción del Ru ó Pd.



**Figura 4.5.12.-** Espectros de reflectancia difusa en la región UV-visible, correspondientes a las muestras del tipo **HT-Ni-M<sup>2+</sup>/Mg/Al**.

Muestra	área BET (m <sup>2</sup> /g <sub>cat</sub> )
NiMgAl	229
Ni-Co	229
Ni-Cu	226
Ni-Pd	230
Ni-Ru	240
Ni-Ce	225

**Tabla 4.5.11.-** Caracterización de las muestras tipo **HT-Ni-M<sup>2+</sup>/Mg/Al** calcinadas.

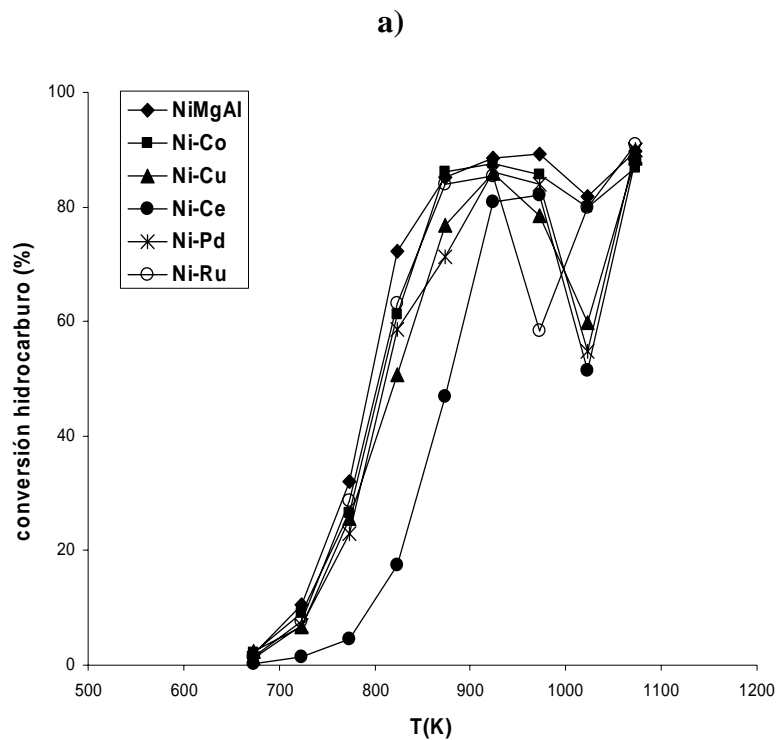
Muestra	$d_{Ni}$ (nm)	dispersión (%)	área activa ( $m^2_{Ni}/g_{cat}$ )
NiMgAl	12	7,8	2,2
Ni-Co	12	8,1	2,3
Ni-Cu	12	8,3	2,3
Ni-Pd	12	8,1	2,3
Ni-Ru	11	9,1	2,5
Ni-Ce	10	9,4	2,6

Tabla 4.5.12.- Caracterización de las muestras tipo **HT-Ni-M<sup>2+</sup>/Mg/Al** reducidas.

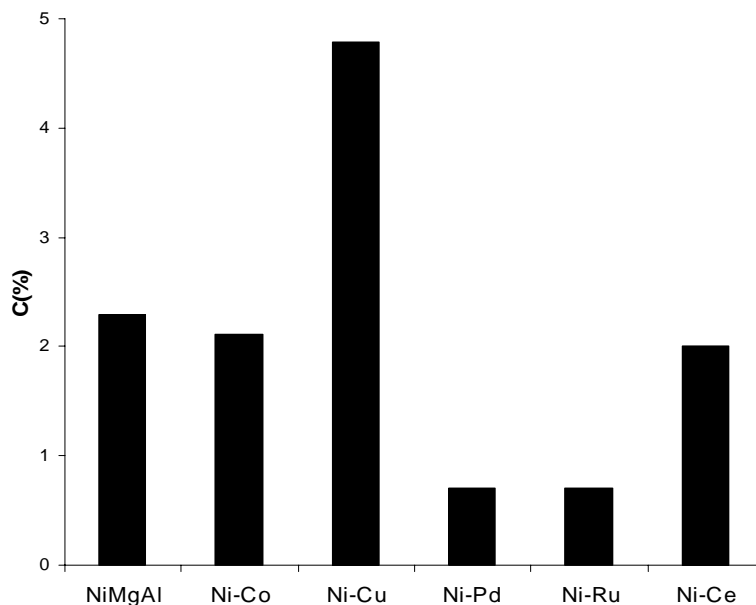
En la tabla 4.5.12 se recopilan los resultados obtenidos de las distintas variables estimadas para las muestras reducidas. Todas las muestras presentan un tamaño de partícula metálica similar y también un área activa similar, siendo la correspondiente a la muestra Ni-Ce ligeramente superior, así como el tamaño de partícula de níquel ligeramente inferior.

#### Comportamiento catalítico

En la figura 4.5.13 se muestra la actividad catalítica que presentan los materiales estudiados en un rango de temperaturas.







**Figura 4.5.13.-** a) Conversión de hidrocarburo y b) contenido en carbono después del ensayo catalítico a temperatura programada,  $t_R = 270$  min; muestras de tipo **HT-Ni-M<sup>2+</sup>/Mg/Al**.  
(Condiciones de operación igual fig. 4.5.3)

Muestra	área activa ( $m^2_{Ni}/g_{Scat}$ )	conversión HC $X_{823K}$	actividad intrínseca (mol HC conv / $m^2_{Ni}$ / h)
NiMgAl	2,2	72	5,7
Ni-Co	2,3	61	4,7
Ni-Cu	2,3	51	3,7
Ni-Pd	2,3	59	4,5
Ni-Ru	2,5	63	4,3
Ni-Ce	2,6	17	1,1

**Tabla 4.5.13.-** Estimación de la actividad intrínseca del níquel.

Las muestras presentan un comportamiento catalítico similar, pero en ningún caso es superior al que presenta la muestra NiMgAl. Por otro lado, la resistencia a la formación de carbono sí que se ve mejorada en el caso de las muestras Ni-Ce, Ni-Pd y Ni-Ru.

En la tabla 4.5.13 se recoge la estimación de la actividad intrínseca del níquel, y en ella vemos que es mayor para la muestra NiMgAl.

#### 4.5.1.5.- Sustitución parcial de magnesio, materiales del tipo HT-Ni/Mg-M<sup>2+</sup>/Al

La preparación de los materiales estudiados en este apartado se ha descrito en la parte correspondiente del capítulo 3, procedimiento experimental. La nomenclatura que hemos seguido es Mg-X, donde X representa el elemento por el cual se ha sustituido parcialmente el magnesio. El comportamiento de estos materiales en el proceso estudiado se ha comparado con el que presenta un material en el que no hemos sustituido ninguno de los tres elementos denominado NiMgAl.

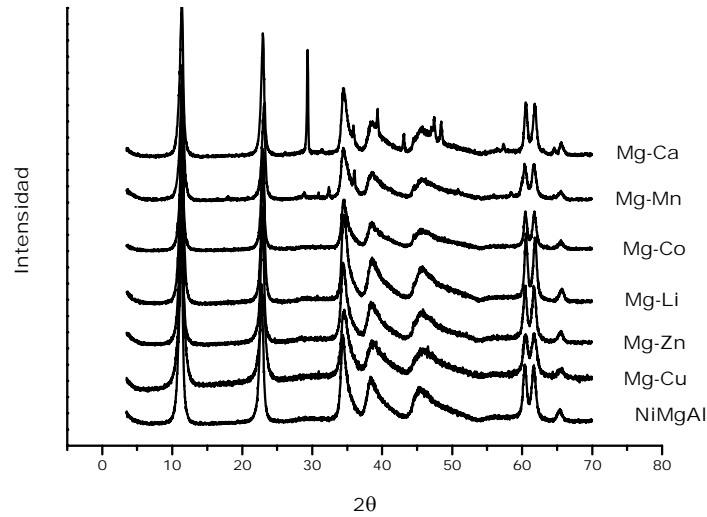
#### *Caracterización de los catalizadores*

En la tabla 4.5.14 podemos observar el porcentaje en peso de los distintos elementos presentes en los materiales preparados estudiados en este apartado. Los materiales se han preparado con un contenido nominal de níquel igual al 5% en peso, y en la formulación se ha sustituido el 10% de la proporción molar de magnesio por los elementos Ca, Co, Cu, Mn, Zn ó Li, obteniendo al final el porcentaje en peso de cada uno de los elementos introducidos que podemos observar en la tabla 4.5.14.

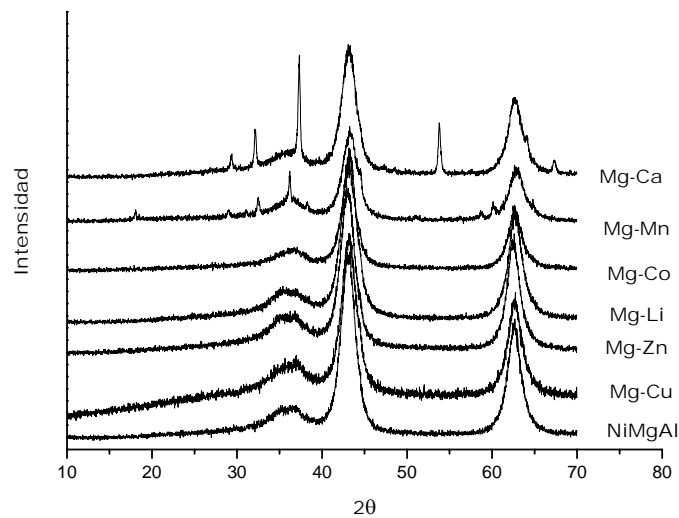
muestra	porcentaje en peso					proporción molar			
	Ni	Mg	Al	X	O	Al	Mg	Ni	X
NiMgAl	5,1	37,5	14,6	-	42,7	25,0	71,0	4,0	-
Mg-Ca	5,1	33,7	14,6	<b>6,2</b>	40,4	25,0	63,9	4,0	7,1
Mg-Co	4,9	32,4	14,0	<b>8,7</b>	39,9	25,0	63,9	4,0	7,1
Mg-Cu	5,2	34,4	14,9	<b>10,0</b>	35,5	25,0	63,9	4,0	7,1
Mg-Mn	5,1	33,7	14,6	<b>8,5</b>	38,1	25,0	63,9	4,0	7,1
Mg-Zn	4,8	31,7	13,8	<b>9,5</b>	40,2	25,0	63,9	4,0	7,1
Mg-Li	5,0	33,1	14,3	<b>1,0</b>	46,6	25,0	63,9	4,0	7,1

**Tabla 4.5.14.-** Composición de las muestras de tipo **HT-Ni/Mg-M<sup>2+</sup>/Al**.

a)



b)



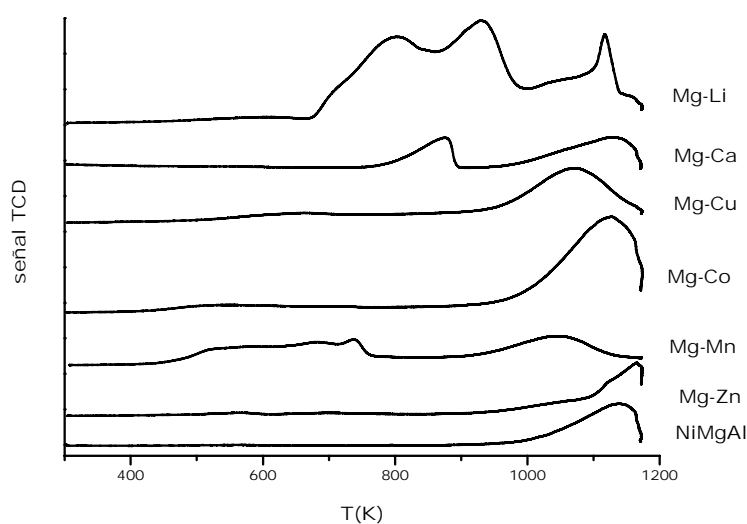
**Figura 4.5.14.-** DRX muestras del tipo **HT-Ni/Mg-M<sup>2+</sup>/Al** a) antes de la etapa de calcinación, b) después de calcinar.

En la figura 4.5.14.a podemos observar los diagramas de difracción de rayos X correspondientes a las muestras estudiadas. En ella observamos que todas las muestras presentan estructura de hidróxido laminar, y que al calcinar (figura 5.14.b) da lugar a un óxido mixto de área específica similar a la del material NiMgAl, como podemos ver en la tabla 4.5.15. La muestra Mg-Ca además de los picos correspondientes a la fase HDL

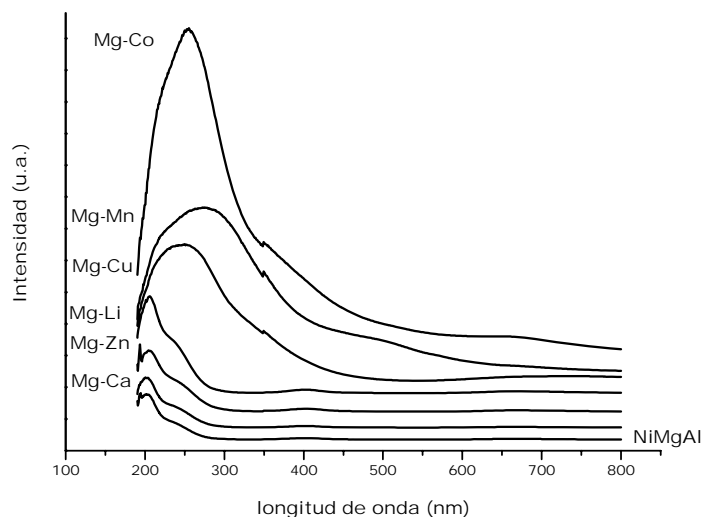
presenta señales correspondientes al carbonato cálcico, tanto antes como después de calcinar, y como consecuencia se obtiene un material con área específica ligeramente inferior, como podemos observar en la tabla 4.5.15.

Muestra	área BET ( $\text{m}^2/\text{g}_{\text{cat}}$ )
NiMgAl	229
Mg-Ca	171
Mg-Co	207
Mg-Cu	208
Mg-Mn	203
Mg-Zn	214
Mg-Li	223

**Tabla 4.5.15.-** Caracterización de las muestras de tipo **HT-Ni/Mg-M<sup>2+</sup>/Al** calcinadas.



**Figura 4.5.15.-** Curvas TPR muestras del tipo **HT-Ni/Mg-M<sup>2+</sup>/Al**.



**Figura 4.5.16.-** Espectros de reflectancia difusa en la región UV-visible, correspondientes a las muestras del tipo **HT-Ni/Mg-M<sup>2+</sup>/Al**.

En la figura 4.5.15 se muestran las curvas de termorreducción programada correspondientes a los distintos materiales estudiados, en ella observamos como la presencia de otros elementos influye en la temperatura de reducción del níquel, modificando por tanto el grado de interacción entre el níquel y el soporte MgAl modificado con otros elementos. Además de la señal de reducción correspondiente al níquel en las muestras Mg-Mn, Mg-Ca y Mg-Li aparece otra señal de reducción a menor temperatura que puede corresponder bien a un cambio en el estado de oxidación del Mn, ó a níquel de diferente coordinación y por tanto distinto grado de interacción en los otros casos.

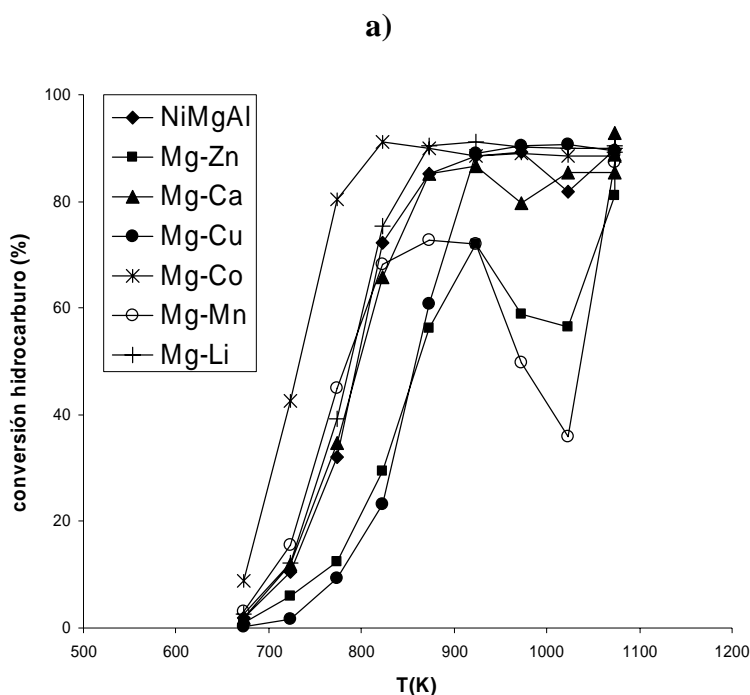
Muestra	$d_{Ni}$ (nm)	dispersión (%)	área activa ( $m^2_{Ni}/g_{cat}$ )
NiMgAl	12	7,8	2,2
Mg-Ca	14	6,9	1,9
Mg-Co	17	5,7	1,6
Mg-Cu	18	5,4	1,5
Mg-Mn	15	6,7	1,9
Mg-Zn	14	6,8	1,9
Mg-Li	11	8,9	2,5

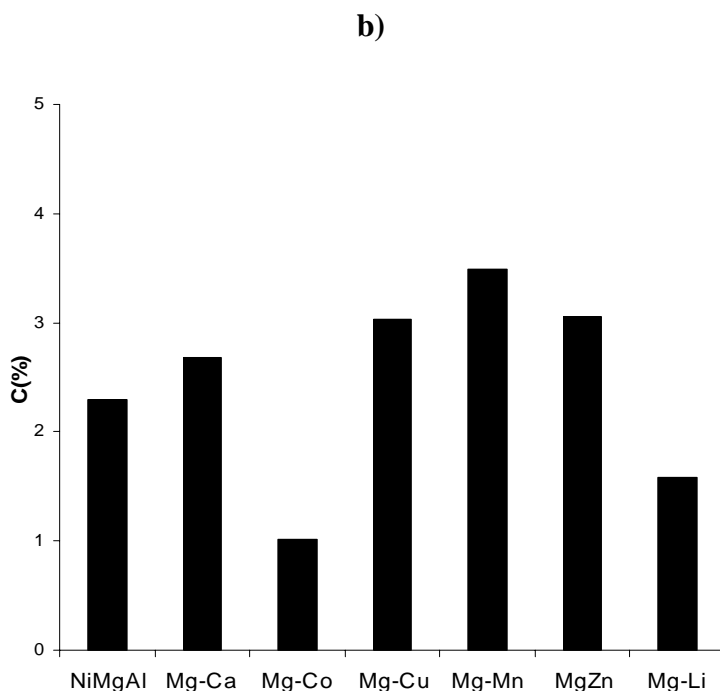
**Tabla 4.5.16.-** Caracterización de las muestras de tipo **HT-Ni/Mg-M<sup>2+</sup>/Al** reducidas.

En la tabla 4.5.16 se han recopilado los resultados correspondientes a la estimación de distintas variables correspondientes a las muestras reducidas. El tamaño de partícula del níquel metálico, excepto para la muestra Mg-Li, es en todos los casos superior al de la muestra NiMgAl, dando lugar a un área activa ligeramente inferior. Para la muestra Mg-Li encontramos un tamaño de partícula metálica menor y un área activa ligeramente superior.

### Comportamiento catalítico

En la figura 4.5.17 observamos el comportamiento catalítico que presentan en el proceso estudiado los distintos materiales preparados en este apartado, las muestras Mg-Co y Mg-Li muestran una actividad catalítica superior a la de la muestra NiMgAl, la muestra Mg-Mn también presenta mayor conversión de hidrocarburo a temperaturas igual o menor que 773 K, por encima de esta temperatura, la actividad es menor que la de la muestra NiMgAl. Con respecto a la resistencia a la formación de carbono vemos que las muestras Mg-Co y Mg-Li, además de ser las más activas, son las que presentan un menor contenido en carbono después del ensayo de actividad catalítica, vemos que estas muestras, junto con la muestra Mg-Cu, no presentan la disminución de conversión a 1023 K que presentan el resto de muestras, siendo esta disminución de conversión más acentuada para las muestras Mg-Zn y Mg-Mn.





**Figura 4.5.17.-** a) Conversión de hidrocarburo y b) contenido en carbono después del ensayo catalítico a temperatura programada,  $t_R = 270$  min; muestras de tipo **HT-Ni/Mg-M<sup>2+</sup>/Al**.  
(Condiciones de operación igual fig. 4.5.3)

Muestra	área activa ( $m^2_{Ni}/g_{cat}$ )	conversión HC $X_{823K}$	actividad intrínseca (mol HC conv / $m^2_{Ni}$ / h)
NiMgAl	2,2	72	5,7
Mg-Ca	1,9	66	5,8
Mg-Co	1,6	91	<b>9,8</b>
Mg-Cu	1,5	23	2,7
Mg-Mn	1,9	68	6,3
Mg-Zn	1,9	30	2,7
Mg-Li	2,5	75	5,2

**Tabla 4.5.17.-** Estimación de la actividad intrínseca del níquel.

Por último, en la tabla 4.5.17 vemos la estimación de la actividad intrínseca para las muestras estudiadas en este apartado, la muestra Mg-Co es la que presenta una mayor actividad intrínseca, a pesar de que como habíamos visto en el apartado 4.5.2.2, la muestra CoMgAl no presentaba mayor actividad en el proceso de reformado de hidrocarburos con vapor de agua que la muestra NiMgAl.

#### 4.5.1.6.- Sustitución parcial de aluminio, materiales del tipo HT-Ni/Mg/Al-M<sup>3+</sup>

La preparación de los materiales estudiados en este apartado se ha descrito en la parte correspondiente del capítulo 3, procedimiento experimental. La nomenclatura que hemos seguido es Al-X, donde X representa el elemento por el cual se ha sustituido parcialmente el aluminio. El comportamiento de estos materiales en el proceso estudiado se ha comparado con el que presenta un material en el que no hemos sustituido ninguno de los tres elementos denominado NiMgAl.

#### *Caracterización de los materiales preparados*

Los materiales preparados se han caracterizado mediante diversas técnicas y los resultados obtenidos son los siguientes

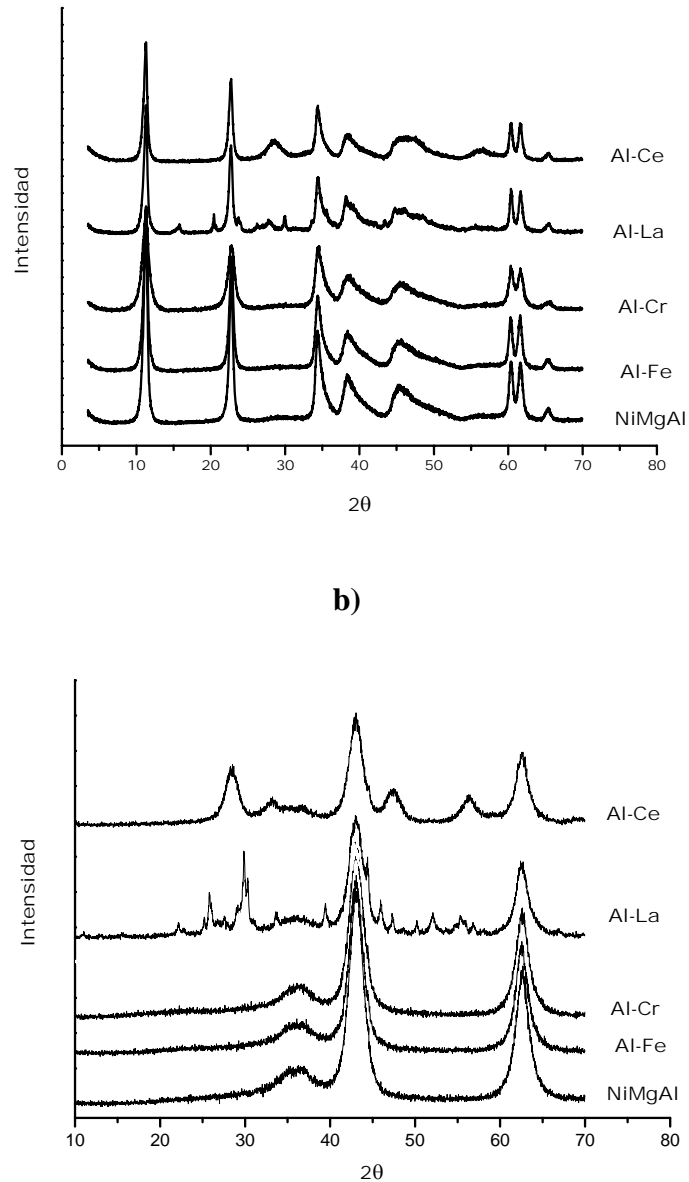
muestra	porcentaje en peso					proporción molar			
	Ni	Mg	Al	X	O	Al	Mg	Ni	X
NiMgAl	5,1	37,5	14,6	-	42,7	25,0	71,0	4,0	-
Al-Ce	4,9	36,0	12,6	<b>7,3</b>	39,1	22,5	71,0	4,0	2,5
Al-Cr	5,2	38,2	13,4	<b>2,9</b>	40,3	22,5	71,0	4,0	2,5
Al-La	4,8	35,3	12,4	<b>7,1</b>	40,4	22,5	71,0	4,0	2,5
Al-Fe	5,1	37,5	13,1	<b>3,0</b>	41,2	22,5	71,0	4,0	2,5

**Tabla 4.5.18.-** Composición de las muestras de tipo HT- Ni/Mg/Al-M<sup>3+</sup>.

En la tabla 4.5.18 podemos observar el porcentaje en peso de los distintos elementos presentes en los materiales preparados para su estudio en este apartado. Los materiales se han preparado con un contenido nominal de níquel igual al 5% en peso, y en la formulación se ha sustituido el 10% de la proporción molar de aluminio por los elementos La, Ce, Cr, o Fe, obteniendo al final el porcentaje en peso de cada uno de los elementos introducidos que podemos observar en la tabla.

a)





**Figura 4.5.18.-** DRX muestras del tipo HT- Ni/Mg/Al- $M^{3+}$  a) antes de la etapa de calcinación, b) después de calcinar.

En la figura 4.5.18.a podemos observar los diagramas de difracción de rayos X correspondientes a las muestras estudiadas. En ella observamos que todas las muestras presentan estructura de hidróxido laminar, y que al calcinar (figura 4.5.18.b) da lugar a un óxido mixto de área específica similar a la del material NiMgAl, como podemos ver en la tabla 4.5.19. Las muestras Al-Ce y Al-La además de los picos correspondientes a la fase hidrotalcita presenta señales correspondientes a otras fase segregadas como son hidróxidos simples de cerio ó lantano, antes de calcinar, y óxidos sencillos de cerio ó

lantano, y como consecuencia se obtienen materiales con área específica ligeramente inferior, como podemos observar en la tabla 4.5.19.

Muestra	área BET ( $\text{m}^2/\text{g}_{\text{cat}}$ )
NiMgAl	229
Al-Cr	234
Al-Fe	214
Al-La	193
Al-Ce	204

Tabla 4.5.19.- Caracterización de las muestras de tipo HT- Ni/Mg/Al- $\text{M}^{3+}$  calcinadas.

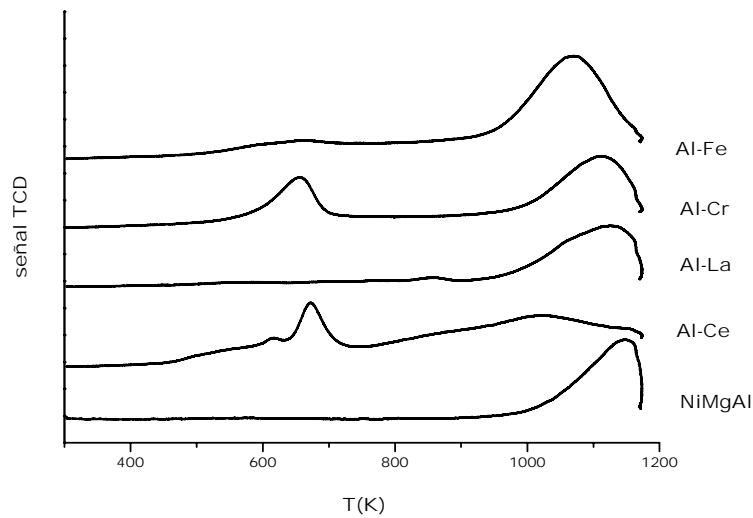


Figura 4.5.19.- Curvas TPR muestras del tipo HT- Ni/Mg/Al- $\text{M}^{3+}$ .

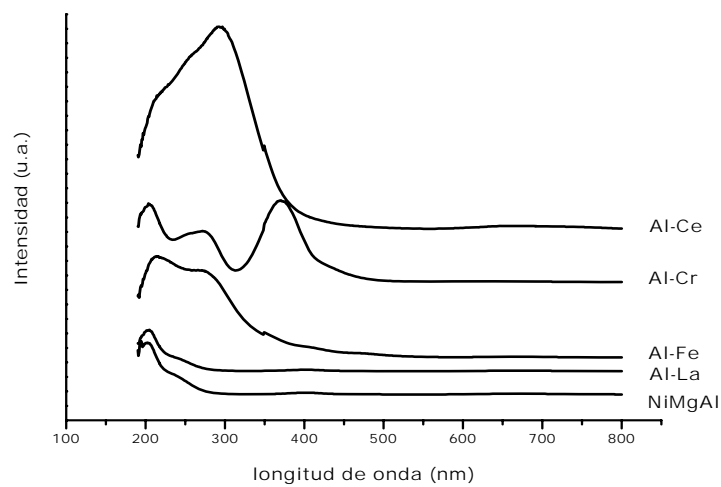


Figura 4.5.20.- Espectros de reflectancia difusa en la región UV-visible, correspondientes a las muestras del tipo HT- Ni/Mg/Al- $\text{M}^{3+}$ .

En la figura 4.5.19 se muestran las curvas de termorreducción programada correspondientes a los distintos materiales estudiados, en ella observamos como la presencia de otros elementos influye en la temperatura de reducción del níquel, modificando por tanto el grado de interacción entre el níquel y el soporte MgAl modificado con otros elementos. Además de la señal de reducción correspondiente al níquel en las muestras Al-Ce, Al-Cr y Al-Fe aparece otra señal de reducción a menor temperatura que puede corresponder bien a un cambio en el estado de oxidación del Ce, Cr, Fe ó a níquel de diferente coordinación.

Muestra	$d_{Ni}$ (nm)	dispersión (%)	área activa ( $m^2_{Ni}/g_{cat}$ )
NiMgAl	12	7,8	2,2
Al-Cr	12	7,8	2,2
Al-Fe	17	5,7	1,6
Al-La	63	1,5	0,4
Al-Ce	50	1,9	0,5

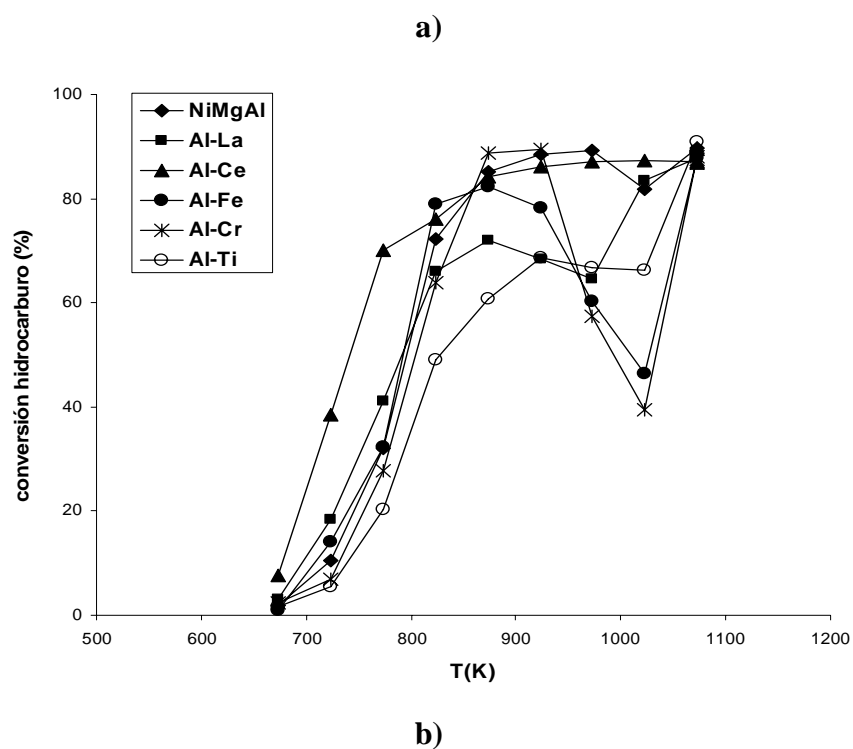
**Tabla 4.5.20.-** Caracterización de las muestras de tipo HT- Ni/Mg/Al-M<sup>3+</sup> reducidas.

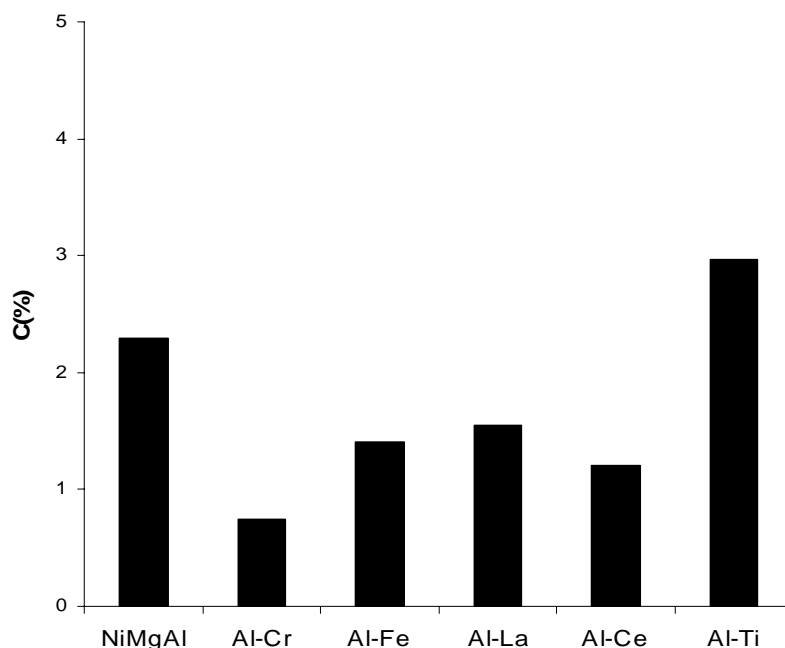
En la tabla 4.5.20 se han recopilado los resultados correspondientes a la estimación de distintas variables correspondientes a las muestras reducidas. El tamaño de partícula del níquel metálico, excepto para la muestra Al-Cr, es en todos los casos superior al de la muestra NiMgAl, dando lugar a un área activa inferior. Para la muestra Al-Cr encontramos un tamaño de partícula metálica y un área activa igual a la muestra NiMgAl.

### **Comportamiento catalítico**

En la figura 4.5.21 observamos como la muestras Al-Ce, Al-La y Al-Fe presentan mayor conversión de hidrocarburo que la muestra NiMgAl, pero no en todo el rango de temperaturas. La muestra Al-La presenta mayor conversión que la muestra NiMgAl hasta 823 K, la muestra Al-Fe hasta 873 K, siendo la actividad de la muestra Al-La mayor que la de la muestra Al-Fe. La muestra Al-Ce presenta mayor actividad que el resto de los materiales, y además no presenta la disminución de actividad a 1023K como la muestra NiMgAl. La muestra Al-Ti es la que presenta un

comportamiento catalítico peor, siendo la conversión de hidrocarburos menor en todo el rango de temperaturas y además, siendo mayor el contenido en carbono que presenta después del ensayo de actividad catalítica, de esta muestra sólo se tienen los resultados del test catalítico y en vista de este resultado no ha sido realizado ningún ensayo de caracterización como hemos visto en el apartado 4.5.7. Las muestras A-Cr y Al-Fe son las que presentan una mayor disminución de la actividad a la temperatura de 1023 K. Vemos que las muestras Al-Ce, Al-Cr, Al-La y Al-Fe presentan todas ellas menor contenido en carbón que la muestra NiMgAl.





**Figura 4.5.21.** a) Conversión de hidrocarburo, a1) conversión que presentan los distintos materiales a la temperatura 823 K y b) contenido en carbono después del ensayo catalítico a temperatura programada,  $t_R = 270$  min; muestras de tipo **HT- Ni/Mg/Al-M<sup>3+</sup>**. (Condiciones de operación igual fig. 4.5.3)

Muestra	área activa ( $m^2_{Ni}/g_{cat}$ )	conversión HC $X_{823K}$	actividad intrínseca (mol HC conv / $m^2_{Ni}$ / h)
NiMgAl	2,2	72	5,7
Al-Cr	2,2	64	5,0
Al-Fe	1,6	<b>79</b>	8,5
Al-La	0,4	66	<b>26,3</b>
Al-Ce	0,5	76	24,1
Al-Ti		49	

**Tabla 4.5.21.-** Estimación de la actividad intrínseca del níquel.

Por último, en la tabla 4.5.21 vemos la actividad intrínseca del níquel en las distintas muestras estudiadas en este apartado. En esta tabla observamos, que la actividad intrínseca para todas las muestras es superior a la de la muestra NiMgAl, excepto la muestra Al-Cr que es similar.

#### 4.5.1.7.- Discusión de los resultados

Discusión de los resultados con respecto a la composición del HDL y la introducción de diversos elementos por precipitación en este tipo de materiales, sobre las propiedades estructurales y las características catalíticas de los materiales en el proceso que estamos estudiando.

#### ***Sustitución total de elementos (níquel, magnesio, aluminio)***

La composición del material presenta una importante influencia sobre la actividad catalítica y la resistencia a la formación de carbono que presenta el material en el proceso de reformado de nafta con vapor de agua.

Además de los factores más importantes relacionados con la estructura del catalizador que más influyen sobre la actividad catalítica que muestran en el proceso de reformado con vapor, como son: área activa, es decir, área metálica, tamaño de partícula del metal, área del soporte y su capacidad de adsorber agua e interfase metal-soporte, deberíamos incluir también la composición del catalizador y las modificaciones del metal activo que se puedan producir al introducir otros elementos.

La composición del HDL influye, como hemos visto sobre la superficie específica del níquel, y sobre el área específica del material. Esto puede influir en la capacidad del soporte de adsorber agua así como en facilitar la movilidad de las especies oxígeno sobre su superficie.

La sustitución total del níquel por metales nobles (Ru, Pd), mejora la resistencia a la formación de coque. La presencia de elementos muy básicos (Li) mejora notablemente la actividad intrínseca del níquel y su resistencia a la deposición de carbono.

#### ***Sustitución parcial de elementos (níquel, magnesio, aluminio)***

La introducción de otros elementos puede afectar a la morfología de las partículas metálicas (dispersión, forma, tamaño y proporción de los distintos planos metálicos) de las especies activas, y también a su configuración electrónica modificando su reducibilidad e influyendo sobre la fuerza de enlace entre las especies adsorbidas (34).

Esto produce cambios en la reactividad y da lugar a un comportamiento catalítico diferente.

Al sustituir parcialmente los elementos Ni, Mg ó Al por otros elementos vemos que se obtiene un material con mejores propiedades que en la sustitución total de estos elementos.

Al sustituir parcialmente el níquel por Pd, Ru, Co, Cu ó Ce se obtienen materiales con un comportamiento catalítico similar a la muestra original pero en ningún caso mejor. En cuanto a la resistencia a la formación de carbono las muestras en las que se han introducido metales nobles (Pd, Ru) son las que presentan mayor resistencia.

Al sustituir parcialmente el magnesio de la muestra NiMgAl por Mn, Zn, Li, Co, Cu, Ca, las muestras Mg-Co y Mg-Li son las que muestran una actividad catalítica superior a la de la muestra NiMgAl, además de ser las más activas, son las que presentan un menor contenido en carbono después del ensayo de actividad catalítica.

Al sustituir parcialmente el aluminio de la muestra NiMgAl por Fe, Cr, Ti, La ó Ce, las muestras Al-Ce, Al-La y Al-Fe presentan mayor conversión de hidrocarburo que la muestra NiMgAl. Con respecto a la resistencia a la formación de carbono las muestras Al-Ce, Al-Cr, Al-La y Al-Fe presentan todas ellas menor contenido en carbón que la muestra NiMgAl.

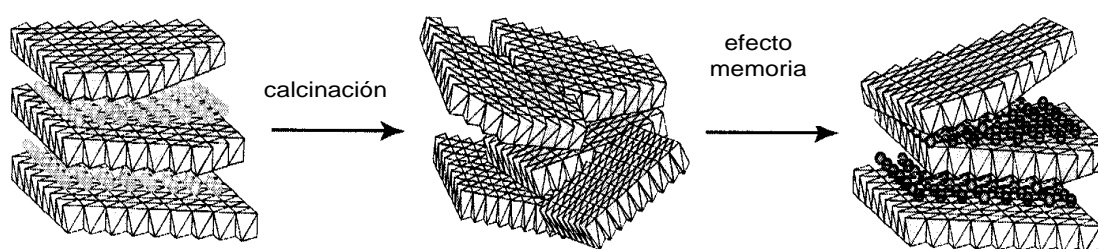
#### **4.5.2.- Elementos introducidos por rehidratación**

En el apartado 4.5.1 hemos visto el efecto de la introducción de algunos de estos elementos por precipitación en la síntesis de HDL. La introducción de estos elementos en forma de cationes permite la sustitución isomórfica de los elementos que conforman las láminas catiónicas, y así hemos visto que la incorporación a la estructura de tipo hidrotalcita permite obtener mejoras en el comportamiento catalítico que presentan estos materiales en el proceso de reformado de hidrocarburos.

Otros de los elementos que pueden mejorar el comportamiento catalítico de los catalizadores de reformado basados en níquel, por su gran tamaño no pueden introducirse en la estructura de los HDL's en forma de cationes. En este caso para incorporarlos a la estructura del material laminar se pueden introducir en forma aniónica de modo que queden ocupando el espacio interlaminar.

Los HDL's, como hemos visto, son materiales laminares. Las láminas son de naturaleza catiónica, y en el espacio interlaminar hay aniones como carbonatos, grupos hidroxilo, que se pierden en la etapa de calcinación. Durante esta etapa, la pérdida de carbonatos y otras especies del espacio interlaminar da lugar a la generación de mesoporosidad y área específica.

En la figura 4.5.22 vemos la reconstrucción de un HDL al ponerse en contacto con un medio acuoso que contenga aniones. Si la disolución acuosa es básica, está se carbonataría y la estructura laminar que se regeneraría sería la correspondiente con carbonatos ocupando el espacio laminar. Si la disolución acuosa es agua previamente descarbonatada se regenera la estructura con grupos hidroxilo en el espacio interlaminar. Pero si la disolución contiene un anión diferente al carbonato y se ha preparado con agua previamente descarbonatada, se favorece la reconstrucción del material con el anión en cuestión entre las láminas.



**Figura 4.5.22.-** Reconstrucción de la estructura de un HDL por rehidratación del mismo después de la etapa de calcinación.

En este apartado se ha estudiado la introducción de distintos aniones en disolución acuosa, durante la reconstrucción de un HDL previamente calcinado. La reconstrucción se produce mediante la rehidratación del HDL calcinado, al ponerse en contacto con un medio acuoso que contiene el anión a introducir. Para conseguir que el anión se aloje en el espacio interlaminar, la rehidratación debe tener lugar en atmósfera



inerte usando para la preparación de las disoluciones y lavado del material agua descarbonatada previamente (apartado 3.2.4.4).

#### 4.5.2.1.- Preparación de los materiales

La descripción de los materiales preparados por rehidratación de un HDL previamente calcinado ha sido descrita en el apartado correspondiente del capítulo 3, procedimiento experimental.

La nomenclatura correspondiente a los materiales estudiados en este apartado es la siguiente:

- **5-HT** : HDL NiMgAl preparada por el método estándar de precipitación, en medio básico, con anión carbonato entre las láminas y con un 5% en peso de níquel
- **5-HT-Mo**: HDL NiMgAl reconstruido con molibdato
- **5-HT-W**: HDL NiMgAl reconstruido con wolframato
- **5-HT-V**: HDL NiMgAl reconstruido con vanadato.

#### 4.5.2.2.- Caracterización de los materiales preparados

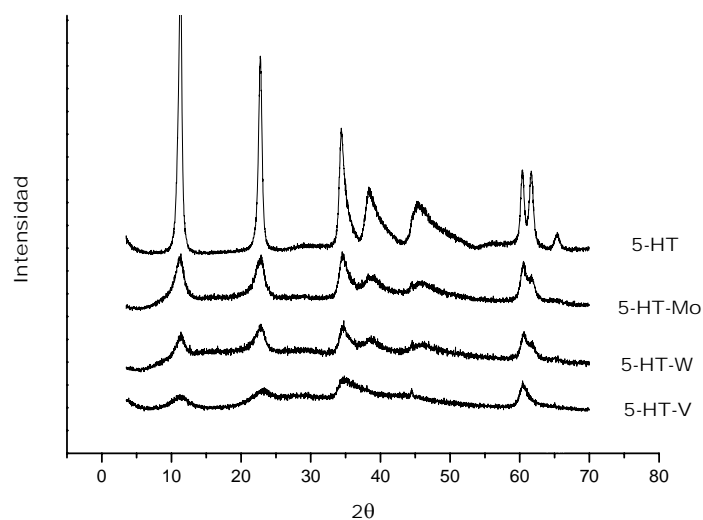
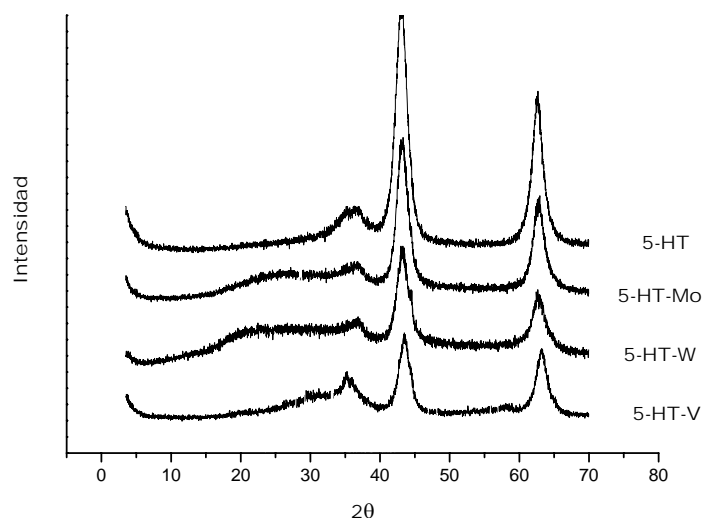


Figura 4.5.23.- DRX muestras sin calcinar.

En la figura 4.5.23 podemos observar los diagramas de difracción de rayos X correspondientes a las muestras después de la rehidratación, en ella vemos que todas las muestras presentan las señales de difracción correspondientes a la estructura del HDL, pero la intensidad de estas señales son menos intensas para las muestras rehidratadas con otros aniones que para la muestra 5-HT, indicando que la estructura es menos cristalina.



**Figura 4.5.24.-** DRX muestras calcinadas.

En la figura 4.5.24 se presentan los diagramas de difracción de rayos X correspondientes a las muestras después de la etapa de calcinación. En ella observamos que todas muestran las mismas señales de difracción, pero las muestras en las que se ha introducido un anión distinto al carbonato presentan una banda a  $2\theta = 20$  indicando la presencia de material amorfo.

Muestra	área BET ( $\text{m}^2/\text{g}_{\text{cat}}$ )	$T_{\text{max red 1}}$ (K)	$T_{\text{max red 2}}$ (K)
5-HT	210	1098	-
5-HT-V	87	1028	836
5-HT-Mo	115	1077	851
5-HT-W	107	1069	809

**Tabla 4.5.22.-** Caracterización de las muestras calcinadas.

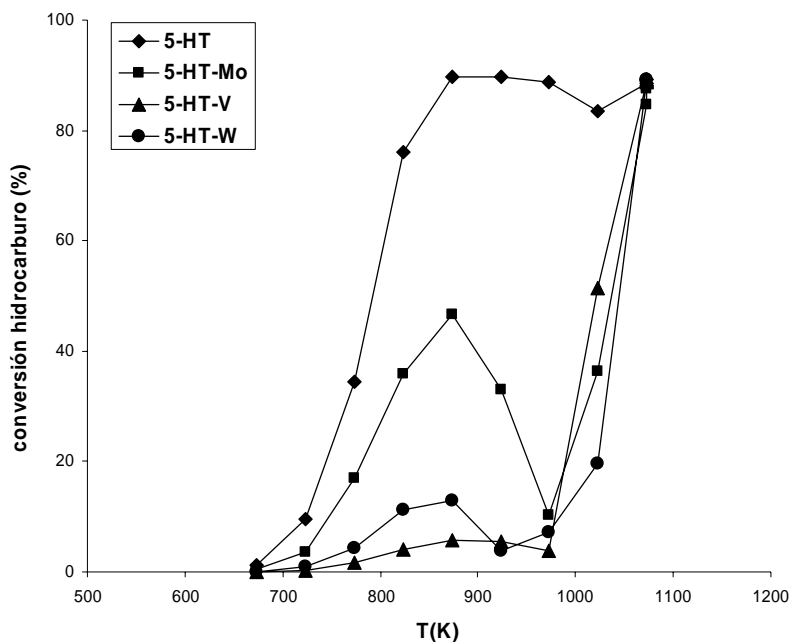
En la tabla 4.5.22 se muestran los resultados correspondientes al área específica y la temperatura a la cual aparece un máximo en las curvas de termorreducción programada. En la tabla vemos que las muestras rehidratadas con otros aniones presentan un área específica menor. En cuanto al máximo de la temperatura de reducción, las muestras rehidratadas presentan dos máximos, el de mayor temperatura ( $T_{\max \text{ red } 1}$ ) es similar para todas las muestras, y el segundo ( $T_{\max \text{ red } 2}$ ) indica la presencia de centros de níquel con diferente interacción con el soporte.

Muestra	$d_{\text{Ni}}$ (nm)	dispersión (%)	área activa ( $\text{m}^2_{\text{Ni}}/\text{g}_{\text{cat}}$ )
<b>5-HT</b>	12	7,8	2,2
<b>5-HT-V</b>	31	3,1	0,9
<b>5-HT-Mo</b>	32	3,0	0,9
<b>5-HT-W</b>	33	2,9	0,8

**Tabla 4.5.23.-** Caracterización muestras reducidas.

En la tabla 4.5.23 aparecen los valores correspondientes a la caracterización del material después de la etapa de activación. Las muestras rehidratadas con diferentes aniones presentan un tamaño de partícula de níquel metálico mucho mayor que la muestra original en la cual el níquel se encuentra más disperso; como hemos visto en la tabla 4.5.22 las muestras rehidratadas presentaban centros de níquel con menor interacción con el soporte, de forma que al someterse al mismo tratamiento de activación a 1023 K, una mayor proporción del níquel sinteriza dando lugar a un tamaño de partícula mayor. Con respecto al área activa, es la muestra 5-HT la que presenta una superficie activa mayor.

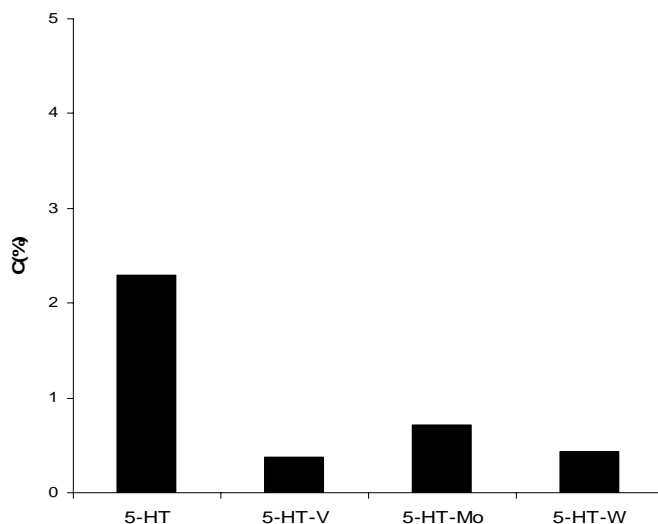
#### **4.5.2.3.- Comportamiento catalítico**



**Figura 4.5.25.-** Conversión del hidrocarburo en función de la temperatura. ( $P = P_{atm}$ ,  $T = 673$ - $1073$  K,  $S/C = 3$  mol  $H_2O$ / át C, nafta/agua/ $H_2/N_2 = 2/38/5/55$ ,  $W = 0.5$  g de catalizador,  $W/F = 5.8$  g h / mol HC,  $G_{total}HSV = 225160$  h<sup>-1</sup>,  $GHSV = 88288$  h<sup>-1</sup>,  $LHSV = 24$  h<sup>-1</sup>)

En la figura 4.5.25 se muestra la actividad catalítica que presentan los materiales estudiados en función de la temperatura. En esta figura observamos que la actividad catalítica que presenta el material 5-HT es superior a la que presentan los materiales obtenidos por la rehidratación con otros aniones. Para las muestras rehidratadas vemos que la actividad disminuye al aumentar la temperatura, bien por formación de coque o bien por reoxidación del níquel; después de esta disminución de actividad se observa un aumento de la misma, esto puede ser debido a que la formación de coque se produzca en menor proporción o a que tenga lugar una nueva reducción del níquel al aumentar la temperatura.

En la figura 4.5.26 aparece el contenido que presentan las muestras después del ensayo de actividad catalítica, como una medida de la resistencia a la formación de coque. En ella podemos ver que las muestras rehidratadas presentan menor contenido en carbono que la muestra 5-HT.



**Figura 4.5.26.-** Contenido de carbono de las muestras usadas en reacción. (Condiciones de operación igual fig. 4.5.25)

Muestra	área activa ( $\text{m}^2_{\text{Ni}}/\text{g}_{\text{cat}}$ )	conversión HC $X_{823\text{K}}$	actividad intrínseca ( $\text{mol HC conv} / \text{m}^2_{\text{Ni}} / \text{h}$ )
<b>5-HT</b>	2,2	<b>76</b>	6,0
<b>5-HT-V</b>	0,9	4	0,8
<b>5-HT-Mo</b>	0,9	36	<b>7,2</b>
<b>5-HT-W</b>	0,8	11	2,3

**Tabla 4.5.24.-** Estimación de la actividad intrínseca.

En la tabla 4.5.24 vemos que es la muestra con Mo la que presenta mayor actividad intrínseca del níquel, dando lugar un mayor número de moles de hidrocarburo convertidos por unidad de superficie de níquel.

#### 4.5.2.4.- *Discusión de los resultados*

Al rehidratar el HDL, previamente calcinado, con una disolución que contiene otros aniones, vemos que el material recupera la estructura de HDL, pero con menos cristalinidad, esto conlleva a la obtención de una estructura más amorfa que la original, de forma que al calcinar obtenemos un material de menor área específica. Después del correspondiente tratamiento de activación las muestras rehidratadas dan lugar un material catalítico con el níquel mucho menos disperso y presentan menor área activa.

En definitiva, las muestras rehidratadas no presentan mejor actividad que la muestra original, pero sí mayor resistencia a la formación de carbono.

### 4.5.3.- Elementos introducidos por impregnación

En el apartado 4.5.1 hemos estudiado el efecto de la composición de los HDL's al sustituir total o parcialmente el níquel, el magnesio o el aluminio por otros elementos bi- o trivalentes, sobre la estructura y reactividad que presentan estos materiales en el proceso de reformado de hidrocarburos con vapor de agua, y como afecta la presencia de otros elementos sobre la actividad intrínseca del níquel. Los elementos estudiados en ese caso se introdujeron en la estructura del HDL de tipo hidrotalcita directamente por precipitación.

Por otro lado, en el apartado 4.5.2, se ha estudiado el efecto de la presencia de otros elementos en el HDL introducidos en la estructura laminar en forma de aniones que quedan ocupando el espacio interlaminar, por rehidratación de un HDL previamente calcinado.

Durante el proceso de calcinación la estructura laminar colapsa y muchos de los elementos presentes en las capas catiónicas que constituyen el material, y que pueden ser centros activos, pueden quedar inaccesibles para el proceso catalítico en el que lo vamos a emplear. De igual forma, los elementos introducidos en la estructura mediante rehidratación del HDL previamente calcinado, también pueden quedar inaccesibles al colapsar la estructura laminar durante la calcinación. Para comprobar si esto es así, hemos introducido los elementos de interés mediante impregnación después de calcinar el material.

El objetivo de este apartado es la introducción de elementos promotores por impregnación sobre la estructura del material HDL previamente calcinado (óxidos mixtos MgAl o NiMgAl), pero evitando la regeneración del material laminar durante el proceso de impregnación, para que los elementos introducidos queden en la superficie externa y así puedan estar accesibles para la reacción superficial que estamos estudiando.

En la figura 4.5.22 hemos visto la reconstrucción de un HDL calcinado al ponerse en contacto con un medio acuoso, como pudiera ocurrir durante la impregnación del material con la disolución preparada con un precursor del elemento que queremos introducir. Por ello hemos estudiado primero el efecto del uso de diferentes disolventes en la etapa de impregnación para reducir en lo posible la regeneración de la estructura laminar del HDL durante la impregnación.

La impregnación de los distintos elementos introducidos se ha descrito en el apartado correspondiente del capítulo 3, procedimiento experimental, para la disolución de los precursores se ha utilizado el disolvente más adecuado con el fin de evitar la reconstrucción del HDL. Si se produce la regeneración de la estructura laminar cabría la posibilidad de que los elementos introducidos volvieran a formar parte de la estructura laminar y en la última etapa de calcinación quedarán inaccesibles para el proceso estudiado.

#### ***4.5.3.1.- Influencia del disolvente utilizado durante el proceso de impregnación***

En este apartado hemos estudiado el efecto del uso de distintos disolventes en la etapa de impregnación para conocer el grado de reconstrucción del material laminar al poner en contacto el material calcinado con una disolución que contiene al elemento que queremos introducir por impregnación, puesto que los hidróxidos laminares poseen efecto memoria después de haber sido sometidos a un proceso de calcinación.

Se han preparado materiales en los cuales se ha introducido el níquel por impregnación sobre un soporte constituido por un óxido mixto de AlMg, utilizando distintos disolventes, agua, etanol y EDTA. Se ha comparado el comportamiento catalítico de estos materiales con el correspondiente catalizador NiMgAl preparado por coprecipitación.

Así podemos estudiar el grado de regeneración que sufre el HDL durante el proceso de impregnación, el grado de interacción entre el níquel y el soporte, la

dispersión del níquel, el tamaño de partícula y el área activa según el disolvente utilizado.

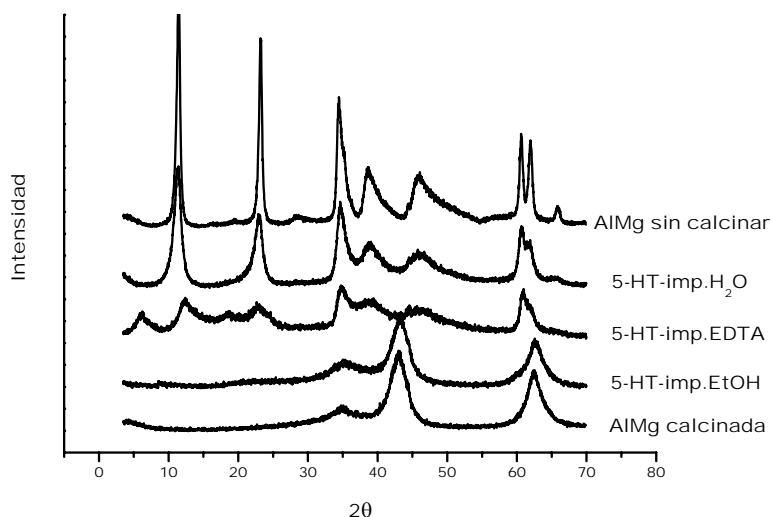
Para el estudio de la influencia del disolvente utilizado para introducir el níquel en muestras impregnadas, se ha preparado un soporte de AlMg ( $Al/(Al+Mg) = 0.25$ ,  $T_c = 773$  K, síntesis por precipitación) que se ha impregnado con níquel de forma que el contenido final de níquel sea el 5% en peso. También se ha preparado un HDL de NiMgAl (5% en peso de níquel,  $Al/(Al+Mg+Ni) = 0.25$ ,  $T_c = 773$  K, síntesis por precipitación)

La nomenclatura utilizada hace referencia al disolvente utilizado para impregnar el contenido de níquel deseado. El precursor de níquel es nitrato de níquel hexahidratado, y se ha introducido en cantidad suficiente para obtener materiales con el 5% en peso.

- **5-HT-prec.:** muestra en la que el níquel se ha introducido por precipitación directa junto con el magnesio y el aluminio.
- **HT-imp.H<sub>2</sub>O:** el soporte AlMg se ha impregnado con la disolución del nitrato en agua
- **5-HT-imp.EtOH:** el soporte AlMg se ha impregnado con la disolución del nitrato en etanol
- **5-HT-EDTA:** el soporte AlMg se ha impregnado con la disolución del nitrato en EDTA.

#### *Caracterización de los materiales preparados*





**Figura 4.5.27.-** Diagrama de difracción correspondiente a los materiales impregnados usando diferentes disolventes. En la figura se observa también el diagrama de difracción de rayos X correspondiente al soporte utilizado para la impregnación antes y después de la etapa de calcinación.

En la figura 4.5.27 vemos el diagrama de difracción de rayos x de las muestras preparadas después de la impregnación del soporte AIMg calcinado, en la figura también se han incluido los diagramas de difracción correspondientes al soporte antes y después de la etapa de calcinación. En esta figura se aprecia como en las muestras impregnadas con disolución acuosa o de EDTA se regenera la estructura laminar durante la impregnación, mientras que la muestra impregnada con etanol sigue manteniendo la estructura del material calcinado.

Muestra	área BET (m <sup>2</sup> /g <sub>cat</sub> )	T <sub>max red</sub> (K)
<b>5-HT-prec.</b>	230	1098
<b>5-HT-imp.H<sub>2</sub>O</b>	210	1032
<b>5-HT-imp.EtOH</b>	185	973
<b>5-HT-imp.EDTA</b>	96	996

**Tabla 4.5.25.-** Caracterización de las muestras calcinadas.

En la tabla 4.5.25 vemos el área superficial (área BET) y la temperatura a la cual aparece un máximo en las curvas de termorreducción programada. En esta tabla podemos ver como después de la etapa de impregnación el área superficial disminuye

con respecto a la muestra obtenida por precipitación directamente, 5-HT-prec, y de entre las muestras impregnadas, la que se ha impregnado con agua es la que, después de la etapa de calcinación, da lugar a un área superficial mayor.

En cuanto al grado de interacción del níquel con el soporte vemos que es la muestra impregnada con etanol la que presenta una menor interacción debido a que es la muestra en la que se ha producido un menor grado de regeneración de la estructura laminar durante la etapa de impregnación.

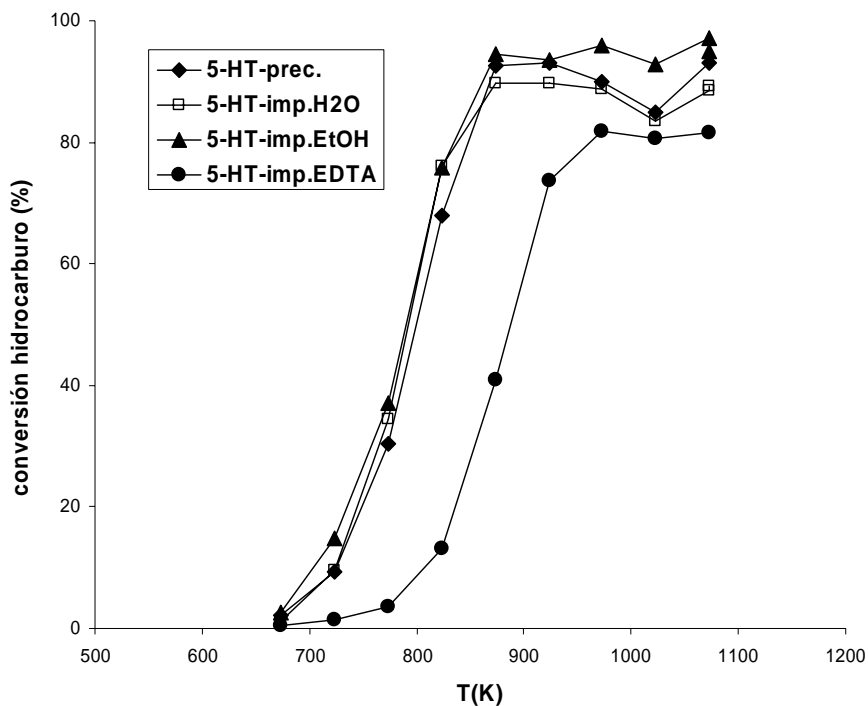
Muestra	$d_{Ni}$ (nm)	dispersión (%)	área activa ( $m^2_{Ni}/g_{cat}$ )	(%) grado reducción
<b>5-HT-prec.</b>	10	9,8	1,4	45
<b>5-HT-imp.H<sub>2</sub>O</b>	11	8,8	1,5	60
<b>5-HT-imp.EtOH</b>	17	5,9	1,6	95
<b>5-HT-imp.EDTA</b>	19	5,1	1,3	90

**Tabla 4.5.26.-** Caracterización de las muestras reducidas.

En la tabla 4.5.26 se muestran los resultados de caracterización de la muestras después de la etapa de reducción, en ella vemos que la muestra impregnada con etanol es la que consigue un mayor grado de reducción puesto que como habíamos visto en la tabla 4.5.25 es ésta la muestra que consigue un menor grado de interacción entre el níquel y el metal. El mayor grado de reducción alcanzado por la muestra impregnada con etanol es lo que hace que esta muestra presente un área activa mayor. Por otro lado, el menor grado de interacción alcanzado entre el metal y el soporte en la muestra impregnada con etanol hace que después de la etapa de activación se consigan partículas de níquel de mayor tamaño que la muestra original.

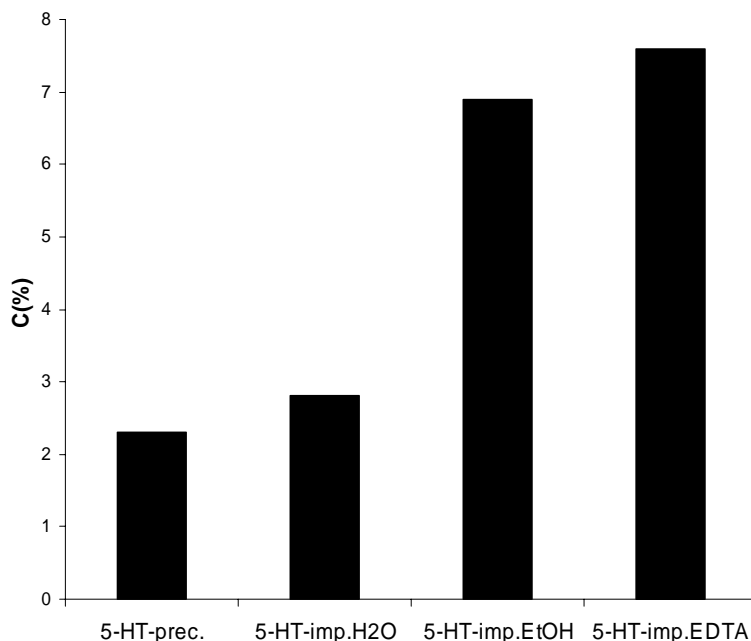
La muestra impregnada con agua tiene un comportamiento más parecido a la de la muestra obtenida por precipitación directamente que las otras muestras, debido al grado de reconstrucción del material laminar durante la impregnación.

### **Comportamiento catalítico**



**Figura 4.5.28.-** Conversión de hidrocarburo en función de la temperatura. ( $P = P_{atm}$ ,  $T = 673$ - $1073$  K,  $S/C = 3$  mol  $H_2O$ / át C, nafta/agua/ $H_2/N_2 = 2/38/5/55$ ,  $W = 0.5$  g de catalizador,  $W/F = 5.8$  g h / mol HC,  $G_{total}HSV = 225160$  h<sup>-1</sup>,  $GHSV = 88288$  h<sup>-1</sup>,  $LHSV = 24$  h<sup>-1</sup>)

En la figura 4.5.28 se muestra la actividad catalítica que presentan los materiales estudiados en un rango de temperaturas. En esta figura vemos que la muestra 5-HT-imp.EDTA es la que presenta menor actividad catalítica en todo el rango de temperaturas, mientras que las otras tres muestras estudiadas presentan un comportamiento muy similar, siendo la muestra impregnada con etanol la que presenta una conversión de hidrocarburo ligeramente superior, probablemente por la mayor área activa que esta muestra presenta.



**Figura 4.5.29.-** Contenido de carbono de las muestras usadas en reacción. (Condiciones de operación igual fig. 4.5.28)

Muestra	área activa ( $\text{m}^2_{\text{Ni}}/\text{g}_{\text{cat}}$ )	conversión HC $X_{823\text{K}}$	actividad intrínseca ( $\text{mol HC conv} / \text{m}^2_{\text{Ni}} / \text{h}$ )
<b>5-HT-prec.</b>	1,4	68	<b>8,4</b>
<b>5-HT-imp.H<sub>2</sub>O</b>	1,5	72	<b>8,1</b>
<b>5-HT-imp.EtOH</b>	1,6	76	<b>8,1</b>
<b>5-HT-imp.EDTA</b>	1,3	51	6,6

**Tabla 4.5.27.-** Estimación de la actividad intrínseca del níquel.

En la figura 4.5.29 vemos el contenido en carbono que presentan las muestras después del ensayo de actividad catalítica. Podemos observar como es la muestra original obtenida por precipitación, 5-HT-prec, la que ofrece una mayor resistencia a la formación de coque; la muestra impregnada con agua también presenta un contenido en carbono similar a la obtenida por precipitación; las muestras impregnadas con etanol y EDTA son las que presentan mayor contenido en carbono, asociado este hecho a que el níquel en estas muestras está menos disperso y con tamaño de partícula mayor.

En la tabla 4.5.27 vemos que la actividad intrínseca del níquel es similar en las muestras impregnadas con etanol, con agua y la muestra obtenida por precipitación.

#### **Discusión de los resultados**

El uso de etanol como disolvente para realizar la impregnación de un elemento sobre un HDL que ya ha sido calcinado, es el que produce un menor grado de regeneración de la estructura laminar.

La muestra impregnada con etanol es la que presenta una conversión de hidrocarburo ligeramente superior, asociado a la mayor área activa de esta muestra; sin embargo como la interacción níquel-soporte en esta muestra es menor, después de la etapa de activación, se forman partículas de níquel más grandes y esto conduce a un material con menor resistencia a la formación de coque.

#### ***4.5.3.2.- Elementos introducidos por impregnación***

##### ***Preparación de los materiales***

Para la introducción de distintos elementos por impregnación, se han preparado dos soportes. Un óxido mixto de AlMg ( $\text{Al}/(\text{Al}+\text{Mg}) = 0.25$ ,  $T_c = 773 \text{ K}$ , síntesis por precipitación) y otro de NiMgAl (5% en peso de níquel,  $\text{Al}/(\text{Al}+\text{Mg}+\text{Ni}) = 0.25$ ,  $T_c = 773 \text{ K}$ ). Estos soportes se han impregnado como se indica a continuación, de forma que hemos preparados tres series de muestras.

***1ª serie:*** soporte AlMg impregnado con distintos metales activos para el proceso estudiado como son, Ni, Co, Cu, Ru ó Pd. Estos materiales se han nombrado aX/AlMg, donde a indica el contenido (% en peso) del metal introducido y X representa el metal introducido por impregnación.

***2ª serie:*** soporte NiMgAl impregnado con elementos que puedan modificar el comportamiento catalítico del material. Estos materiales se han nombrado aX/NiMgAl, donde a indica el contenido (% en peso) del metal introducido y X representa el metal introducido por impregnación.

***3ª serie:*** soporte AlMg impregnado, en primer lugar, con el elemento en cuestión que pueda mejorar la actividad intrínseca del níquel, y en segundo lugar, con una

cantidad de níquel para que el contenido en el material al final sea del 5 % en peso de níquel. Estos materiales se han nombrado como 5Ni<sub>a</sub>X/AlMg, donde a indica el contenido (% en peso) del metal introducido y X representa el metal introducido por impregnación.

La 3ª serie se ha preparado para comparar con la 2ª serie, puesto que parte del níquel introducido en la estructura del material que constituye el soporte NiMgAl usado en la 2ª serie, podría haber quedado inaccesible al introducir sobre el material cantidades mayores (% en peso) de otros elementos.

#### *Caracterización de los soportes*

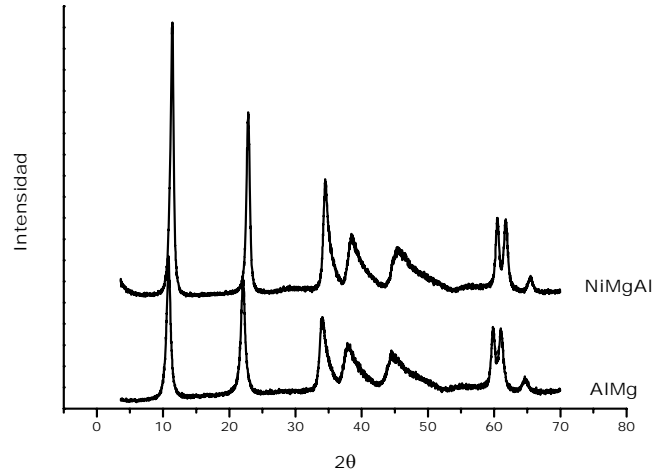
Los soportes preparados NiMgAl y MgAl se han caracterizado mediante diversas técnicas y los resultados obtenidos se recogen en este apartado.

muestra	porcentaje en peso				proporción molar			R
	Ni	Mg	Al	O	Al	Mg	Ni	Al/(Al+Mg+Ni)
NiMgAl	5,0	39,1	15,2	40,7	25,0	71,2	3,8	0,25
AlMg	0,0	39,6	15,8	44,6	25,0	75,0	0,0	0,25

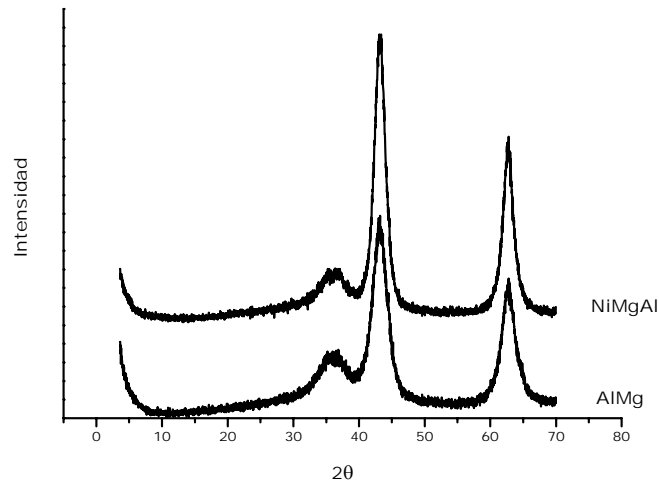
**Tabla 4.5.28.-** Composición de los materiales utilizados como soportes sobre los cuales se han introducido las especies activas y/o promotores por impregnación.

En la tabla 4.5.28 se muestra la composición de los soportes usados para la posterior impregnación de las especies activas y/o promotores tal y como se ha indicado anteriormente.

a)



b)



**Figura 4.5.30.-** DRX de los materiales usados como soportes, a) antes de calcinar y b) después de calcinar.

En la figura 4.5.30 se muestran los diagramas de difracción de rayos X correspondientes a los materiales usados como soportes en este apartado, en la figura 4.5.30.a vemos que los materiales antes de calcinar presentan señales de difracción correspondientes a la estructura laminar de HDL. En la figura 4.5.30.b, después de calcinar, podemos observar las señales de difracción correspondientes a un óxido mixto entre los elementos que constituyen cada un de los materiales.

Muestra	$d_{\text{óxido mixto}}$ (nm)	área BET ( $\text{m}^2/\text{g}_{\text{cat}}$ )	$T_{\text{max red}}$ (K)
NiMgAl	8,0	230	1098
AlMg	7,4	261	-

**Tabla 4.5.29.-** Caracterización de los soportes calcinados.

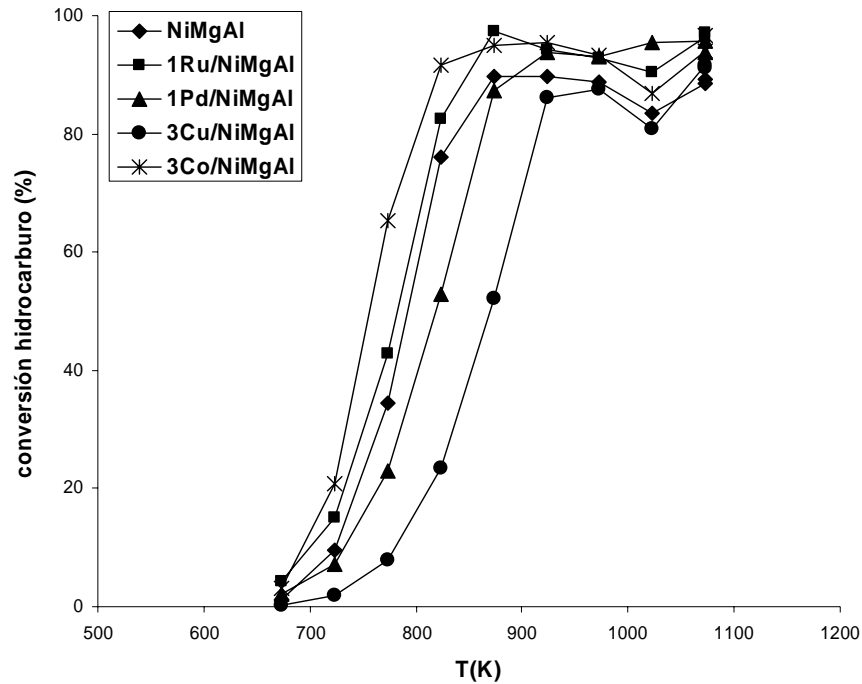
En la tabla 4.5.29 hemos recogido los resultados de caracterización de las muestras calcinadas. En esta tabla vemos que la muestra AlMg presenta un tamaño de partícula del óxido mixto menor que la muestra NiMgAl y en consecuencia es un material con mayor superficie específica, la presencia de las especies de Ni hacen que el material se agregue en mayor proporción obteniéndose al final un material con menor área superficial. El soporte AlMg no presenta ninguna señal de reducción en todo el rango de temperaturas en el cual se ha realizado el ensayo de reducción a temperatura programada, indicando que no hay ninguna especie susceptible de cambiar su estado de oxidación, mientras que la muestra NiMgAl, con un 5% de níquel en peso presenta una señal que corresponde a la reducción del níquel, el máximo de esta señal corresponde a la temperatura 1098 K indicando la existencia de una interacción muy fuerte entre el Ni y las especies Mg y Al que constituyen el entorno de esta muestra.

Al impregnar estos soportes con una disolución de etanol con el fin de introducir otras especies, y la posterior calcinación del material hasta 823K, se produce una disminución del área superficial. La interacción de los elementos introducidos de esta forma con el soporte no será tan grande como en el caso de su introducción por precipitación en la estructura del HDL, ya que el caso de impregnación con etanol no se produce la regeneración de la estructura laminar, quedando las especies decorando la superficie externa del material.

#### **4.5.3.2.1.- Elementos impregnados sobre el soporte NiMgAl**

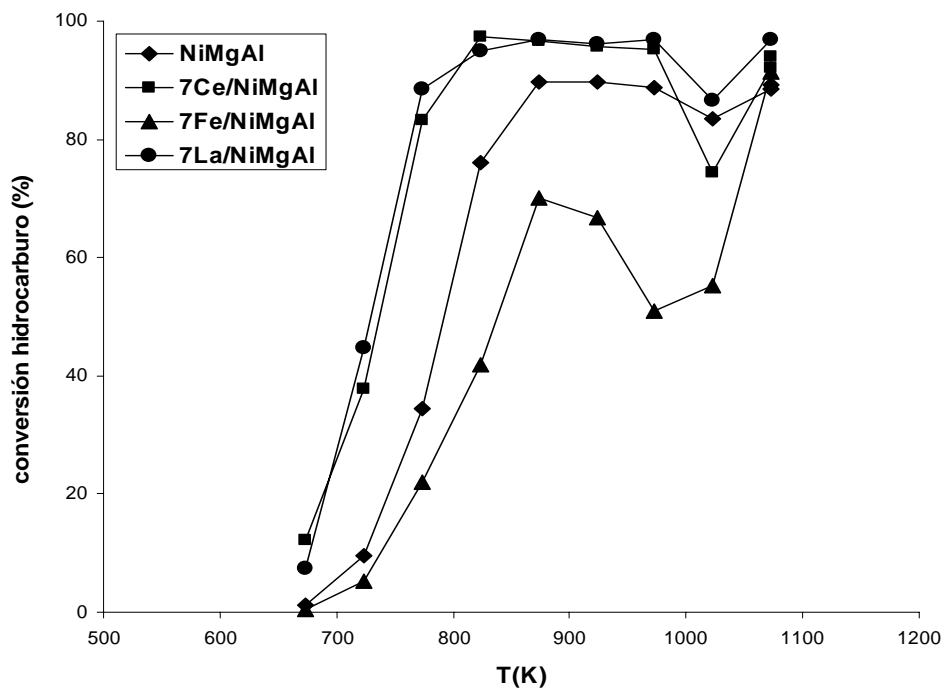
El comportamiento catalítico que presentan los materiales que resultan de la impregnación del soporte NiMgAl se puede observar en las siguientes figuras.





**Figura 4.5.31.-** Conversión de hidrocarburo. (Condiciones de operación igual fig. 4.5.28)

En la figura 4.5.31 vemos que la muestra con cobalto es la que presenta mejores resultados catalíticos en el proceso estudiado. La introducción de Ru también aumenta la actividad catalítica del material, mientras que elementos como el Cu, Ru o Pd no ofrecen mejoras en la actividad catalítica del material.



**Figura 4.5.32.-** Conversión de hidrocarburo. (Condiciones de operación igual fig. 4.5.28)

En la figura 4.5.32 vemos que las muestras en las que se ha introducido cerio o lantano, sobre el material que ya contenía níquel se observa que presenta mayor actividad catalítica en el proceso estudiado que la muestra original NiMgAl. El comportamiento de las muestras con Ce o La es similar, mientras que la muestra con hierro no presenta mejoras sino que presenta una actividad menor.

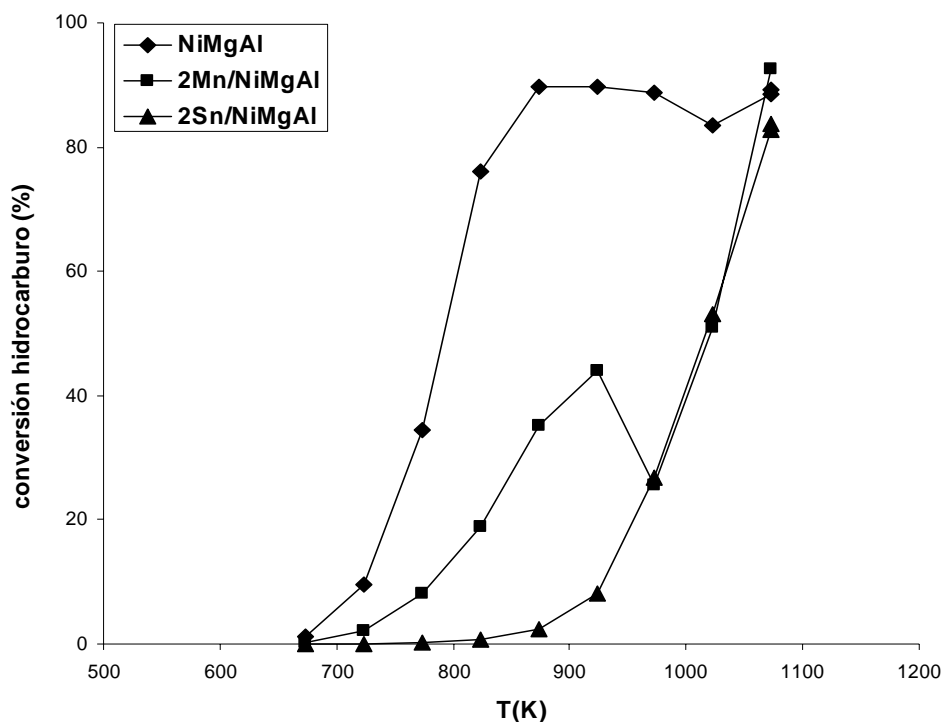
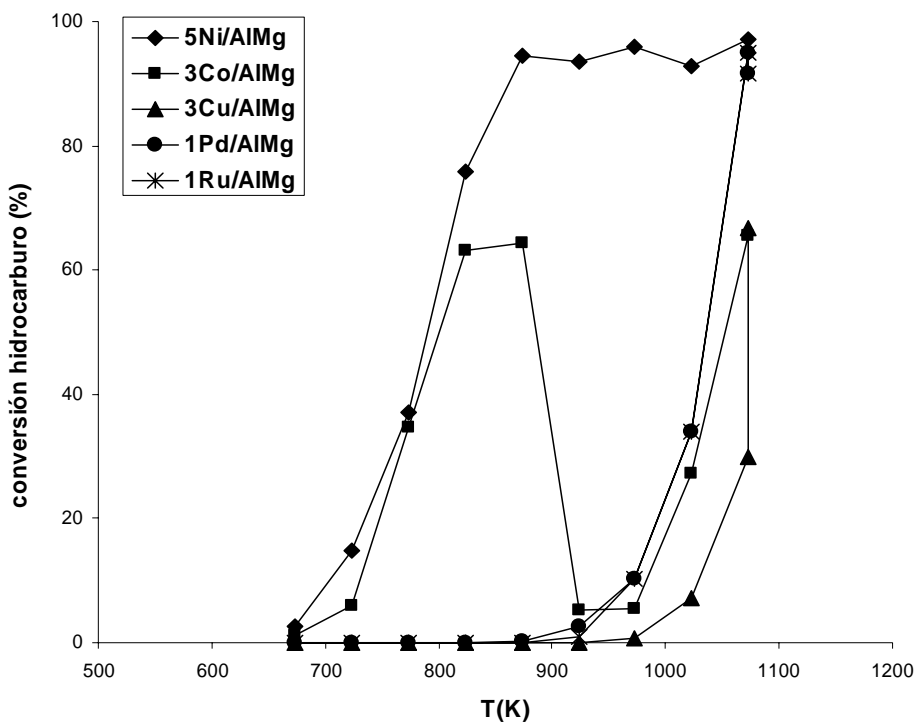


Figura 4.5.33.- Conversión de hidrocarburo. (Condiciones de operación igual fig. 4.5.28)

En la figura 4.5.33 se puede observar como la introducción de Mn o Sn sobre la muestra que ya contiene níquel no presenta mejoras en la actividad catalítica del material.

#### 4.5.3.2.2.- Elementos impregnados sobre un soporte MgAl



**Figura 4.5.34.-** Conversión de hidrocarburo. (Condiciones de operación igual fig. 4.5.28)

Al igual que habíamos visto en el apartado 4.5.1.1 en el que habíamos comparado la actividad catalítica que presentaban distintos elementos en el proceso estudiado preparando estos elementos por precipitación, en la figura 4.5.34 observamos que la muestra con níquel es la que presenta mejores resultados de actividad en las condiciones en las que se ha estudiado el proceso de interés.

Con el fin de comprobar si alguno de los elementos introducidos en el apartado anterior (4.5.3.2.1) por impregnación sobre un soporte NiMgAl, hubiese taponado los centros de níquel que ya se encontraban en la estructura del material utilizado como soporte de la impregnación, hemos utilizado el soporte MgAl en el cual hemos introducido los elementos promotores primero, y después la misma cantidad de níquel que en el soporte NiMgAl (5 % en peso), los resultados de actividad catalítica se muestran a continuación.

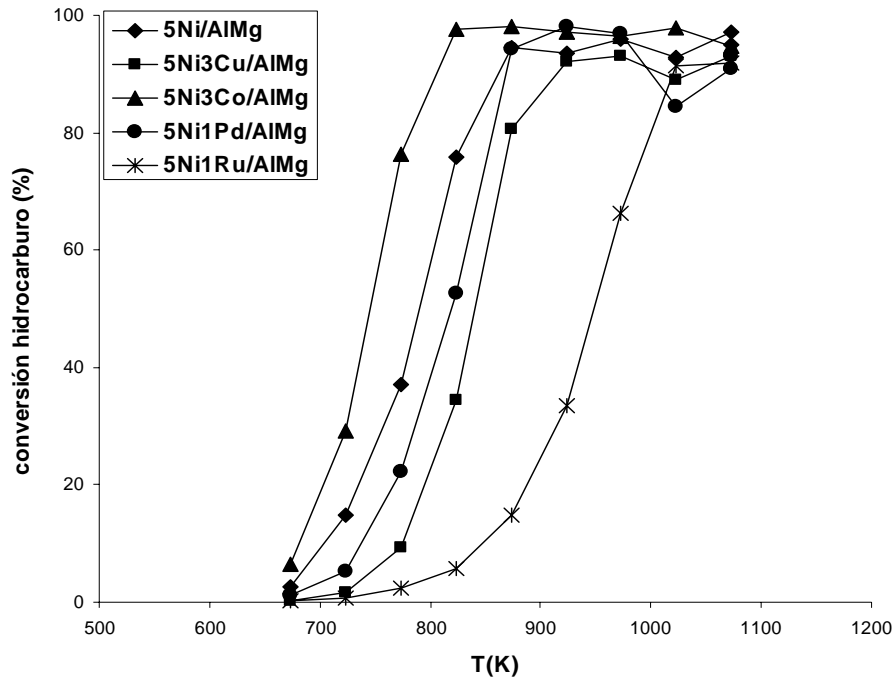


Figura 4.5.35.- Conversión de hidrocarburo. (Condiciones de operación igual fig. 4.5.28)

En la figura 4.5.35 vemos que la muestra con cobalto es la que presenta mejor actividad catalítica en el proceso estudiado, en todo el rango de temperaturas. Con la introducción de elementos como el Cu, Pd o Ru no se observan incrementos en la actividad con respecto a la muestra que sólo contiene níquel como elemento activo.

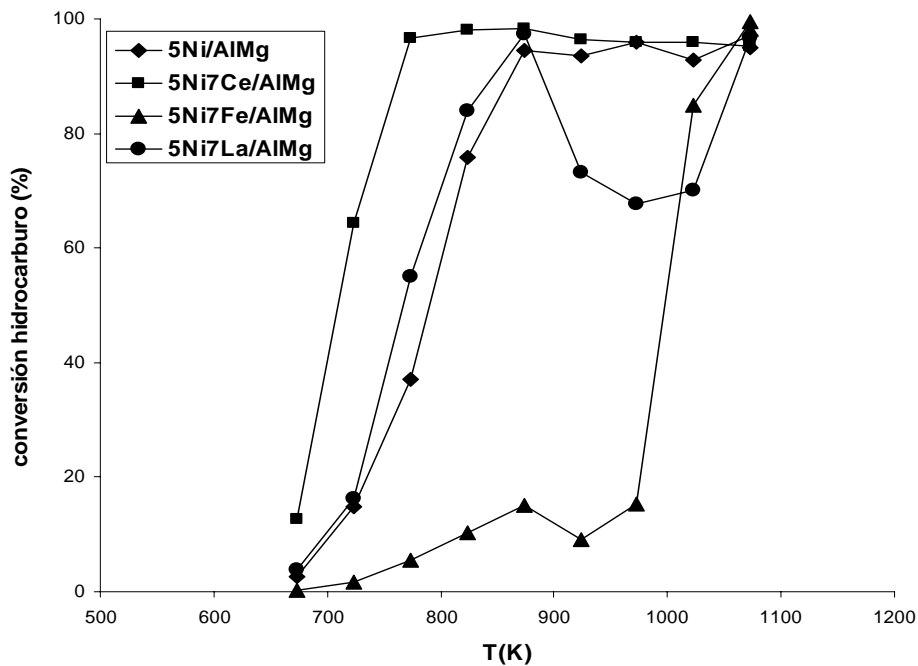
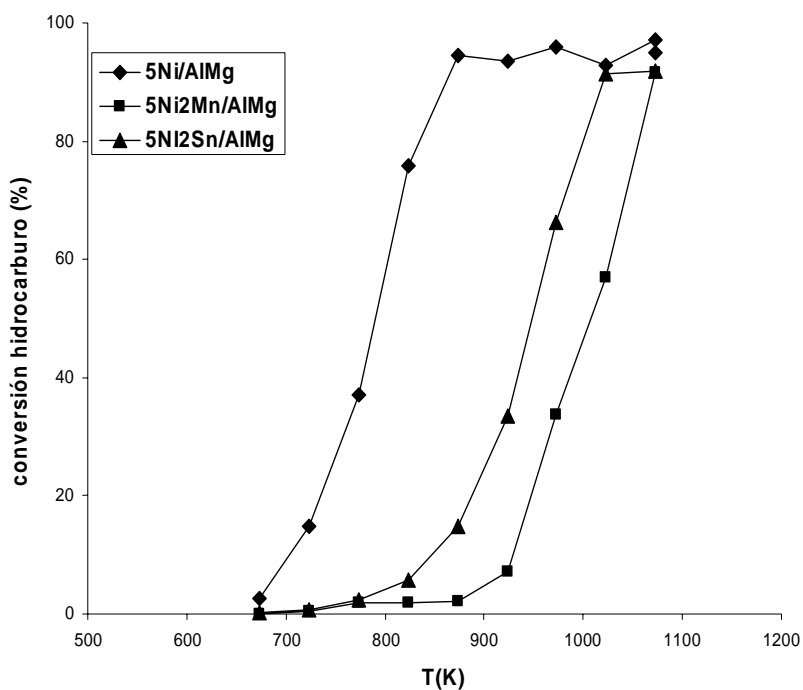


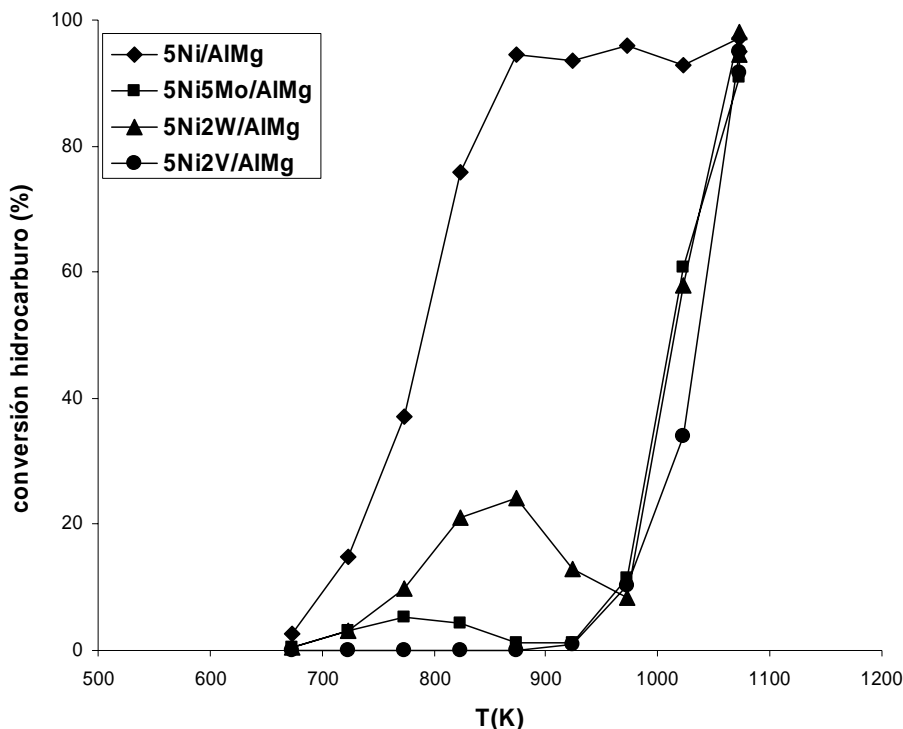
Figura 4.5.36.- Conversión de hidrocarburo. (Condiciones de operación igual fig. 4.5.28)

En la figura 4.5.36 observamos que las muestras con cerio y lantano presentan mejor actividad catalítica en el proceso de reformado catalítico de hidrocarburos con vapor de agua, que la muestra que sólo contiene níquel. Siendo la muestra que contiene Ce más activa que la que contiene lantano. La muestra con lantano sólo es más activa que la muestra con níquel hasta 823K, por encima de esta temperatura la actividad disminuye, con respecto a la muestra que sólo contiene níquel.



**Figura 4.5.37.-** Conversión de hidrocarburo. (Condiciones de operación igual fig. 4.5.28)

En la figura 4.5.37 vemos que la introducción de un 2% en peso de los elementos Mn ó Sn no mejora la actividad con respecto al material en el que sólo se ha introducido níquel como elemento activo.



**Figura 4.5.38.-** Conversión de hidrocarburo. (Condiciones de operación igual fig. 4.5.28)

En la figura 4.5.38 vemos que la introducción de los elementos Mo, W, o V no presenta mejoras en la actividad con respecto a la muestra en la que sólo se ha introducido níquel.

#### 4.5.4.- Influencia del modo de introducción de algunos elementos

En este apartado hemos comparado los resultados de actividad catalítica obtenidos al introducir elementos de diferentes formas. Se ha estudiado en el apartado 4.5.1 la introducción de distintos elementos por precipitación; en el apartado 4.5.2 por rehidratación del material previamente calcinado reconstruyendo la estructura laminar ; y en el apartado 4.5.3 mediante impregnación evitando la reconstrucción de la estructura laminar (usando etanol en la preparación de las disoluciones a impregnar), sobre un soporte que contiene níquel en su estructura o sobre un soporte de MgAl.

##### 4.5.4.1.- Efecto promotor del cerio

El cerio utilizado como elemento promotor en los catalizadores basados en níquel usados en el proceso de reformado de hidrocarburos con vapor de agua, ayuda a mejorar las características catalíticas del material sobre el cual se introduce, aumentando su actividad y su resistencia a la formación de carbono.

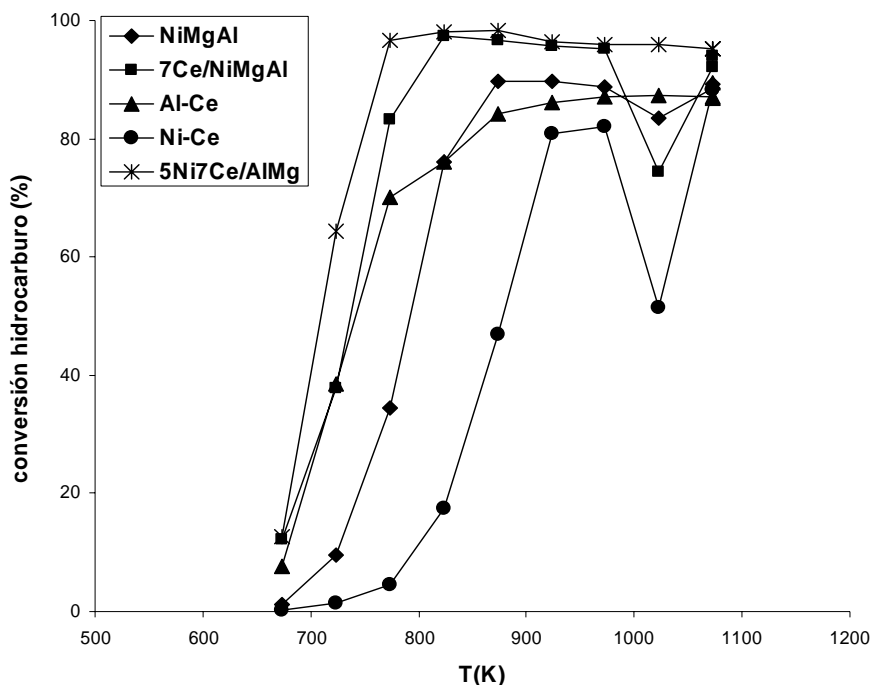
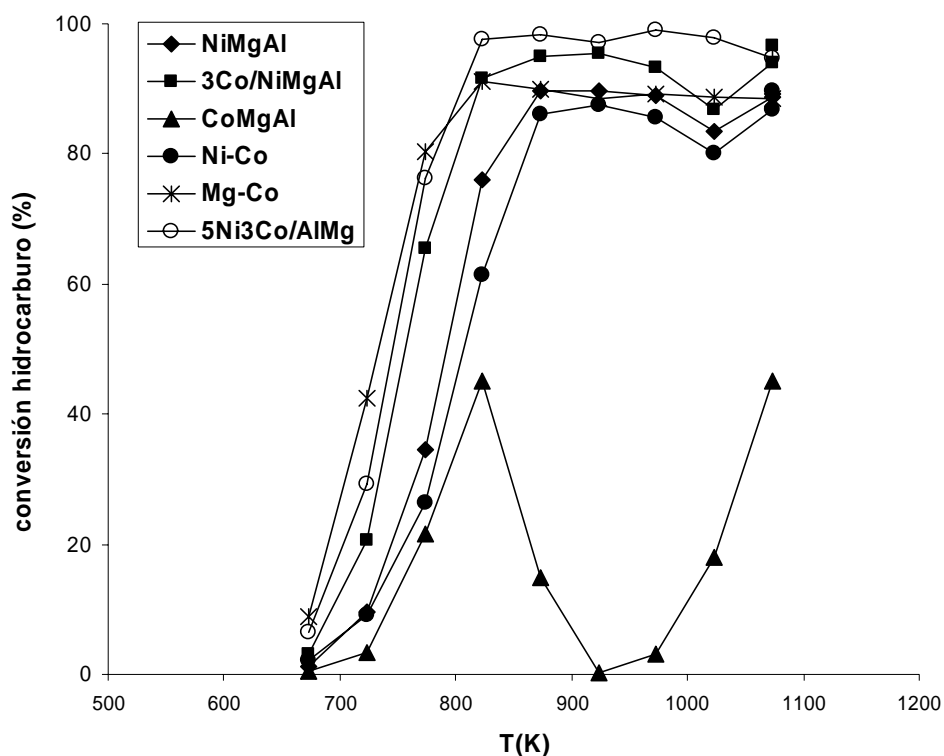


Figura 4.5.39.- Conversión de hidrocarburo. (Condiciones de operación igual fig. 4.5.28)

En la figura 4.5.39 se muestra la actividad catalítica de distintas muestras en las que se ha introducido cerio como promotor de diferentes modos. A excepción de la muestra Ni-Ce, todas las muestras en las que se ha introducido cerio mejoran su actividad con respecto a la muestra NiMgAl. La que mejores resultados da es la muestra 5Ni7Ce/AlMg, en la que el cerio se ha introducido por impregnación sobre el soporte AlMg, y posteriormente se ha introducido el níquel. El aumento de actividad obtenido con esta muestra puede ser debido a que un mayor número de centros activos para el proceso están accesibles. En la muestra Al-Ce, parte del cerio introducido por precipitación puede quedar inaccesible al colapsar la estructura en la etapa de calcinación. En la muestra 7Ce/NiMgAl algunos centros de níquel pueden quedar bloqueados en la impregnación con la disolución de cerio.

#### 4.5.4.2.- Efecto promotor del cobalto

En los apartados 4.5.1.5 y 4.5.3.2 hemos visto que la introducción de cobalto sobre un catalizador basado en níquel mejora el comportamiento catalítico del material original, aumentando su actividad catalítica y su resistencia a la formación de carbono.



**Figura 4.5.40.-** Conversión de hidrocarburo. (Condiciones de operación igual fig. 4.5.28)

En la figura 4.5.40 se muestra la actividad catalítica de distintas muestras en las que se ha introducido cobalto como promotor de diferentes modos. Excepto la muestra Ni-Co que presenta un comportamiento similar, ligeramente inferior, a la muestra NiMgAl, todas las muestras en las que se ha introducido cobalto presentan mejoras en la actividad catalítica con respecto a la muestra NiMgAl. En esta figura también vemos que la muestra que sólo contiene cobalto es la menos activa en el proceso estudiado que el resto de muestras que contienen níquel. La muestra 5Ni3Co/AlMg es la que presenta mejor actividad en todo el rango de temperaturas estudiado con un menor contenido en cobalto, puesto que la muestra Mg-Co que presenta mayor actividad sólo hasta 773 K, contiene casi un 7% en peso de cobalto. Probablemente, al igual que la muestra



5Ni7Ce/AlMg, la muestra 5Ni3Co/AlMg, es la que dispone de un mayor número de centros activos para la reacción.

#### **4.5.4.3.- *Discusión de los resultados***

Las especies introducidas por impregnación (evitando la regeneración de la estructura laminar) se asocian a las láminas exteriores del precursor de forma que quedan decorando la superficie externa y, por tanto, están más accesibles para el proceso de reformado catalítico; mientras que las que se introducen por precipitación en la primera etapa de síntesis del catalizador, se introducen en las láminas catiónicas que colapsan durante la etapa de calcinación, de forma que pueden quedar inaccesibles para el proceso catalítico.

El cerio y el cobalto son elementos que actúan como promotores, mejorando la actividad catalítica de los materiales que contienen níquel y también su resistencia a la formación de coque.

## 4.6.- Estudio de la desactivación de los catalizadores

Durante el proceso de reformado de hidrocarburos con vapor de agua el catalizador está sometido a un ambiente de reacción caracterizado por una temperatura elevada, por la presencia de hidrocarburo y por una presión parcial de vapor de agua elevada. En estas condiciones la estabilidad del catalizador es un aspecto muy importante, ya que tienen lugar distintos mecanismos de desactivación del mismo. Estos mecanismos de desactivación también van a depender de las características del catalizador.

Además de la formación de carbono que es el inconveniente más importante, otros mecanismos de desactivación que tienen como consecuencia la pérdida de área superficial activa son la sinterización, que conlleva la coalescencia de las partículas de níquel [9,10], la oxidación del níquel metálico [5,6] o la reacción del mismo con el soporte formando compuestos difícilmente reducibles (p.e.  $\text{NiAl}_2\text{O}_4$ ) [11]. Estos mecanismos de desactivación se han descrito en la introducción.

Para determinar la resistencia del catalizador frente a los distintos mecanismos de desactivación hemos estudiado el comportamiento catalítico del material en distintas condiciones de operación. Las condiciones de operación bajo las cuales se han realizado estos ensayos de estabilidad, se han elegido para acelerar los procesos de desactivación, de forma que veamos una disminución de la actividad en un tiempo experimental razonable, y con presión parcial de los reactantes elevada para que el ensayo sea más representativo del funcionamiento de un sistema real ( $P_{\text{C}_n\text{H}_m} = 4 \text{ kPa}$ ,  $P_{\text{H}_2\text{O}} = 82 \text{ kPa}$ ).

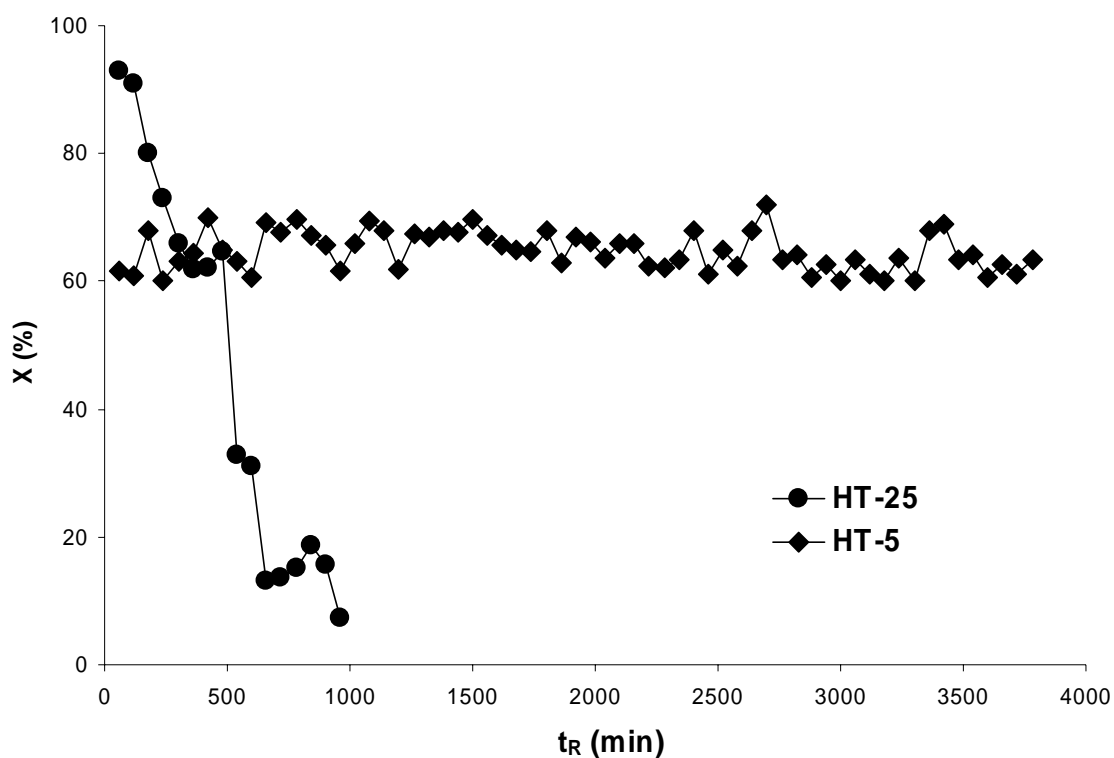
### 4.6.1. Resistencia a la formación de carbono

Para estudiar la resistencia del material a la formación de carbono se ha realizado un ensayo en condiciones de temperatura alta y relación agua/carbono baja (descrito en el apartado 3.6.6 del capítulo 3), con distintos catalizadores para ver como

afectan las propiedades estructurales del material a su resistencia a la deposición de carbono.

Los materiales estudiados se han obtenido a partir de la descomposición térmica de HDL con un 5 y un 25 % de níquel en peso, HT-5 y HT-25 respectivamente (estos materiales se han estudiado en el apartado 4.4.1, en el cual podemos ver los resultados de caracterización y de actividad catalítica).

En la figura 4.6.1 se muestra la conversión de hidrocarburo en función del tiempo de reacción, para los catalizadores indicados.

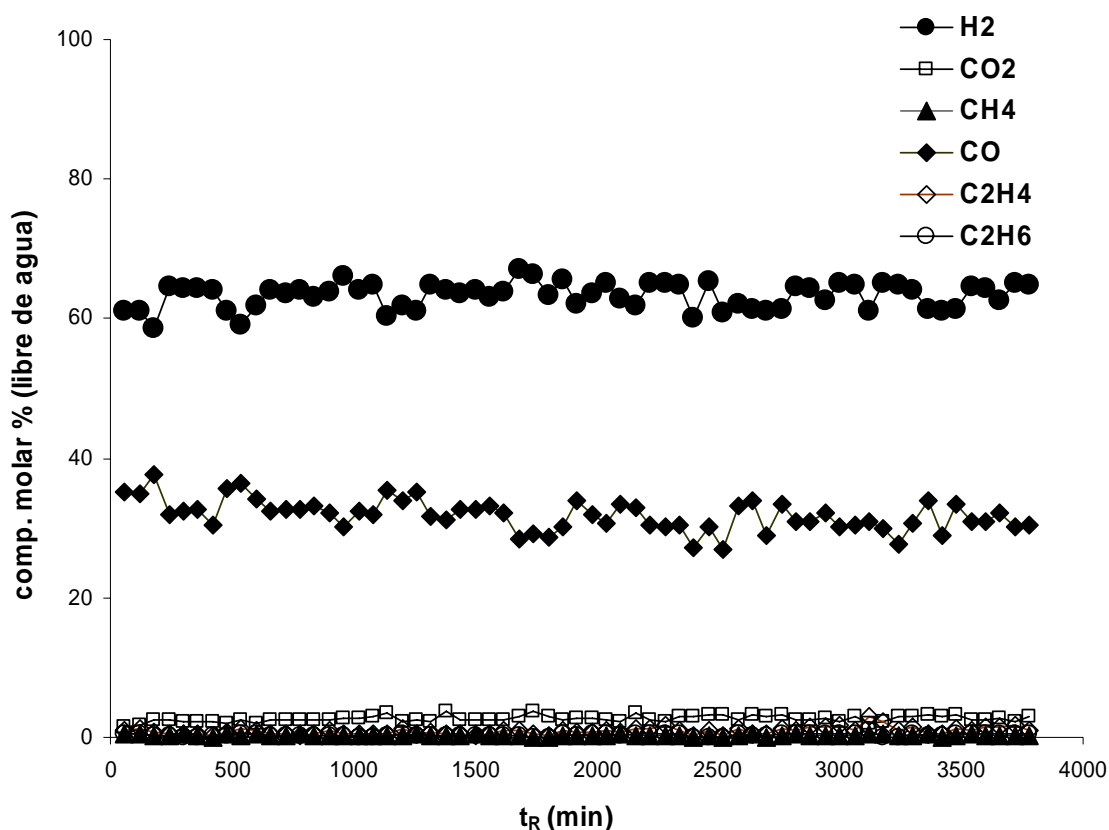


**Figura 4.6.1.-** Conversión de hidrocarburo en función del tiempo de reacción. Condiciones de operación:  $P = P_{atm}$ ,  $T = 1023 \text{ K}$ ,  $SC = 1 \text{ mol H}_2\text{O/átomo C}$ ,  $W/F = 5 \text{ gcat h/mol hidrocarburo}$ ,  $GHSV = 61000 \text{ h}^{-1}$ ,  $P_{CnHm} = 4 \text{ kPa}$ ,  $P_{H_2O} = 27 \text{ kPa}$ .

En estas condiciones de operación se ha intentado realizar el mismo ensayo con el catalizador comercial de reformado de hidrocarburos R67-7H (Haldor Topsoe), y comienza a subir la presión del sistema desde el momento inicial en el cual se comienzan a alimentar los reactantes, siendo imposible la obtención de ningún resultado válido.

En la figura 4.6.1 observamos que el catalizador 25-HT muestra inicialmente un mayor nivel de conversión de hidrocarburo, pero el catalizador con un 5% de níquel en peso es el que logra mantener su actividad durante más tiempo, mientras que el catalizador con un 25% de níquel en peso se desactiva en las primeras horas de reacción. En el apartado 4.4.1 habíamos asociado la resistencia a la formación de carbono al hecho de poseer un menor tamaño de partícula de níquel, y también un mayor contenido en magnesio.

La distribución de los productos de reacción obtenida para el catalizador 5-HT es la que aparece en la figura 4.6.2.



**Figura 4.6.2.-** Distribución de los productos de reacción en función del tiempo de reacción. Condiciones de operación:  $P = P_{\text{atm}}$ ,  $T = 1023 \text{ K}$ ,  $SC = 3 \text{ mol H}_2\text{O}/\text{átomo C}$ ,  $W/F = 5 \text{ gcat h/mol hidrocarburo}$ ,  $GHSV = 172520 \text{ h}^{-1}$ ,  $P_{\text{CnHm}} = 4 \text{ kPa}$ ,  $P_{\text{H}_2\text{O}} = 82 \text{ kPa}$ .

En la figura 4.6.2 observamos que se obtiene con una corriente con, aproximadamente, un 65 % molar de hidrógeno. La proporción de CO es demasiado

elevada debido a que la baja proporción de agua en el alimento no es suficiente para desplazar el equilibrio de WGS hacia la formación de  $H_2$  y  $CO_2$ . Por último indicar que la suma de  $CH_4$ ,  $C_2H_6$  y  $C_2H_4$  es inferior al 1%, los productos  $C_2H_6$  y  $C_2H_4$  aparecen debido al craqueo del hidrocarburo sin convertir que tiene lugar en las condiciones de operación ensayadas, además cabe destacar el hecho de que no se observe disminución de la actividad catalítica a pesar de que se están formando productos de craqueo que son los precursores del coque.

contenido en carbono después del ensayo (%)	
<b>5-HT</b>	17,3
<b>25-HT</b>	44,6

**Tabla 4.6.1.-** análisis elemental

Como vemos en la tabla 4.6.1, el catalizador 5-HT es el que presenta una mayor resistencia a la formación de carbono asociado este hecho al menor tamaño de partícula que presenta este catalizador y también al mayor contenido en magnesio.

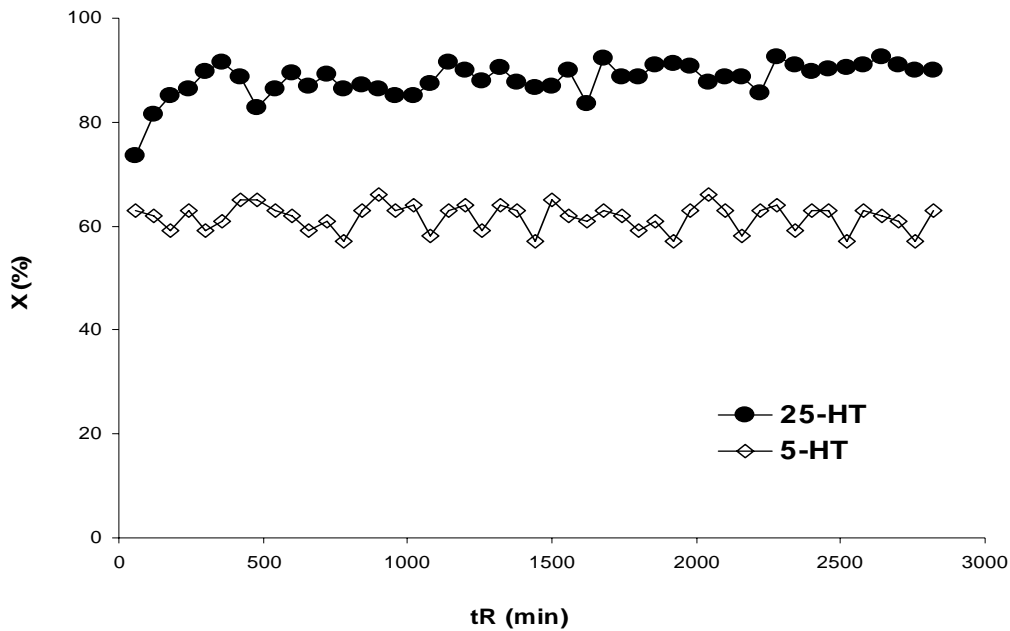
#### **4.6.2.- Resistencia a la sinterización**

Para estudiar la resistencia a la sinterización se ha medido el tamaño de partícula de níquel y el área superficial del material antes y después del ensayo de actividad catalítica llevado a cabo en condiciones de temperatura alta y presión parcial de vapor de agua elevada, que son las variables que más influyen en la velocidad de sinterización, tanto del níquel como del soporte sobre el cual está dispersado.

Los ensayos se han realizado con los materiales obtenidos a partir de la descomposición térmica de HDL con un 5 y un 25 % de níquel en peso, HT-5 y HT-25.

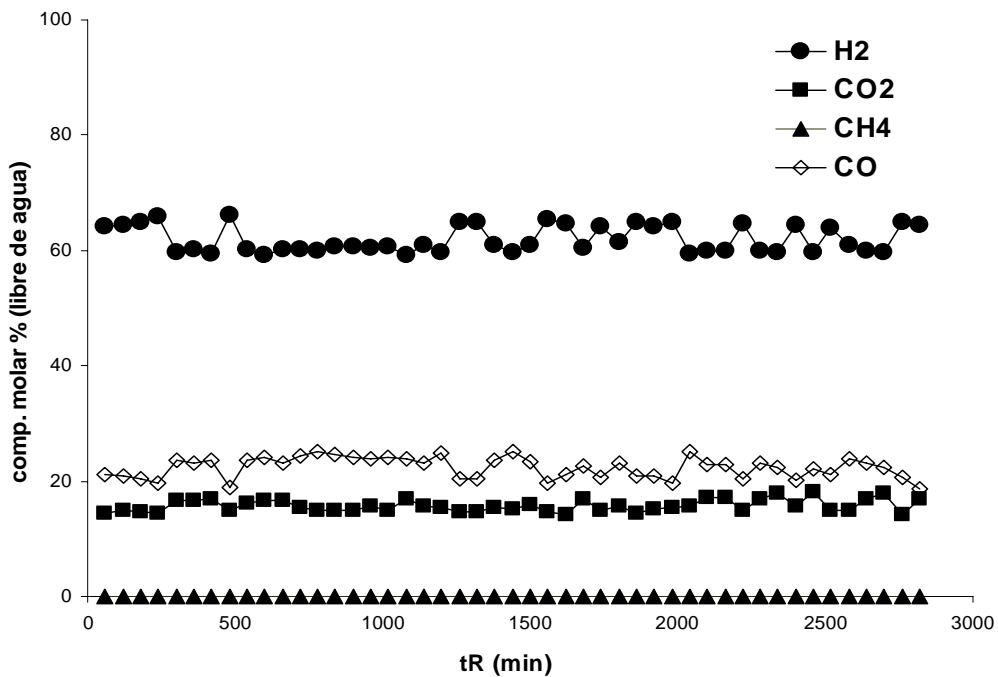
En las siguientes figuras 4.6.3 y 4.6.4 se muestran la conversión de hidrocarburo para los dos catalizadores estudiados en estas condiciones, y la distribución de los productos de reacción obtenida para el catalizador HT-25, en función del tiempo de reacción.

En la figura 4.6.3 vemos que los catalizadores mantienen su actividad catalítica durante el ensayo realizado, siendo mayor la conversión obtenida para el catalizador 25-HT.



**Figura 4.6.3.-** Conversión de hidrocarburo en función del tiempo de reacción.

Condiciones de operación:  $P = P_{atm}$ ,  $T = 1023 \text{ K}$ ,  $SC = 3 \text{ mol H}_2\text{O}/\text{átomo C}$ ,  $W/F = 5 \text{ gcat h/mol}$  hidrocarburo,  $GHSV = 172520 \text{ h}^{-1}$ ,  $P_{CnHm} = 4 \text{ kPa}$ ,  $P_{H_2O} = 82 \text{ kPa}$ .



**Figura 4.6.4.-** Distribución de los productos de reacción en función del tiempo de reacción.

Condiciones de operación:  $P = P_{atm}$ ,  $T = 1023 \text{ K}$ ,  $SC = 3 \text{ mol H}_2\text{O}/\text{átomo C}$ ,  $W/F = 5 \text{ gcat h/mol}$  hidrocarburo,  $GHSV = 172520 \text{ h}^{-1}$ ,  $P_{CnHm} = 4 \text{ kPa}$ ,  $P_{H_2O} = 82 \text{ kPa}$ .

Los catalizadores estudiados han sido caracterizados después del ensayo de actividad catalítica, y los resultados obtenidos se recogen en la siguiente tabla.

<b>tamaño de partícula dNi (nm)</b>			
	antes	después	incremento (%)
<b>5-HT</b>	10	18	80
<b>25-HT</b>	11	51	364

<b>grado de reducción (%)</b>			
	antes	después	pérdida (%)
<b>5-HT</b>	45	26	42
<b>25-HT</b>	73	61	16

<b>área activa (<math>m^2_{Ni}/g_{cat}</math>)</b>			
	antes	después	pérdida (%)
<b>5-HT</b>	1,3	0,4	69
<b>25-HT</b>	10	1,7	83

<b>área específica (<math>m^2_{Ni}/g_{cat}</math>)</b>			
	antes	después	pérdida (%)
<b>5-HT</b>	244	182	25
<b>25-HT</b>	224	161	28

**Tabla 4.6.2.-** Caracterización de los catalizadores después de 47 horas de ensayo de estabilidad. Condiciones de operación:  $P = P_{atm}$ ,  $T = 1023\text{ K}$ ,  $SC = 3\text{ mol H}_2\text{O}/\text{átomo C}$ ,  $W/F = 5\text{ gcat h/mol hidrocarburo}$ ,  $GHSV = 172520\text{ h}^{-1}$ ,  $P_{CnHm} = 4\text{ kPa}$ ,  $P_{H_2O} = 82\text{ kPa}$ .

En la tabla 4.6.2 vemos que el catalizador HT-25 es el que presenta una mayor pérdida de área activa, y un mayor incremento del tamaño de partícula, siendo por tanto el menos resistente frente a la sinterización.

Los catalizadores con mayor dispersión de níquel, como el caso del catalizador 5-HT con un bajo contenido en níquel (5% en peso), las partículas de níquel se encuentran estabilizadas en el seno de una matriz AlMg, que interacciona fuertemente con ellas, como indica los diagramas de termorreducción programada, y esto les confiere mayor estabilidad a altas temperaturas.

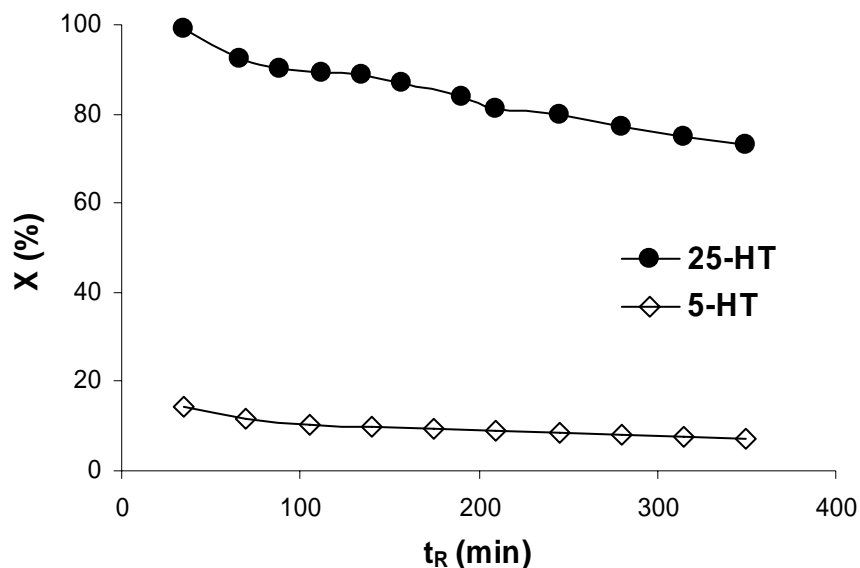
### 4.6.3.- Resistencia a la oxidación

Para estudiar la resistencia del níquel en estado reducido ( $\text{Ni}^0$ ), activo para la reacción, frente a la oxidación que puede ocurrir por la presencia de vapor de agua a temperatura elevada, se ha realizado un ensayo de estabilidad. En este ensayo se ha estudiado la actividad del material en función del tiempo, al estar sometido a una mezcla reactante con o sin hidrógeno, utilizado éste en la mayoría de los ensayos para evitar la oxidación y mantener el níquel en su estado reducido.

En el apartado 4.6.2 hemos visto que el catalizador HT-5 es el que presentaba una mayor pérdida del grado de reducción después del ensayo de actividad catalítica, siendo por tanto, el menos resistente frente a la oxidación. Al presentar una mayor dispersión del níquel, un menor tamaño de partícula, una mayor superficie específica y un mayor contenido en magnesio (que aumenta la capacidad de adsorción-disociación del vapor de agua) esto ocasiona que alrededor de la partícula metálica haya un exceso de especies oxígeno procedentes de la adsorción-disociación del agua, y sean estas partículas más susceptibles de sufrir oxidación. En este catalizador con menor contenido de níquel, la interacción níquel-soporte es mayor y el níquel es más difícilmente reducible, por tanto la reacción de oxidación puede estar más favorecida que la de reducción.

En la figura 4.6.5 vemos la desactivación que sufren dos catalizadores que han sido expuestos a una corriente de alimento que no contiene hidrógeno. En la figura 4.6.6 vemos la variación de la conversión relativa (con respecto a la conversión obtenida inicialmente) en función del tiempo de reacción. El catalizador HT-25 es el que sufre menos desactivación en las condiciones de operación estudiadas.

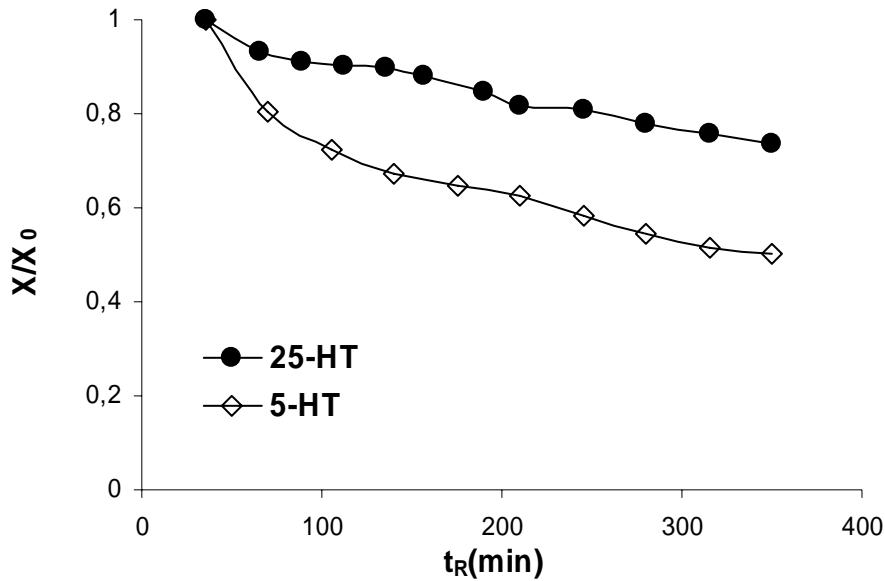




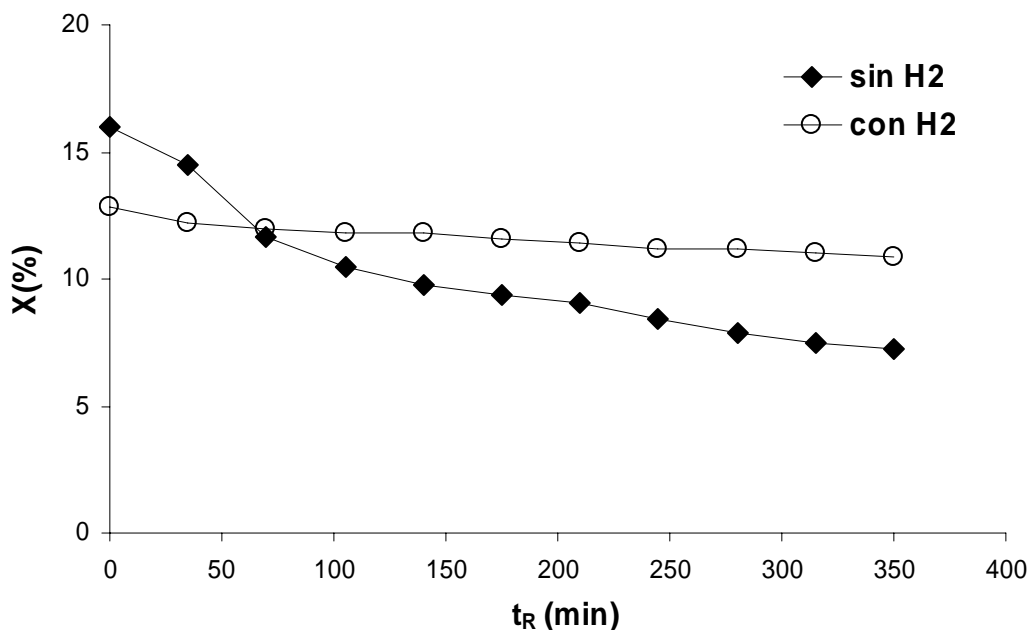
**Figura 4.6.5.-** Variación de la conversión de hidrocarburo en función del tiempo de reacción.

Condiciones de operación:  $P = P_{atm}$ ,  $T = 823$  K,  $S/C = 3$  mol  $H_2O$ / át C, nafta/agua/ $H_2/N_2 = 4/82/0/12$ ,  $W = 0.12$  g de catalizador,  $W/F = 2$  g h / mol HC,  $G_{total}HSV = 304000$  h<sup>-1</sup>,  $GHSV = 265000$  h<sup>-1</sup>,  $LHSV = 72$  h<sup>-1</sup>.

El catalizador 25-HT presenta menor dispersión del níquel, un tamaño de partícula mayor, menor superficie específica y menor contenido en magnesio. Todo esto implica que la concentración de especies oxígeno alrededor de las partículas de níquel sea menor; además la interacción níquel-soporte es menor con lo cual la reacción de reducción puede estar favorecida con respecto a la de oxidación. En definitiva el material con un 25% en peso de níquel es más resistente frente a la oxidación producida por la presión de vapor de agua presente en la mezcla alimento, que el catalizador con el 5% de níquel.



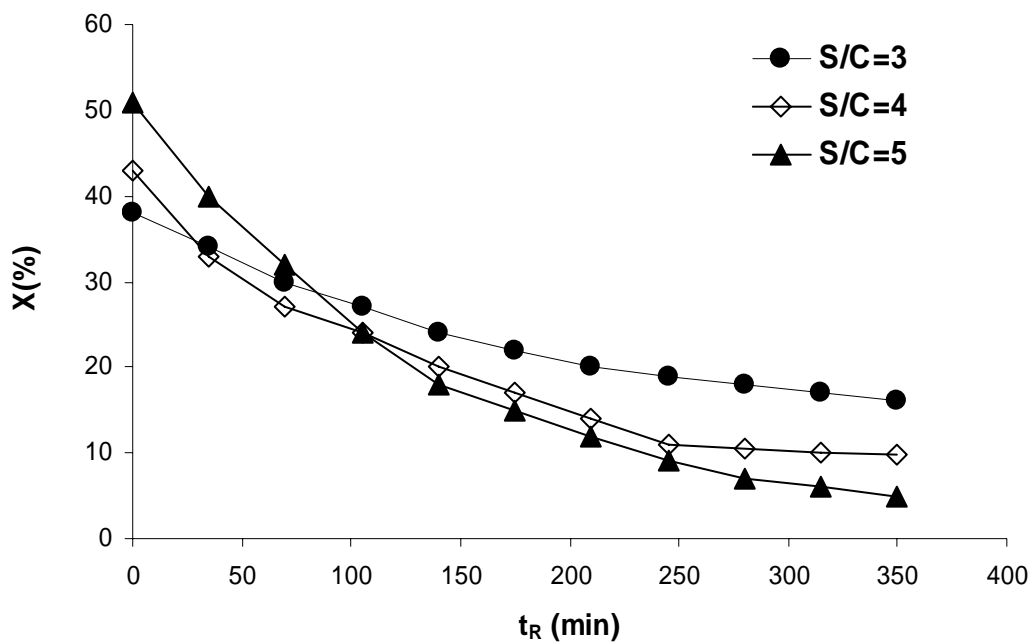
**Figura 4.6.6.-** Variación de la conversión relativa de hidrocarburo en función del tiempo de reacción. Condiciones de operación:  $P = P_{atm}$ ,  $S/C = 3 \text{ mol H}_2\text{O}/ \text{át C}$ , nafta/agua/ $0/N_2 = 4/82/0/12$ ,  $W = 0.12 \text{ g de catalizador}$ ,  $W/F = 2 \text{ g h} / \text{mol HC}$ ,  $G_{total}HSV = 304000 \text{ h}^{-1}$ ,  $GHSV = 265000 \text{ h}^{-1}$ ,  $LHSV = 72 \text{ h}^{-1}$ .



**Figura 4.6.7.-** Desactivación del catalizador en presencia de hidrógeno o no, en la corriente alimento. Condiciones de operación:  $P = P_{atm}$ ,  $T = 823 \text{ K}$ ,  $S/C = 3 \text{ mol H}_2\text{O}/ \text{át C}$ ,  $W/F = 2 \text{ g h} / \text{mol HC}$ ,  $G_{total}HSV = 304000 \text{ h}^{-1}$ ,  $GHSV = 265000 \text{ h}^{-1}$ ,  $LHSV = 72 \text{ h}^{-1}$ . Con  $H_2$ :  $P_{H_2} = 10 \text{ kPa}$ ; sin  $H_2$ :  $P_{H_2} = 0 \text{ kPa}$ .

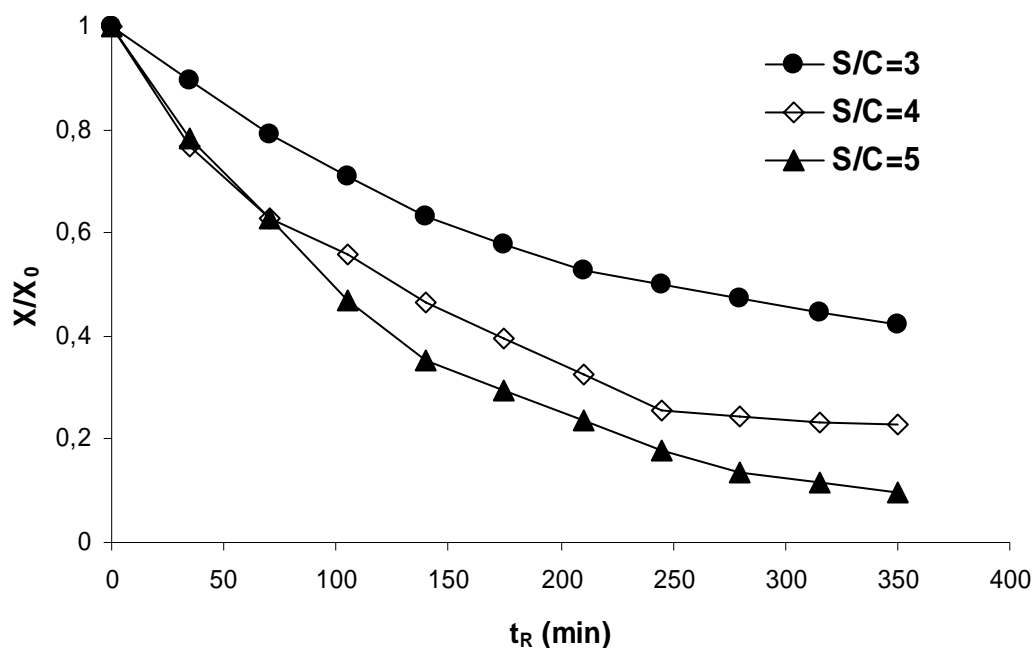
En la figura 4.6.7 vemos la desactivación que sufre el catalizador 5-HT cuando en la corriente alimento se añade una pequeña proporción de hidrógeno o no. Podemos comprobar que la adición de hidrógeno reduce la desactivación del catalizador por oxidación del níquel.

En la figura 4.6.8 vemos como evoluciona la conversión de hidrocarburo en función del tiempo de reacción para diferentes relaciones agua/carbono. El ensayo se ha realizado con el catalizador 5-HT. Inicialmente la conversión alcanzada es mayor cuanto mayor es la relación agua/carbono, pero la desactivación que sufre el catalizador también es mayor cuando la cantidad de agua en la mezcla de reacción es más grande, esto es debido a la oxidación que sufre el níquel metálico es mayor cuando aumenta la concentración de agua en la mezcla de reacción.



**Figura 4.6.8.-** Desactivación del catalizador en función de la relación agua/carbono. Catalizador 5-HT. Condiciones de operación:  $P = P_{atm}$ ,  $T = 823 \text{ K}$ ,  $S/C = 3-5 \text{ mol H}_2\text{O}/ \text{át C}$ ,  $W/F = 5 \text{ g h} / \text{mol HC}$ ,  $G_{total}HSV = 139000 \text{ h}^{-1}$ ,  $LHSV = 34 \text{ h}^{-1}$ ,  $P_{CnHm} = 2 \text{ kPa}$ . ( $S/C=3$ :  $P_{H_2O} = 40 \text{ kPa}$ ,  $S/C=4$ :  $P_{H_2O} = 54 \text{ kPa}$ ,  $S/C=5$ :  $P_{H_2O} = 67 \text{ kPa}$ )

En la figura 4.6.9 hemos representado la desactivación (variación de la conversión relativa) en función del tiempo de reacción para las diferentes relaciones agua/carbono en la mezcla reaccionante ensayadas.



**Figura 4.6.9.-** Desactivación del catalizador en función de la relación agua/carbono. Catalizador 5-HT. Condiciones de operación:  $P = P_{atm}$ ,  $T = 823$  K,  $SC = 3-5$  mol  $H_2O$ /átomo C,  $W/F = 5$  gcat h/mol hidrocarburo,  $G_{total}HSV = 139000$  h<sup>-1</sup>,  $LHSV = 34$  h<sup>-1</sup>,  $P_{CnHm} = 2$  kPa. (S/C=3:  $P_{H_2O} = 40$  kPa, S/C=4:  $P_{H_2O} = 54$  kPa, S/C=5:  $P_{H_2O} = 67$  kPa)

#### 4.6.4. Discusión de los resultados

La estructura el catalizador influye como hemos visto en apartados anteriores sobre la actividad catalítica que presenta el material pero además también es muy importante para los mecanismos de desactivación que sufre el catalizador en condiciones de operación.

Hemos visto que las muestras en las cuales, después de la etapa de activación, se obtiene níquel metálico con un tamaño de partícula menor y se encuentra más disperso sobre el soporte, son más resistentes a la formación de coque y a la consecuente desactivación mediante este mecanismo. Las muestras con menor tamaño de partícula también presentan más resistencia frente al sinterizado. Por el contrario, estas muestras con menor tamaño de partícula metálica, presenta menor resistencia a la oxidación y en

ausencia de hidrógeno en la mezcla reactante o con relaciones agua/carbono superiores a la estequiométrica muestran un mayor grado de desactivación.

Durante los ensayos de actividad catalítica se ha observado desactivación, la actividad disminuye con el tiempo de reacción. La desactivación, en igualdad de condiciones de operación, depende de la estructura del catalizador. La desactivación se produce cuando en la mezcla reactante no se introduce una proporción de hidrógeno y la conversión del hidrocarburo no es total no habiéndose producido el suficiente hidrógeno como para mantener el catalizador en su estado reducido (oxidación del níquel metálico), cuando la temperatura de reacción es elevada y la relación agua/carbono es baja (deposición de carbono y sinterizado), cuando la temperatura de reacción es elevada y la relación agua/carbono es elevada (oxidación y sinterizado).

Los mecanismos de desactivación dependen de las condiciones de operación (presión, temperatura, relación agua/carbono, velocidad espacial), de las características del hidrocarburo a tratar (relación C/H, relación C/O, grado de insaturaciones y/o de aromaticidad) y por último de las características del catalizador. Como hemos visto, catalizadores con elevado contenido en níquel presentan un tamaño de partícula mayor y la deposición de carbono parece ser el mecanismo de desactivación más importante que tiene lugar, también son menos resistentes al sinterizado de las partículas de níquel. Por otro lado, los catalizadores con menor contenido en níquel y menor tamaño de partícula, son más resistentes a la formación de carbono y al sinterizado pero son menos resistentes a la oxidación.

Cuando el tamaño de partícula de níquel disminuye, aumenta la longitud o el perímetro de interfase metal-soporte, facilitando el transporte de especies oxígeno a los centros metálicos. De esta forma para una relación menor agua/carbono podemos tener la misma concentración de especies en los centros donde se realiza la reacción superficial (1.10.5). Y en consecuencia el aumento de la dispersión de níquel produce catalizadores más resistentes a la desactivación por deposición de coque al disminuir la relación S/C. Sin embargo a relaciones elevadas S/C se puede producir la reoxidación del níquel metálico siendo este efecto más acusado cuando el tamaño de los cristales de metal es menor.

Los catalizadores con bajo contenido en níquel, al presentar una mayor dispersión del níquel, un menor tamaño de partícula, una mayor superficie específica y un mayor contenido en magnesio (que aumenta la capacidad de adsorción-disociación del vapor de agua) esto ocasiona que alrededor de la partícula metálica haya un exceso de especies oxígeno procedentes de la adsorción-disociación del agua, y sean estas partículas más susceptibles de sufrir oxidación. En este catalizador con menor contenido de níquel, la interacción níquel-soporte es mayor y el níquel es más difícilmente reducible, por tanto la reacción de oxidación puede estar más favorecida que la de reducción.

## 4.7. Estudio cinético y mecanístico del proceso de reformado de nafta con vapor de agua

Con el fin de conocer el mecanismo de la reacción de reformado de hidrocarburos con vapor de agua y, en la medida de lo posible, obtener una ecuación de diseño para un reactor en el cual se va a llevar a cabo este proceso, se ha realizado el siguiente estudio cinético.

Los inconvenientes que se presentan a la hora de realizar un estudio cinético del proceso estudiado en el presente trabajo de investigación se han discutido en la introducción, apartados 1.6 y 1.10.

La cinética es la base para el diseño del reactor. Ayuda a entender el mecanismo de reacción y da ideas para nuevas formulaciones del catalizador y también a explorar nuevos caminos de reacción. La cinética de un proceso implica el conocimiento de la velocidad de reacción en función de las variables de operación:  $X_i$ ,  $P_i$ ,  $T$  y  $t$ .

Con los datos cinéticos obtenidos de forma experimental hay que encontrar una función que relacione la conversión con el tiempo de reacción (tiempo de contacto en los reactores de flujo), la temperatura, y la composición del catalizador. El tiempo de contacto en un reactor de flujo se expresa como  $W/F = \text{masa de catalizador/flujo molar de reactante} = (g_{\text{cat}} / (\text{mol de reactante alimentados / hora}))$ . La integración de de esta función de la conversión con el tiempo de contacto y la temperatura, constituye la ecuación de diseño del reactor catalítico ecuación 4.7.1.

$$W/F = \int_0^X \frac{dX}{r} \quad (4.7.1)$$

donde  $X$  : conversión de reactante (moles de reactante convertidos/moles de reactante alimentados)

$r$ : velocidad de reacción (moles de reactante convertidos/ $g_{\text{cat}} / h$ )

La conversión de un reactante es función de la velocidad de reacción, y ésta, a su vez, es función de las condiciones de operación y de las características del catalizador. La influencia del soporte y de las condiciones de preparación y pretratamiento del catalizador van a influir notablemente en su comportamiento cinético [Al Ubaid-Wolf].

Para la obtención de una ecuación cinética que nos permita el diseño de un reactor es necesario realizar un diseño adecuado de experimentos para la obtención de datos cinéticos y posteriormente el tratamiento adecuado de estos datos que nos permite seleccionar el modelo que mejor ajusta los resultados experimentales. Existen diversos criterios, tanto para la selección y discriminación de la ecuación cinética como para la determinación de los parámetros cinéticos.

Por ejemplo, podemos obtener parejas de valores conversión-tiempo de contacto, a temperatura constante y luego obtención de estos datos a distintas temperaturas para ver como se modifican los parámetros cinéticos con la temperatura. Podemos determinar de esta manera una velocidad inicial de reacción y así comparar con la velocidad calculada para cada modelo. O comparar directamente los datos de conversión y rendimientos experimentales con los calculados teóricamente, mediante integración de las ecuaciones de velocidad de los distintos modelos.

Los datos experimentales habitualmente son conversión de reactante y composición de los gases a la salida. A partir de ellos, el modelo cinético más adecuado será el que mejor ajuste los resultados experimentales a cada uno de ellos.

#### 4.7.1.- Selección de posibles ecuaciones cinéticas

El mecanismo de la reacción de reformado de hidrocarburos con vapor de agua implica que las moléculas reactantes se adsorben sobre la superficie del catalizador donde el níquel ataca selectivamente el carbono terminal de la cadena mediante sucesivas escisiones en posición  $\alpha$ . La suposición propuesta por Rostrup Nielsen de sucesivas escisiones en la posición  $\alpha$ , dando como resultado las especies  $C_1$ , puede no ser del todo cierta. Frente a esta hipótesis otros autores han tenido en cuenta las reacciones de pirólisis que incluyen la ruptura hemolítica de los enlaces C-C, la



recombinación de estos a partir de radicales, escisiones en  $\beta$ , desproporcionamiento, isomerización y otras. La magnitud de las energías de los distintos enlaces C-C y C-H presentes en la molécula de hidrocarburo, es la que va a determinar la cinética del proceso y la distribución final de los productos. A pesar de todo esto, las simplificaciones realizadas por Rostrup Nielsen para el mecanismo de reacción, sirve como base para la construcción de modelos cinéticos para el proceso de reformado de hidrocarburos pesados que puede reproducir los resultados experimentales.

Rostrup Nielsen ajustó los datos experimentales obtenidos para hidrocarburos ligeros, usando un mecanismo de tipo Langmuir para describir la adsorción y reacción de reactantes y productos en los centros activos sobre el catalizador.

En base a las isothermas de adsorción de los reactantes o la etapa limitante de la velocidad de la reacción se pueden deducir distintos modelos para describir la cinética del proceso. Suponiendo adsorción molecular de los reactantes sobre el mismo centro activo y etapa limitante la velocidad de la reacción superficial se obtiene el modelo descrito por la ecuación 4.7.2. El modelo 4.7.3 se obtiene suponiendo adsorción asociativa del hidrocarburo y del vapor de agua sobre centros distintos y etapa limitante la de velocidad de reacción.

### **Modelos cinéticos**

$$r = k P_A P_B / (1 + K_A P_A + K_B P_B)^2 \quad (4.7.2)$$

$$r = k P_A P_B / ((1 + K_A P_A)(1 + K_B P_B)) \quad (4.7.3)$$

$$r = k \sqrt{P_A P_B} / ((1 + \sqrt{k_A P_A})(1 + \sqrt{k_B P_B})) \quad (4.7.4)$$

$$r = k \sqrt{P_A P_B} / (1 + \sqrt{k_A P_A + k_B P_B})^2 \quad (4.7.5)$$

$$r = k P_A P_B / (1 + k_A P_A) \quad (4.7.6)$$

$$r = k \sqrt{P_A P_B} / (1 + \sqrt{k_A P_A}) \quad (4.7.7)$$

$$r = k_0 \exp(-E_a/RT) P_A^a P_B^b \quad (4.7.8)$$

Usando la ecuación de Langmuir para describir la concentración superficial de hidrocarburo, vapor de agua e hidrógeno, se llega a una expresión de velocidad del tipo:

$$r = k_A P_A / (1 + (k_A/k_B)(P_{H_2}/P_{H_2O})P_{C_nH_m} + K_{H_2O}(P_{H_2O}/P_{H_2}) + \sqrt{K_{H_2}P_{H_2}})^2$$

En la literatura los trabajos de estudios cinéticos correspondientes a este proceso están referidos a hidrocarburos ligeros y también a componentes representativos de la

gasolina, como por ejemplo isooctano. Los modelos cinéticos obtenidos por algunos autores a partir de datos experimentales utilizando catalizadores basados en níquel son los siguientes:

$$\begin{aligned}
 r_1 &= 0.0026 \exp(-44200/RT) P_{iC8}^{0.18} P_{H_2O}^{0.54} \\
 r_2 &= (k_2/P_{H_2}^{2.5})(P_{iC8}P_{H_2O} - P_{H_2}^3 P_{CO}/K_1)/((1 + K_{CO}P_{CO} + K_{H_2}P_{H_2} + K_{iC8}P_{iC8} + K_{H_2O}P_{H_2O}/P_{H_2})^2) \\
 r_3 &= k_3 P_{iC8} P_{CO_2} (1 - (P_{CO}^2 P_{H_2}^2)/(K_3 P_{iC8} P_{CO_2})) \\
 r_4 &= (k_4/P_{H_2}^{3.5})(P_{iC8}P_{H_2O} - P_{H_2}^4 P_{CO_2}/K_4)/((1 + K_{CO}P_{CO} + K_{H_2}P_{H_2} + K_{iC8}P_{iC8} + K_{H_2O}P_{H_2O}/P_{H_2})^2) \\
 r_5 &= (k_5/P_{H_2})(P_{CO}P_{H_2O} - P_{H_2}P_{CO_2}/K_5)/((1 + K_{CO}P_{CO} + K_{H_2}P_{H_2} + K_{iC8}P_{iC8} + K_{H_2O}P_{H_2O}/P_{H_2})^2)
 \end{aligned}$$

donde:

$k_0$  factor pre-exponencial ( $\text{mol g}_{\text{cat}}^{-1} \text{h}^{-1} \text{atm}^{-2}$ )

$E_a$  energía de activación (kJ/mol)

$k$  constante de velocidad para la reacción de reformado ( $\text{mol g}_{\text{cat}}^{-1} \text{h}^{-1} \text{atm}^{-(a+b)}$ )

$k_A$  constante de velocidad para la adsorción del hidrocarburo

$k_B$  constante de velocidad para la adsorción del vapor de agua

$K_A$  constante de equilibrio para la adsorción del hidrocarburo

$K_B$  constante de equilibrio para la adsorción del vapor de agua

$a$  orden de reacción para el hidrocarburo

$b$  orden de reacción para el vapor de agua

$P_A$  presión parcial de hidrocarburo (atm)

$P_B$  presión parcial del vapor de agua (atm)

$P_{CO}$  presión parcial de CO (atm)

$P_{CO_2}$  presión parcial de  $CO_2$  (atm)

$P_{H_2}$  presión parcial de  $H_2$  (atm)

$P_{H_2O}$  presión parcial de  $H_2O$  (atm)

$P_{iC8}$  presión parcial de  $H_2O$  (atm)

$P_{C_nH_m}$  presión parcial de hidrocarburo  $C_nH_m$  (atm)

$R$  constante de los gases (J/mol K)

$T$  temperatura (K)

Cabe indicar que tanto la cinética como la actividad específica varían con el catalizador empleado, es decir, dependen fuertemente de del soporte usado. Un parámetro importante es la presión parcial de agua, y una conclusión importante es que la cinética no puede ser descrita por una relación potencial simple en un amplio

intervalo de temperaturas a no ser que se tenga en cuenta la variación de los exponentes (órdenes aparentes de reacción de las presiones parciales de reactantes o productos) con la temperatura [i].

Del estudio bibliográfico realizado se observa que la cinética de la reacción de reformado de hidrocarburos con vapor de agua no es una cinética simple. Diferentes mecanismos de la reacción pueden ocurrir dependiendo del catalizador utilizado y también de las condiciones de operación estudiadas (temperatura, presión y composición de la alimentación).

#### 4.7.2.- Resultados experimentales de actividad catalítica

Los resultados experimentales disponibles son conversión de reactante y composición de los gases a la salida, a distintos tiempos de contacto, para cinco composiciones diferentes de la alimentación y tres temperaturas de reacción distintas.

Se han realizado ensayos modificando la alimentación, combinando distintas presiones parciales del hidrocarburo y del vapor de agua. En todos los casos nos hemos asegurado que la relación agua/carbono era como mínimo igual a 1 para evitar la deposición de carbono, y como máximo igual a 3 para evitar la reoxidación del níquel metálico, además, se ha mantenido una relación  $P_{H_2O}/P_{H_2} = 8$  en la alimentación en todos los casos. La presión parcial de hidrocarburo se ha variado entre 1.86 y 4 kPa, y la presión parcial de vapor de agua entre 16.28 y 82 kPa. La presión parcial de hidrógeno ha sido en todos los casos la correspondiente para mantener la relación indicada y el resto se ha balanceado con nitrógeno que actúa como gas de referencia en los análisis por cromatografía de gases y, también, como gas de arrastre. En la tabla 4.7.1 se puede observar las composiciones de la mezcla reactante utilizada como alimento.

**Tabla 4.7.1.-** Composición de la mezcla reactante en kPa.

nafta	agua	H <sub>2</sub>	N <sub>2</sub>
1,86	37,33	4,67	56,14
2,43	48,85	6,11	42,61
4,00	82,00	10,25	3,75
2,43	16,28	2,04	79,26
2,43	32,56	4,07	60,94

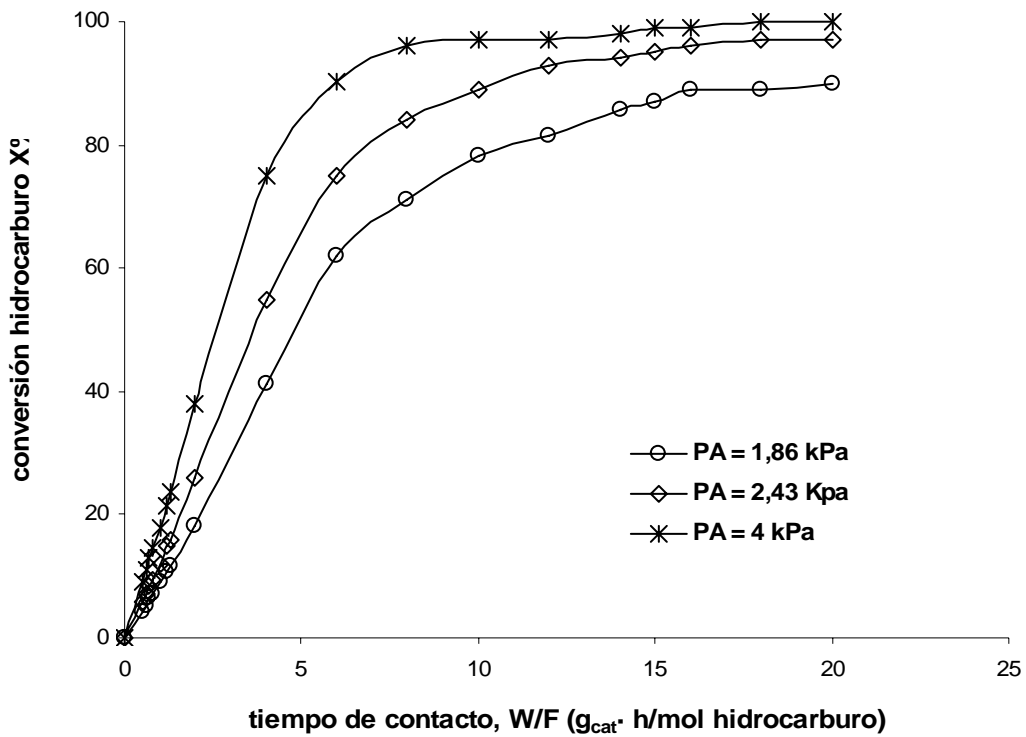
Para las distintas combinaciones de presiones parciales se han obtenido resultados de conversión a distintos tiempos de contacto variando la cantidad de catalizador entre 0.1 y 0.5 gramos y también el flujo total de mezcla reactante entre 900 y 1200 ml/min para conseguir tiempos de contacto catalizador/hidrocarburo entre 0 y 20  $\text{g}_{\text{cat}} \cdot \text{h} / \text{mol}$  hidrocarburo. Además se han estudiado estas variables a tres temperaturas diferentes 773, 823 y 873 K, asegurando que estamos por debajo de la temperatura a partir de la cual se observa craqueo térmico del hidrocarburo sin convertir, dando lugar a precursores del coque.

Los ensayos se han realizado con el catalizador 15-HT obtenido por descomposición térmica de HDL, con un contenido de 15 % de níquel en peso.

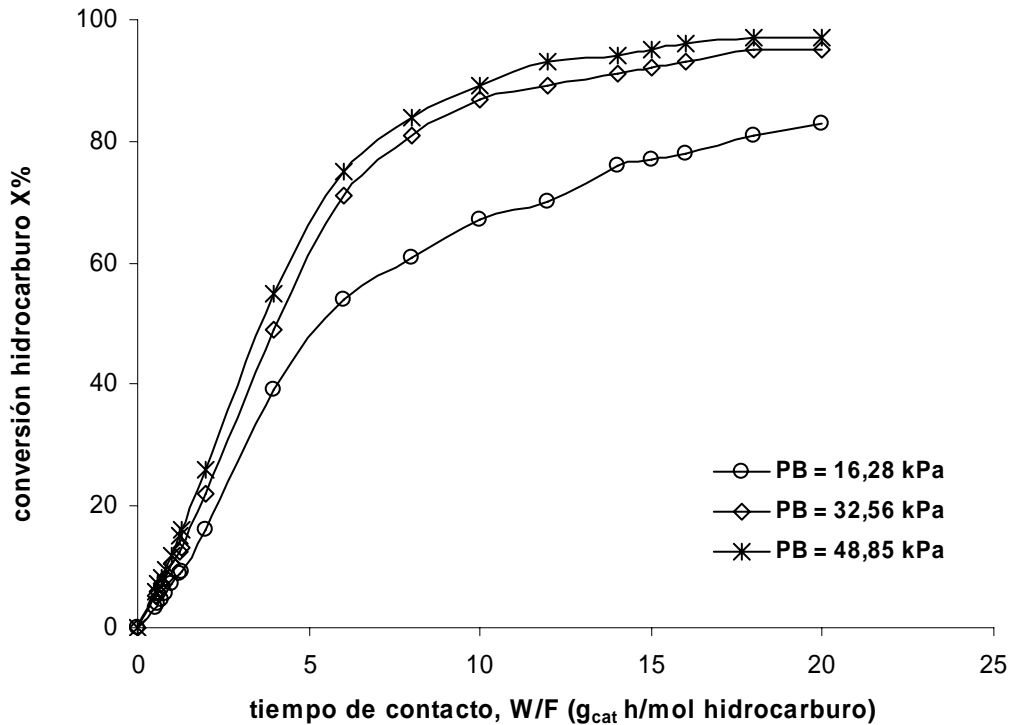
La masa de catalizador utilizada se ha diluido con carburo de silicio manteniendo la relación catalizador:diluyente igual a 1:14 en peso, siendo los ensayos realizados con las cantidades más pequeñas de catalizador los únicos en los cuales no se ha mantenido la altura del lecho catalítico, puesto que si se mantenía la altura del lecho catalítico en vez de la dilución en peso, los resultados que se obtuvieron al representar los datos en la forma conversión vs. tiempo de contacto dan lugar a curvas de tipo sigmoideal dando conversiones a tiempos de contactos cortos menores que las obtenidas al mantener la dilución catalizador:diluyente constante.

Los resultados de conversión de hidrocarburo correspondientes a las distintas combinaciones de tiempos de contacto, temperatura y presión parcial de los reactantes se muestran en las siguientes figuras 4.7.1-4.7.6.

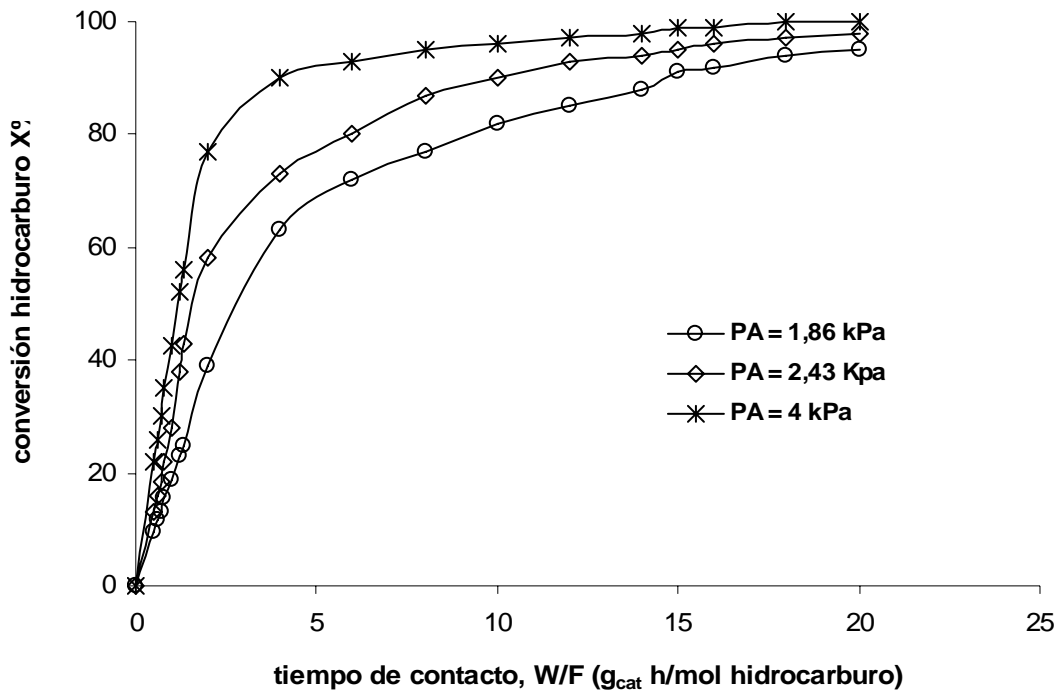
Los resultados experimentales correspondientes a la composición de los gases a la salida, a los tiempos de contacto estudiados y para las tres temperaturas elegidas, se han recopilado en el apéndice D.



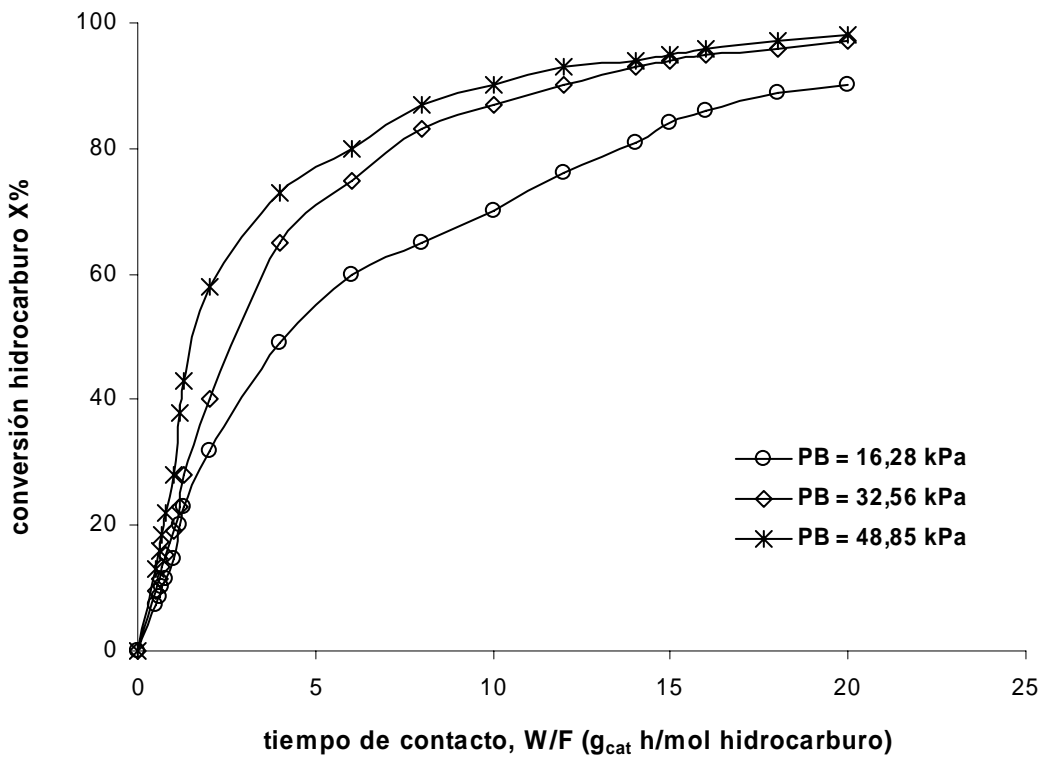
**Figura 4.7.1.-** Influencia de la presión parcial de hidrocarburo y del tiempo de contacto sobre la conversión de hidrocarburo a 773K. ( $P_B$  varía entre 37.33 y 82 kPa)



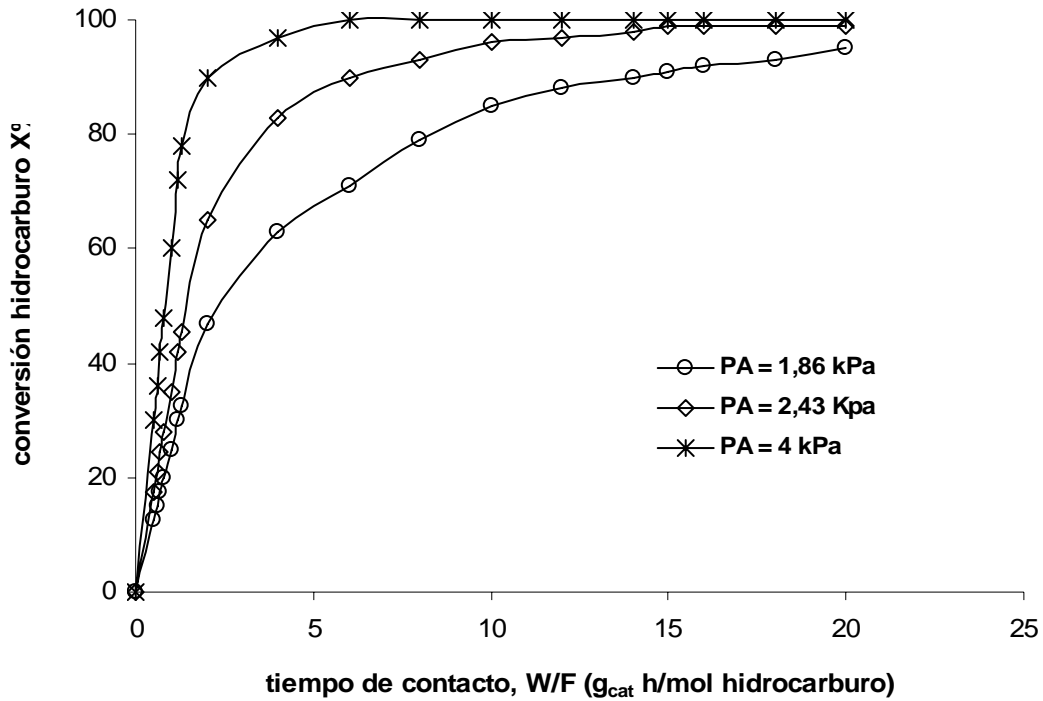
**Figura 4.7.2.-** Influencia de la presión parcial de vapor de agua y del tiempo de contacto sobre la conversión de hidrocarburo a 773K. ( $P_A = 2.43$  kPa)



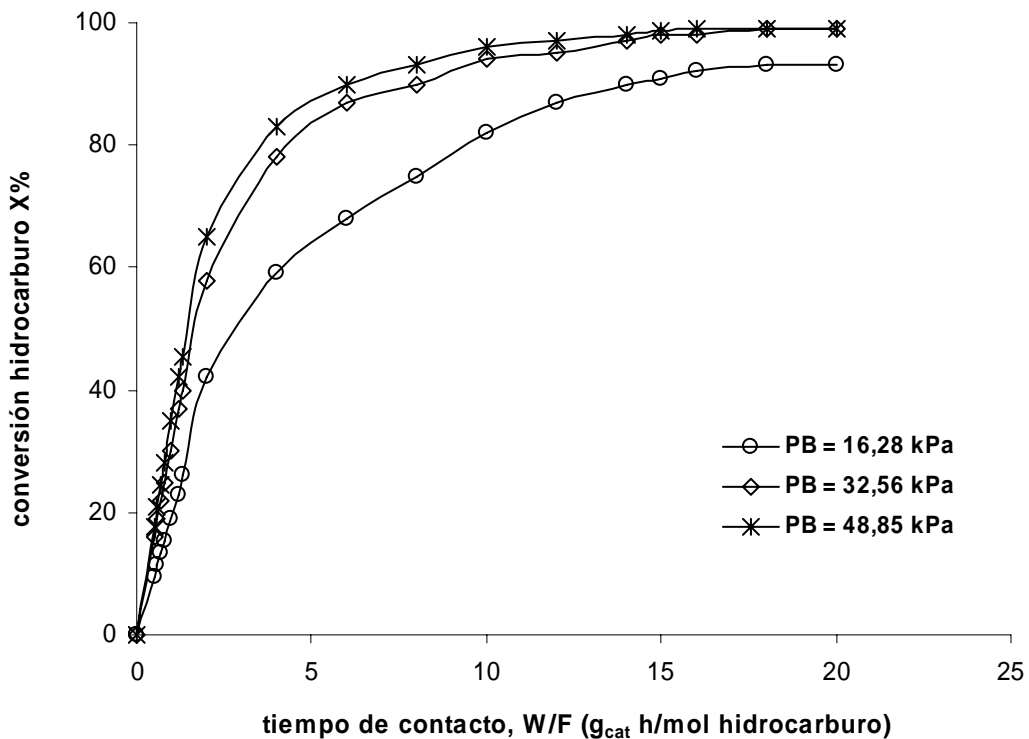
**Figura 4.7.3.-** Influencia de la presión parcial de hidrocarburo y del tiempo de contacto sobre la conversión de hidrocarburo a 823K. ( $P_B$  varía entre 37.33 y 82 kPa)



**Figura 4.7.4.-** Influencia de la presión parcial de vapor de agua y del tiempo de contacto sobre la conversión de hidrocarburo a 823K. ( $P_A = 2.43$  kPa)



**Figura 4.7.5.-** Influencia de la presión parcial de hidrocarburo y del tiempo de contacto sobre la conversión de hidrocarburo a 873K. ( $P_B$  varía entre 37.33 y 82 kPa)



**Figura 4.7.6.-** Influencia de la presión parcial de vapor de agua y del tiempo de contacto sobre la conversión de hidrocarburo a 873K. ( $P_A = 2.43$  kPa)

### 4.7.3.- Estudio cinético a partir de la velocidad inicial de reacción

El objeto de este apartado es realizar un estudio cinético del proceso ajustando los resultados de actividad catalítica a una ecuación con el fin de conocer el orden de reacción con respecto a cada uno de los reactantes y la energía de activación del proceso. Para ello se han ajustado los datos experimentales a una ecuación potencial de velocidad del tipo 4.7.8.

$$r = k P_A^a \cdot P_B^b \quad (4.7.8)$$

donde:

$r$  = velocidad de reacción (mol hidrocarburo convertido/  $g_{cat}$  / s)

$P_A$  = presión parcial de hidrocarburo en la corriente alimento (kPa)

$P_B$  = presión parcial de vapor de agua en la corriente alimento (kPa)

$k$  = constante cinética (mol hidrocarburo convertido/  $g_{cat}$  / s/  $kPa^{a+b}$ )

$a$  = orden de reacción con respecto al hidrocarburo

$b$  = orden de reacción con respecto al vapor de agua

La constante cinética depende de la temperatura de reacción según la función de Arrhenius del tipo:

$$k = k_0 \cdot \exp (-E_a/RT) \quad (4.7.9)$$

donde:

$k_0$  = factor preexponencial con las mismas unidades que  $k$  (mol hidrocarburo convertido/  $g_{cat}$  / s/  $kPa^{a+b}$ )

$E_a$  = energía de activación del proceso (J/mol)

#### *Obtención de los parámetros cinéticos*

Los órdenes de reacción con respecto al hidrocarburo y al vapor de agua se han determinado a partir de la velocidad de conversión de hidrocarburo para varias



combinaciones de presiones parciales correspondientes al hidrocarburo y al vapor de agua.

El valor de la velocidad utilizado para ajustar los datos a la ecuación cinética propuesta es el correspondiente a la pendiente de la curva conversión vs. tiempo de contacto,  $X = f(W/F)$ , en el tramo lineal obtenido para conversiones bajas. Los resultados obtenidos para las distintas combinaciones de temperatura y presiones parciales de los reactantes se recogen en la tabla 4.7.2.

**Tabla 4.7.2.-** Valores de la velocidad de reacción obtenidos para distintas composiciones de la mezcla reactante y temperaturas de reacción.

T (K)	P <sub>A</sub> (kPa)	P <sub>B</sub> (kPa)	r <sub>0</sub> (mol HC conv./g <sub>cat</sub> /s)
773	1,86	37,33	0,0025
773	2,43	48,85	0,0033
773	4,00	82,00	0,0050
773	2,43	16,28	0,0019
773	2,43	32,56	0,0028
773	2,43	48,85	0,0033
823	1,86	37,33	0,0053
823	2,43	48,85	0,0075
823	4,00	82,00	0,0119
823	2,43	16,28	0,0040
823	2,43	32,56	0,0053
823	2,43	48,85	0,0075
873	1,86	37,33	0,0069
873	2,43	48,85	0,0097
873	4,00	82,00	0,0167
873	2,43	16,28	0,0053
873	2,43	32,56	0,0092
873	2,43	48,85	0,0097

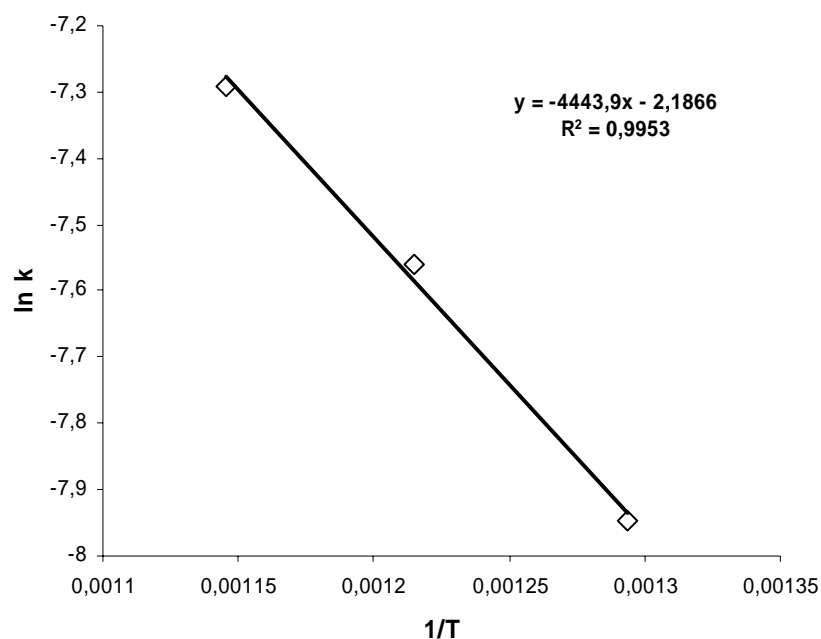
Para obtener los valores de los parámetros cinéticos se han utilizado los datos que aparecen en la tabla anterior. Para cada una de las temperaturas estudiadas se pueden ajustar los datos (aprovechando las propiedades de los logaritmos), de forma

que los valores de velocidad de reacción para los que la presión parcial de hidrocarburo es constante, de la representación  $\ln r$  en función de  $\ln P_B$  se obtiene una línea recta a partir de la cual podemos obtener de la pendiente y de la ordenada en el origen, un valor del orden de reacción para el vapor de agua y de la constante cinética respectivamente. Por otro lado, a partir de los valores de velocidad de reacción para los que, tanto la presión parcial de vapor de agua como la de hidrocarburo varían para asegurar una relación agua/carbono, de la representación de  $\ln(r/P_B^b)$  frente a  $\ln P_A$ , se obtiene una línea recta a partir de la cual podemos obtener de la pendiente y de la ordenada en el origen, un valor del orden de reacción para el hidrocarburo y de la constante cinética respectivamente. Los resultados de los distintos parámetros cinéticos obtenidos de la forma indicada se han recogido en la tabla 4.7.3.

**Tabla 4.7.3.-** Parámetros cinéticos obtenidos para distintas temperaturas de reacción estudiadas.

T(K)	órdenes de reacción		constante cinética (mol HC conv./gcat/s/kPa <sup>a+b</sup> )
	hidrocarburo	agua	
773	0,3755	0,4931	0,00035
823	0,4629	0,5483	0,00052
873	0,5221	0,5818	0,00068

Del ajuste de los datos obtenidos para la constante cinética en función de la temperatura de reacción a la función de Arrhenius (figura 4.7.7), podemos obtener la energía de activación del proceso y el factor preexponencial a partir de la pendiente y de la ordenada en el origen, respectivamente, correspondientes a la recta a la que se ajustan. Los resultados obtenidos para estas variables, junto con los correspondientes órdenes de reacción para los reactantes hidrocarburo y vapor de agua, calculados como la media de los órdenes de reacción obtenidos a las tres temperaturas estudiadas se recogen en la tabla 4.7.4.



**Figura 4.7.7.-** Dependencia del tipo Arrhenius de la constante cinética en función de la temperatura de reacción.

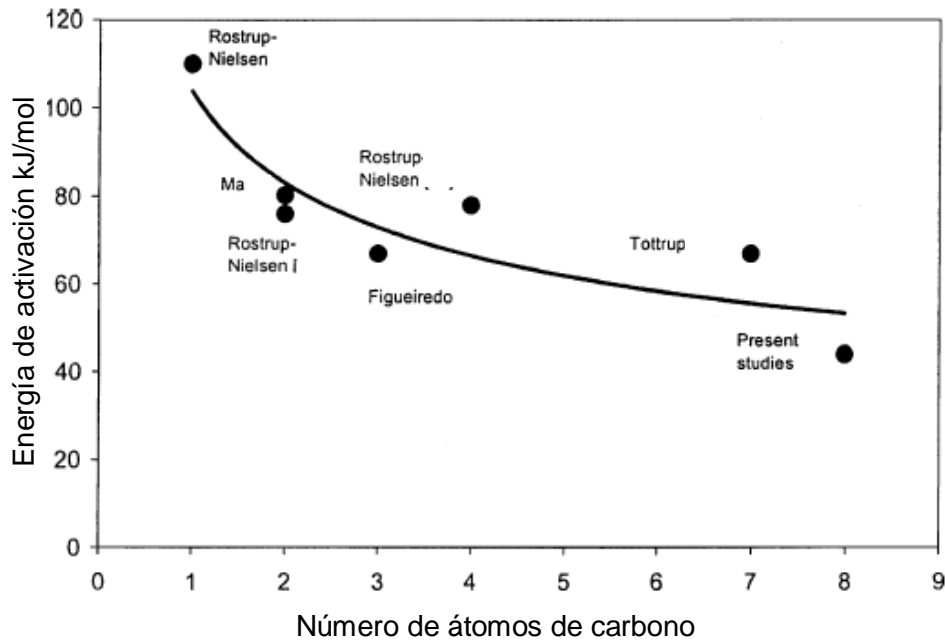
El orden de reacción con respecto a la presión parcial de hidrocarburo es un valor relativamente bajo como consecuencia de una fuerte interacción [ref]. El aumento de la actividad con el valor de agua/carbono puede ser debido a una mayor concentración de especies oxígeno, procedentes de la disociación del agua, alrededor de las especies carbono adsorbidas [ref]. Otros autores (Xu and Froment, ref) también han observado un aumento del orden de reacción con respecto a la presión parcial de los reactantes, en función de la temperatura de reacción.

**Tabla 4.7.4.-** Valores de los parámetros cinéticos calculados.

<b>a</b>	<b>0,45</b>
<b>b</b>	<b>0,54</b>
<b>k<sub>0</sub></b>	<b>0,112 mol HC conv./gcat/s/kPa<sup>0,99</sup></b>
<b>E<sub>a</sub></b>	<b>37 kJ/mol</b>

El valor obtenido para la energía de activación del proceso es consistente con la tendencia obtenida para otros hidrocarburos estudiada por otros autores como Ma, Figueiredo, Tottrup and Rosstrup-Nielsen (ref). En la figura 4.7.8 se muestra la energía

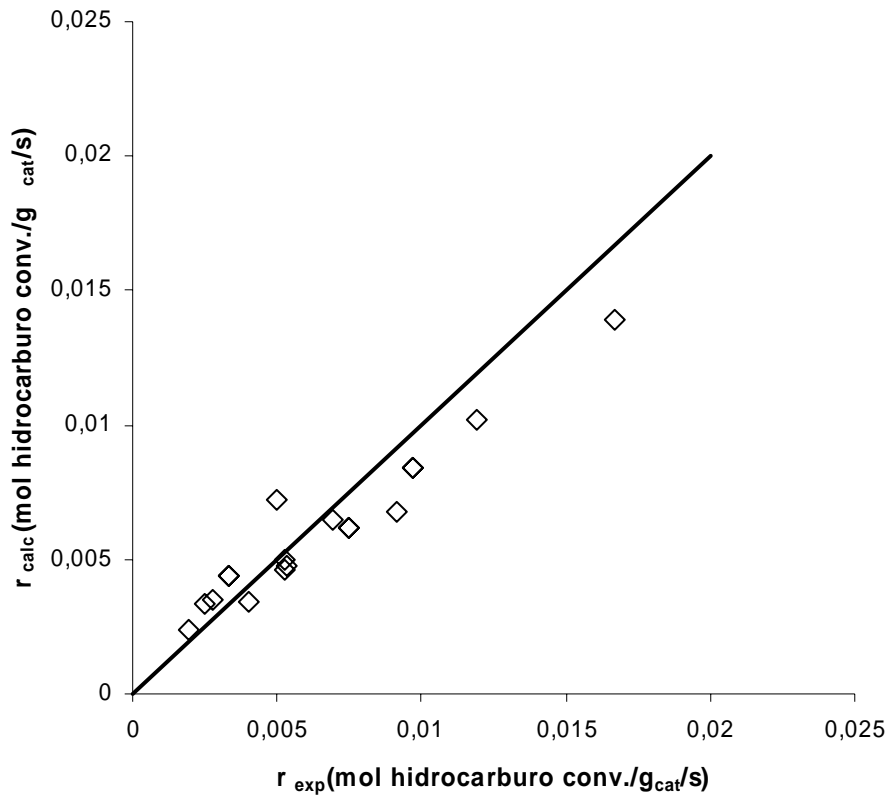
de activación en función del número de átomos de carbono presentes en el hidrocarburo obtenido por distintos autores para catalizadores de níquel.



**Figura 4.7.8.-** Energía de activación en función del número de átomos de carbono en el hidrocarburo, obtenido para catalizadores de níquel determinada por diferentes autores [ref].

En la figura 4.7.9 se observa la correspondencia entre los valores de la velocidad de conversión estimados según la ecuación de velocidad propuesta, y los valores de velocidad de conversión determinados de forma experimental. En ella se observa que la correspondencia entre datos estimados y experimentales es buena.

En vista de estos resultados, la ecuación cinética obtenida puede ser utilizada para la estimación de la velocidad de conversión de hidrocarburo en el diseño de un reformador de hidrocarburos con vapor de agua.



**Figura 4.7.9.-** Velocidad de reacción observada frente a velocidad de reacción experimental obtenida para el proceso de reformado de hidrocarburos con vapor de agua.

#### 4.7.4.- Correlación de los resultados experimentales mediante integración de distintas ecuaciones cinéticas

Del estudio bibliográfico realizado se han seleccionado las ecuaciones cinéticas que se indican a continuación para el ajuste de los datos experimentales a una ecuación de velocidad del tipo.

$$\text{Modelo 1: } r = k P_A^a \cdot P_B^b \quad (4.7.8)$$

$$\text{Modelo 2: } r = k P_A P_B / (1 + K_A P_A + K_B P_B)^2 \quad (4.7.2)$$

$$\text{Modelo 3: } r = k P_A P_B / ((1 + K_A P_A)(1 + K_B P_B)) \quad (4.7.3)$$

La constante cinética depende de la temperatura de reacción según la función de Arrhenius del tipo:

$$k = k_0 \cdot \exp(-E_a/RT) \quad (4.7.9)$$

La correlación de los resultados experimentales a las distintas ecuaciones cinéticas se ha realizado con un programa de optimización de funciones no lineales. Este programa permite obtener el óptimo de una determinada función de varias variables. En nuestro caso la función objetivo a optimizar (minimizar) ha sido el sumatorio del cuadrado de los residuos, es decir la suma de cuadrados de las diferencias entre la conversión de nafta teórica (calculada por cada ecuación en particular) y el valor experimental:

$$SCR = \sum [(conversión\ nafta)_{teórica} - (conversión\ nafta)_{experimental}]^2$$

Para ello se ha realizado una subrutina en el programa de cálculo (Subrutina FNOV) que calcula para cada ecuación cinética la conversión teórica para unos valores dados de los parámetros de la ecuación.

Para el cálculo de las presiones parciales iniciales de los productos se han utilizado dos ecuaciones que se han determinado a partir de la distribución experimental de los productos, una tiene en cuenta la aproximación al equilibrio de WGS y la otra la formación de metano, ambas en función del grado de conversión de nafta.

La integración de las distintas ecuaciones de velocidad con el tiempo de contacto se ha realizado por un método de integración numérico de Runge Kutta de 4º orden. Inicialmente se ha optimizado el valor del incremento de integración con el fin de tener un error de cálculo lo suficientemente pequeño y, al mismo tiempo, un tiempo razonable de CPU. El lenguaje utilizado ha sido Turbo Basic y un listado del programa se detalla en el apéndice E.

En las tablas 4.7.5-4.7.13 se muestran los valores calculados de los parámetros de las ecuaciones cinéticas a partir de la correlación de los datos experimentales a las tres temperaturas, y los valores de la correlación SCR y SCR/N.

$SCR/N$  = Sumatorio de los cuadrados de los residuos promedio

donde N representa el número de puntos utilizados para el ajuste.

Se han calculado los valores de los parámetros cinéticos usando para la correlación todos los datos o bien los puntos hasta un determinado grado de conversión.

**Tabla 4.7.5.-** Ajuste de los datos a 773 K con el modelo 1.

T = 773 K		modelo 1			N	SCR	SCR/N
datos usados para el ajuste	k	a	b				
todos los datos	2,59136	0,65027	0,39214	90	0,17230	0,001914	
datos de conversión < 95%	0,86381	0,38779	0,35511	60	0,07520	0,001253	
datos de conversión < 70%	1,00074	0,46736	0,46205	51	0,00083	0,000016	
datos de conversión < 30%	0,90122	0,43749	0,43333	39	0,00230	0,000059	
datos de conversión < 10%	1,05784	0,49582	0,43630	24	0,00017	0,000007	

**Tabla 4.7.6.-** Ajuste de los datos a 773 K con el modelo 2.

T = 773 K		modelo 2			N	SCR	SCR/N
datos usados para el ajuste	k	K <sub>A</sub>	K <sub>B</sub>				
todos los datos	136,19653	31,63341	2,69966	90	0,12760	0,001418	
datos de conversión < 95%	111,66214	21,82432	1,92412	60	0,08650	0,001442	
datos de conversión < 70%	43,30905	11,34786	1,46571	51	0,00064	0,000012	
datos de conversión < 30%	52,54870	14,14323	1,67459	39	0,00023	0,000006	
datos de conversión < 10%	44,16548	10,45316	1,62559	24	0,00013	0,000005	

**Tabla 4.7.7.-** Ajuste de los datos a 773 K con el modelo 3.

T = 773 K		modelo 3			N	SCR	SCR/N
datos usados para el ajuste	k	K <sub>A</sub>	K <sub>B</sub>				
todos los datos	136,57317	50,46971	6,84465	90	0,11930	0,001326	
datos de conversión < 95%	128,50409	43,11584	5,20017	60	0,07460	0,001243	
datos de conversión < 70%	48,68995	24,17472	3,72821	51	0,00057	0,000011	
datos de conversión < 30%	59,04234	29,08535	4,28238	39	0,00216	0,000055	
datos de conversión < 10%	50,94193	22,57485	4,36427	24	0,00011	0,000005	

**Tabla 4.7.8.-** Ajuste de los datos a 823 K con el modelo 1.

T = 823 K		modelo 1			N	SCR	SCR/N
datos usados para el ajuste	k	a	b				
todos los datos	18,90108	0,95656	0,60292	90	0,09740	0,001082	
datos de conversión < 95%	13,03260	0,85994	0,61563	58	0,07981	0,001376	
datos de conversión < 70%	2,57410	0,43355	0,67577	43	0,02998	0,000697	
datos de conversión < 30%	4,54735	0,64984	0,47475	30	0,00611	0,000204	
datos de conversión < 10%	4,02180	0,59707	0,62008	15	0,00034	0,000023	

**Tabla 4.7.9.-** Ajuste de los datos a 823 K con el modelo 2.

T = 823 K		modelo 2				
datos usados para el ajuste	k	K <sub>A</sub>	K <sub>B</sub>	N	SCR	SCR/N
todos los datos	67,23096	3,04814	0,88547	90	0,08367	0,00093
datos de conversión < 95%	72,17069	7,14162	0,81125	58	0,06757	0,00117
datos de conversión < 70%	88,72117	19,27639	0,66942	43	0,03288	0,00076
datos de conversión < 30%	74,89947	4,81709	1,23889	30	0,00921	0,00031
datos de conversión < 10%	58,64648	7,29073	0,77259	15	0,00065	0,00004

**Tabla 4.7.10.-** Ajuste de los datos a 823 K con el modelo 3.

T = 823 K		modelo 3				
datos usados para el ajuste	k	K <sub>A</sub>	K <sub>B</sub>	N	SCR	SCR/N
todos los datos	71,07097	6,24658	2,26614	90	0,08548	0,00095
datos de conversión < 95%	74,16438	13,55829	1,88304	58	0,06676	0,00115
datos de conversión < 70%	88,60252	41,63559	1,23507	43	0,03208	0,00075
datos de conversión < 30%	88,30393	10,11193	3,77859	30	0,00811	0,00027
datos de conversión < 10%	61,21983	14,90265	1,75864	15	0,00056	0,00004

**Tabla 4.7.11.-** Ajuste de los datos a 873 K con el modelo 1.

T = 873 K		modelo 1			N	SCR	SCR/N
datos usados para el ajuste	k	a	b				
todos los datos	38,86583	1,05107	0,56481	90	0,14020	0,00156	
datos de conversión < 95%	29,56527	0,97561	0,59846	51	0,10387	0,00204	
datos de conversión < 70%	6,60830	0,57317	0,73019	39	0,04981	0,00128	
datos de conversión < 30%	9,83391	0,74916	0,53714	24	0,00297	0,00012	
datos de conversión < 10%	10,79769	0,77663	0,55753	10	0,00078	0,00008	

**Tabla 4.7.12.-** Ajuste de los datos a 873 K con el modelo 2.

T = 873 K		modelo 2				
datos usados para el ajuste	k	K <sub>A</sub>	K <sub>B</sub>	N	SCR	SCR/N
todos los datos	93,26136	0,26448	0,93211	90	0,16230	0,00180
datos de conversión < 95%	89,97022	1,36200	0,82561	51	0,11279	0,00221
datos de conversión < 70%	89,05247	9,19739	0,51420	39	0,05471	0,00140
datos de conversión < 30%	81,66628	0,14055	1,02249	24	0,00213	0,00009
datos de conversión < 10%	71,13231	0,00005	0,86118	10	0,00044	0,00004

**Tabla 4.7.13.-** Ajuste de los datos a 873 K con el modelo 3.

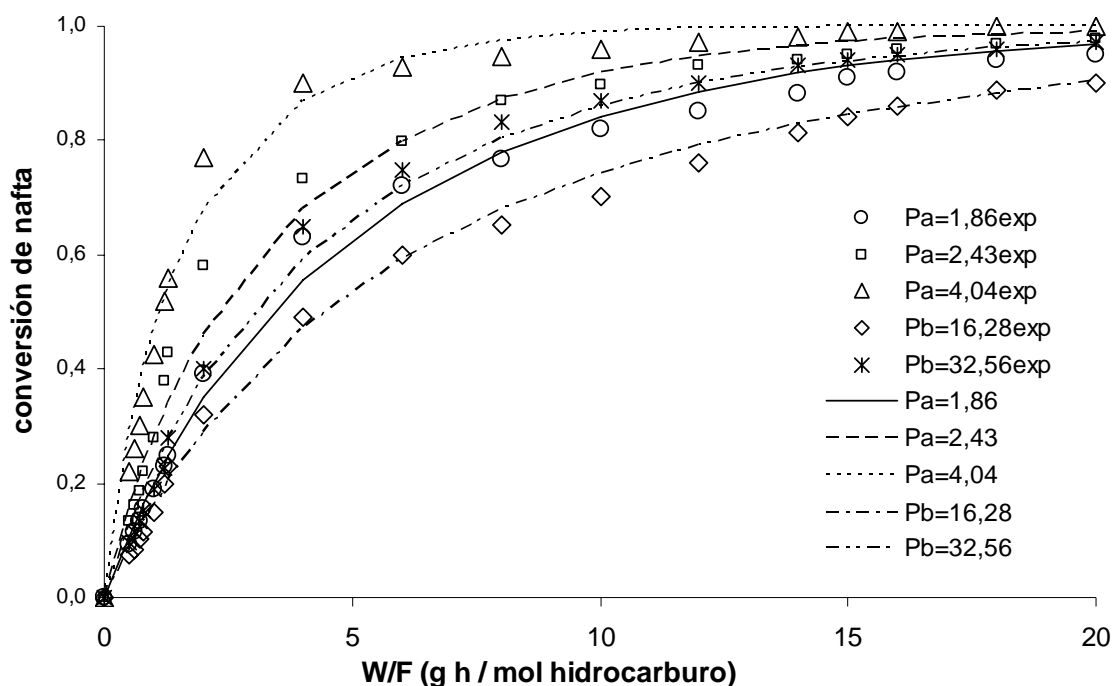
T = 873 K		modelo 3				
datos usados para el ajuste	k	K <sub>A</sub>	K <sub>B</sub>	N	SCR	SCR/N
todos los datos	102,97491	0,00001	2,86231	90	0,15670	0,00174
datos de conversión < 95%	98,06996	2,64980	2,33408	51	0,10931	0,00214
datos de conversión < 70%	92,25569	20,99618	1,03003	39	0,05371	0,00138
datos de conversión < 30%	98,04891	4,54266	3,02385	24	0,00561	0,00023
datos de conversión < 10%	81,82099	0,76562	2,68182	10	0,00048	0,00005

El valor de SCR/N que es el parámetro que nos determina la bondad del ajuste, es menor cuanto menor es el número de datos que se toman para la correlación. Cuando

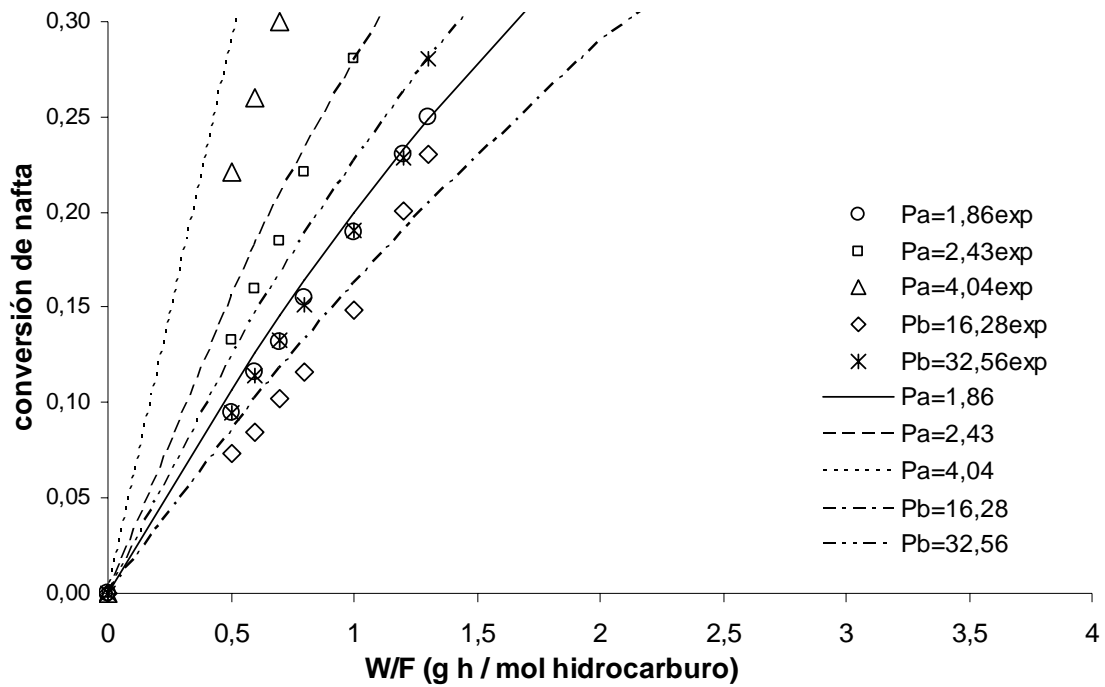


se toman los datos correspondientes a conversión de nafta menor del 10%, vemos que el valor de SCR/N es del mismo orden de magnitud para los tres modelos. Esto ocurre a las tres temperaturas estudiadas, también podemos observar que para la temperatura de 773 K el valor de SCR/N es de un orden de magnitud menor. Esto dificulta la selección de un modelo como mejor representativo del mecanismo del proceso estudiado.

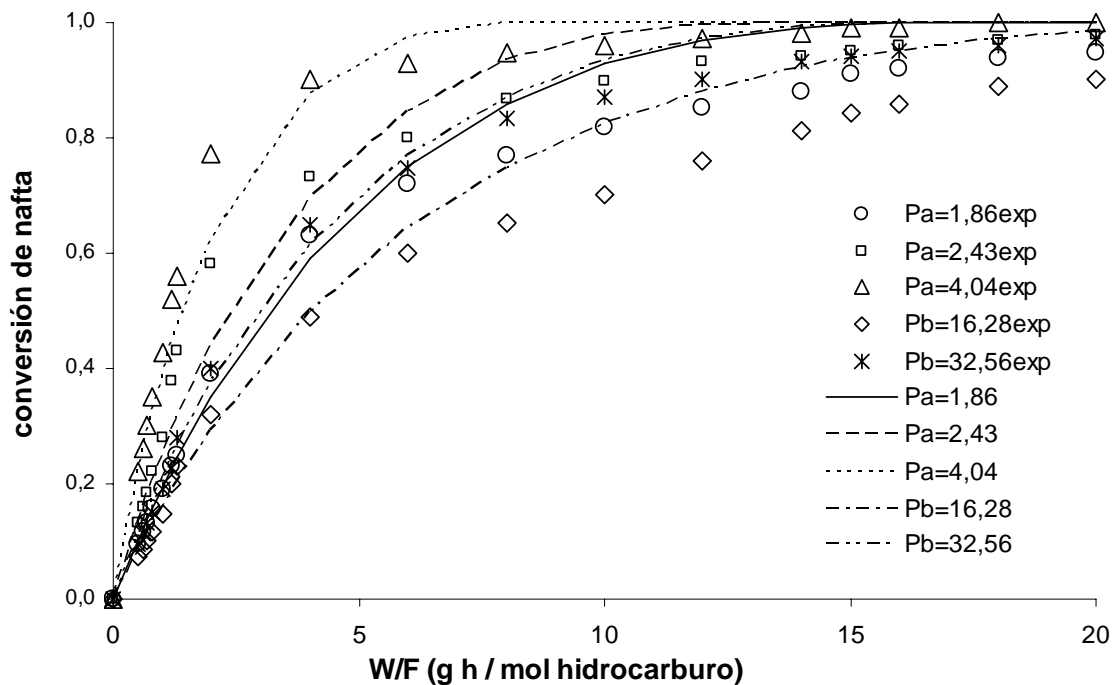
En las figuras 4.7.10-4.7.15 se muestran los datos de conversión experimentales junto con los calculados usando cada uno de los modelos (el modelo resultante del ajuste de todos los puntos y el obtenidos con los puntos correspondientes a una conversión de nafta menor del 10%) para la temperatura de 823 K. En el apéndice podemos ver el ajuste de todos los datos experimentales con los modelos teóricos elegidos para las tres temperaturas estudiadas. (Las figuras se han duplicado para mostrar el ajuste a conversiones bajas).



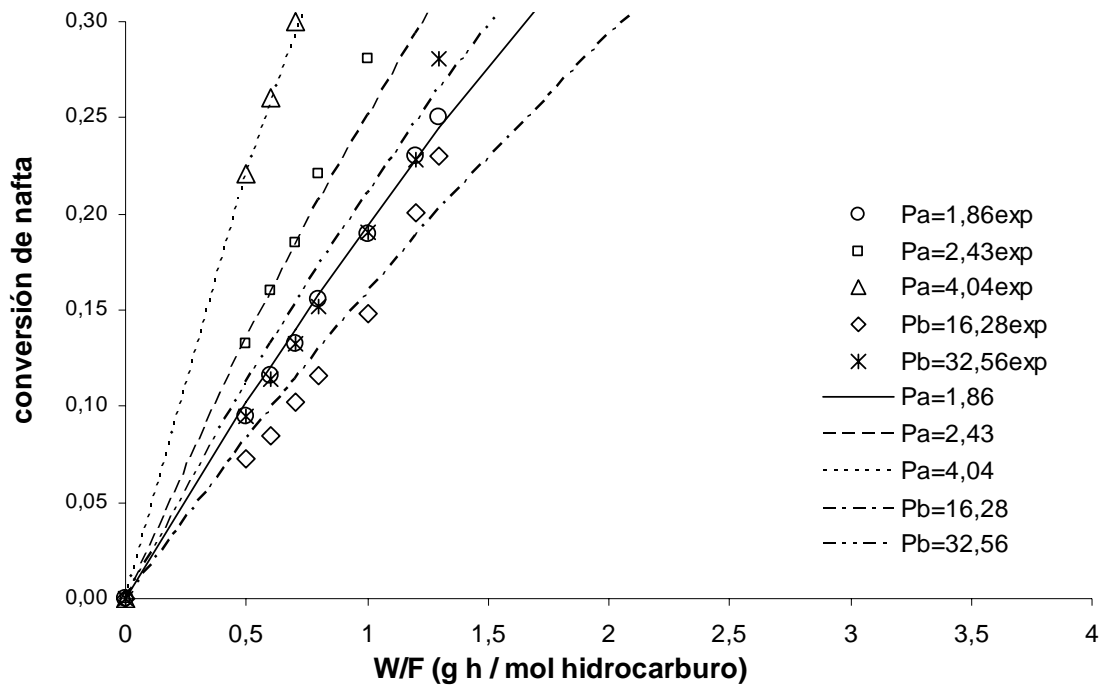
**Figura 4.7.10.-** Conversión de nafta experimental y calculada con el modelo 1 (ajuste con todos los puntos) T = 823K.



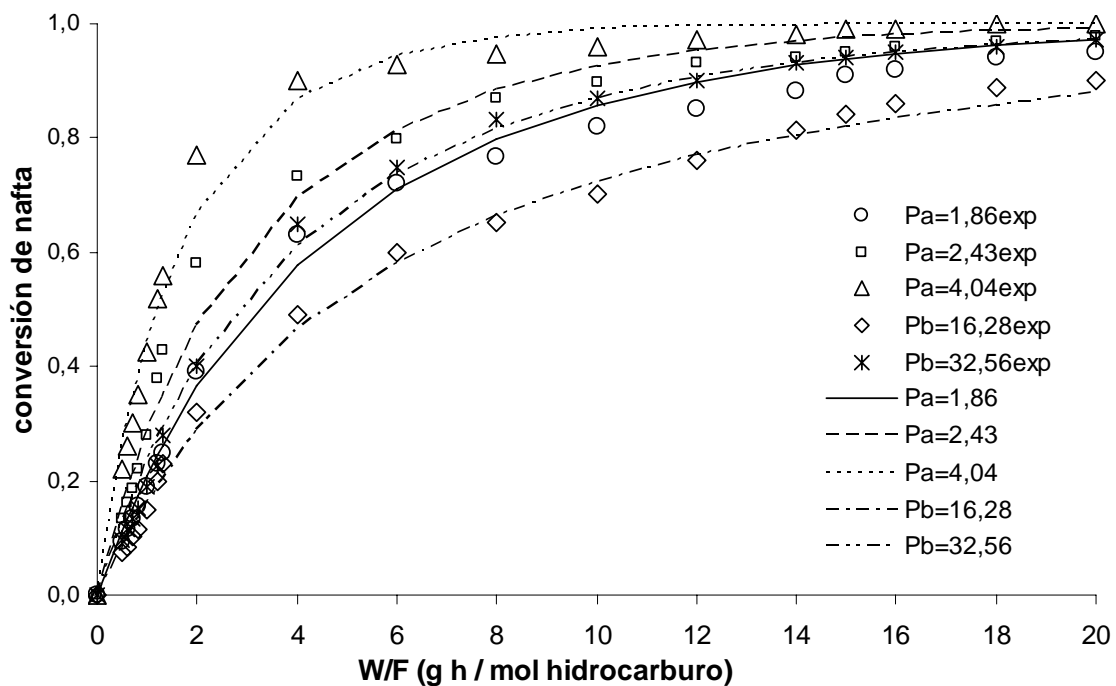
**Figura 4.7.10.bis.-** Conversión de nafta experimental y calculada con el modelo 1 (ajuste con todos los puntos) T = 823K. (Ampliación de las conversiones bajas)



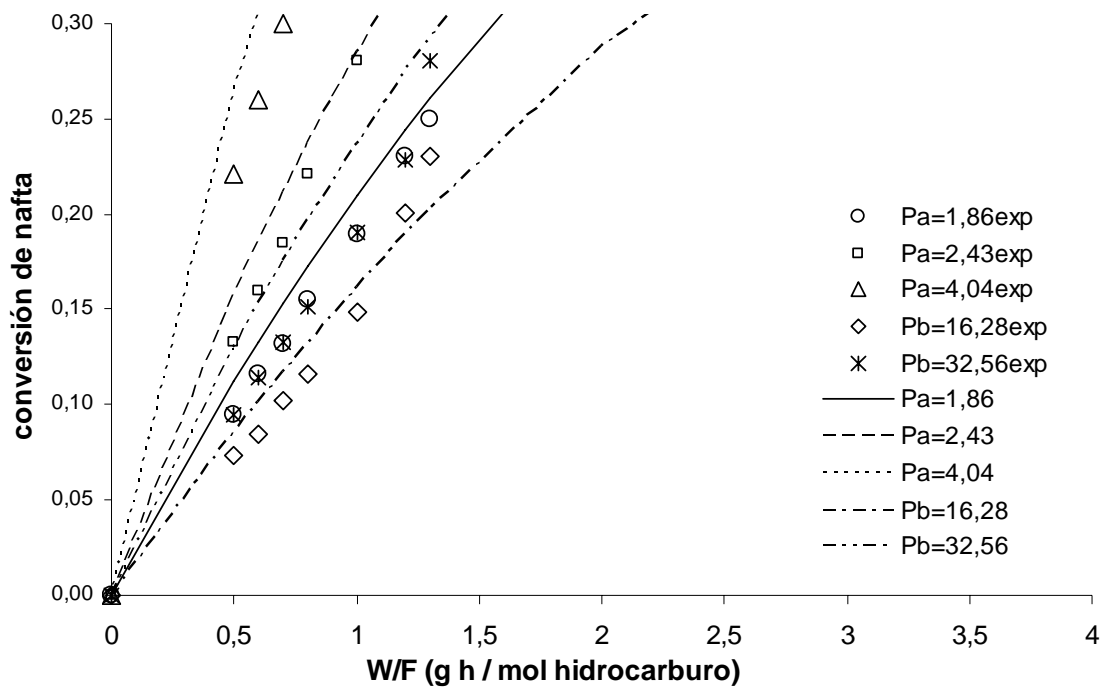
**Figura 4.7.11.-** Conversión de nafta experimental y calculada con el modelo 1 (ajuste con puntos correspondientes a una conversión menor del 10%) T = 823K.



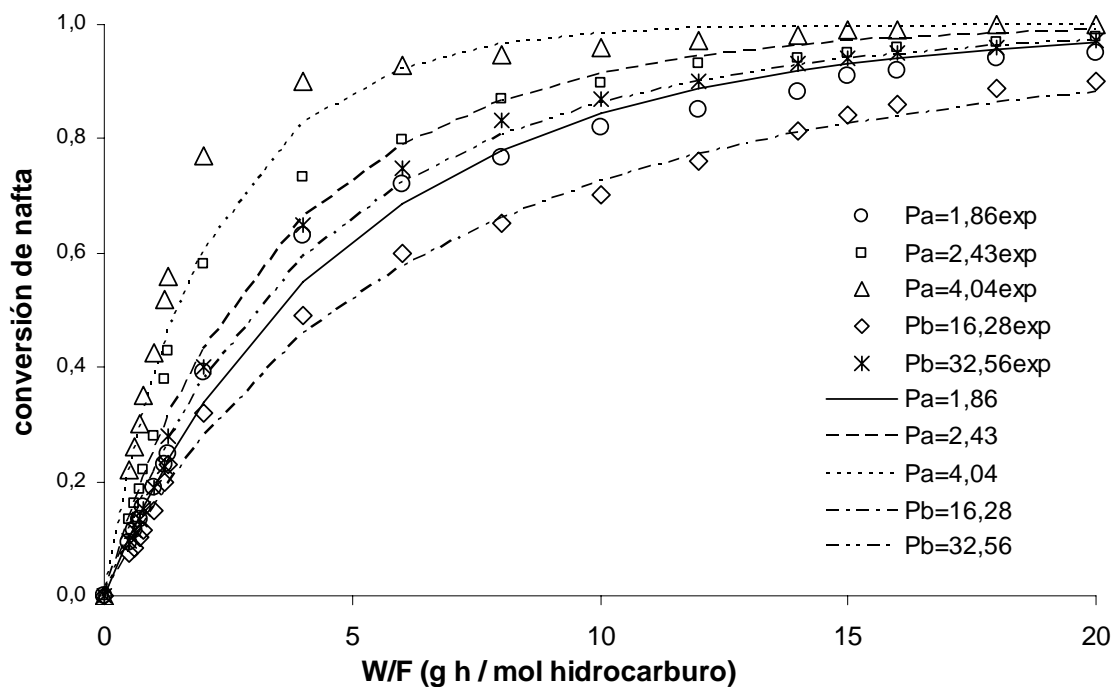
**Figura 4.7.11.bis.-** Conversión de nafta experimental y calculada con el modelo 1 (ajuste con puntos correspondientes a una conversión menor del 10%)  $T = 823\text{K}$ .  
(Ampliación de las conversiones bajas)



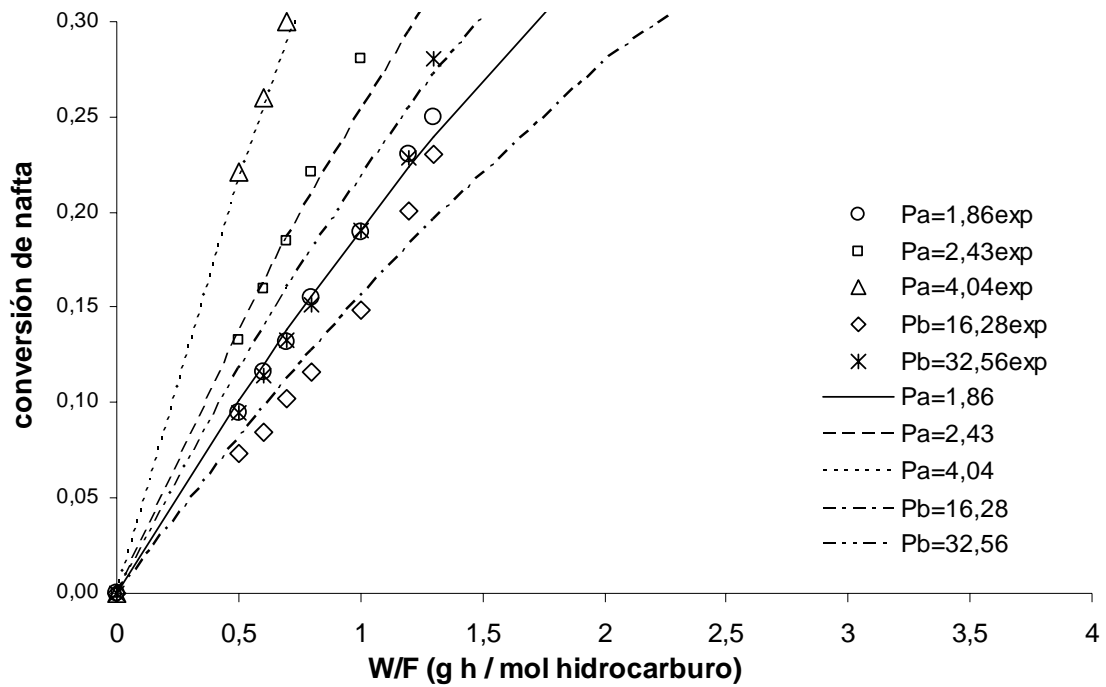
**Figura 4.7.12.-** Conversión de nafta experimental y calculada con el modelo 2 (ajuste con todos los puntos)  $T = 823\text{K}$ .



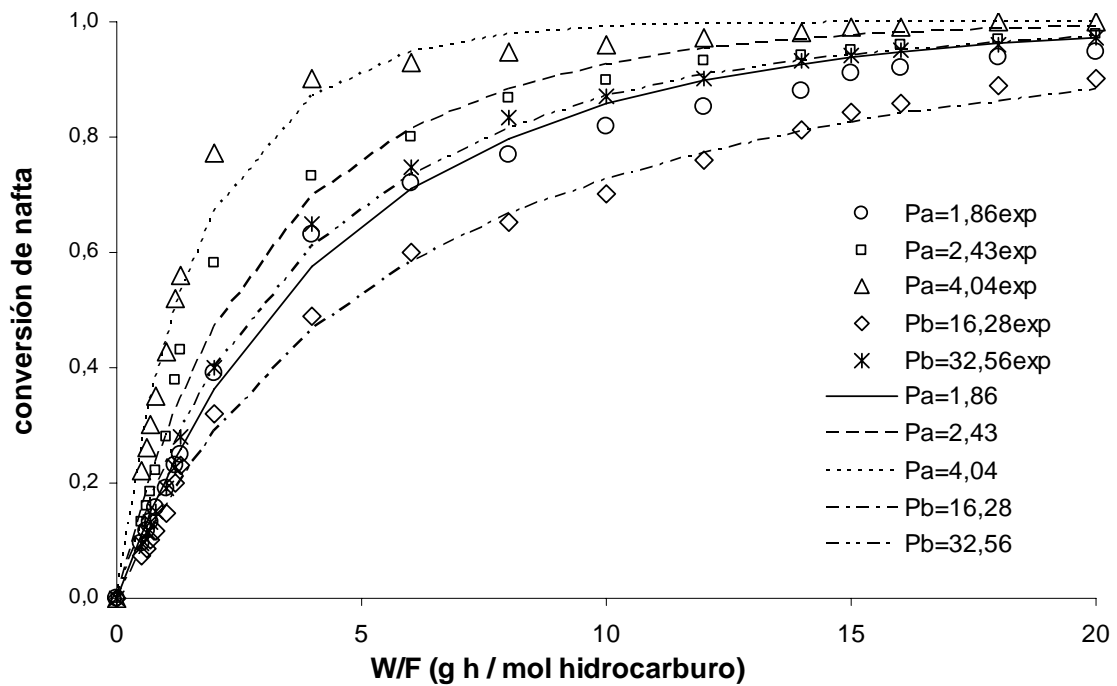
**Figura 4.7.12.bis.-** Conversión de nafta experimental y calculada con el modelo 2 (ajuste con todos los puntos)  $T = 823\text{K}$ . (Ampliación de las conversiones bajas)



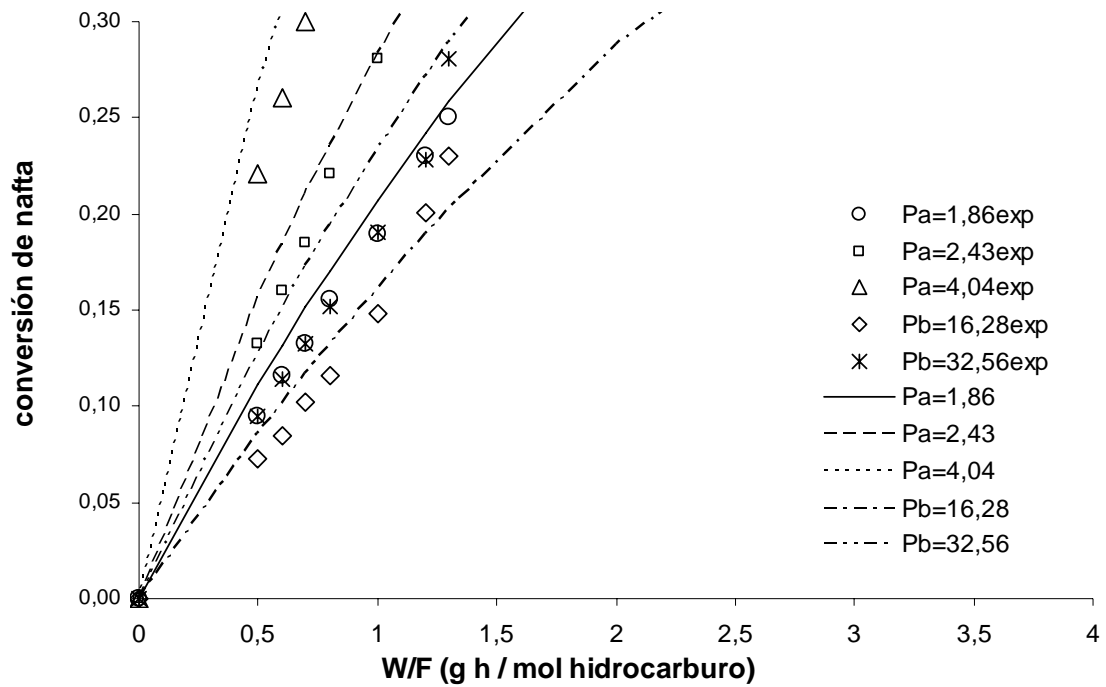
**Figura 4.7.13.-** Conversión de nafta experimental y calculada con el modelo 2 (ajuste con puntos correspondientes a una conversión menor del 10%)  $T = 823\text{K}$ .



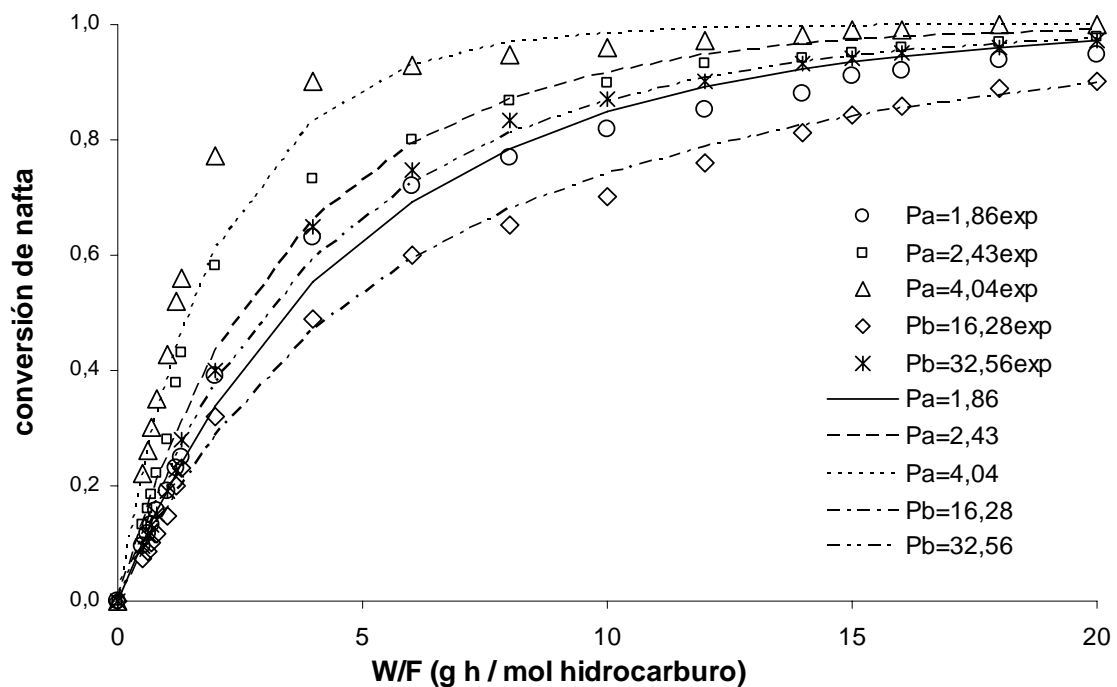
**Figura 4.7.13.bis.-** Conversión de nafta experimental y calculada con el modelo 2 (ajuste con puntos correspondientes a una conversión menor del 10%)  $T = 823K$ .  
(Ampliación de las conversiones bajas)



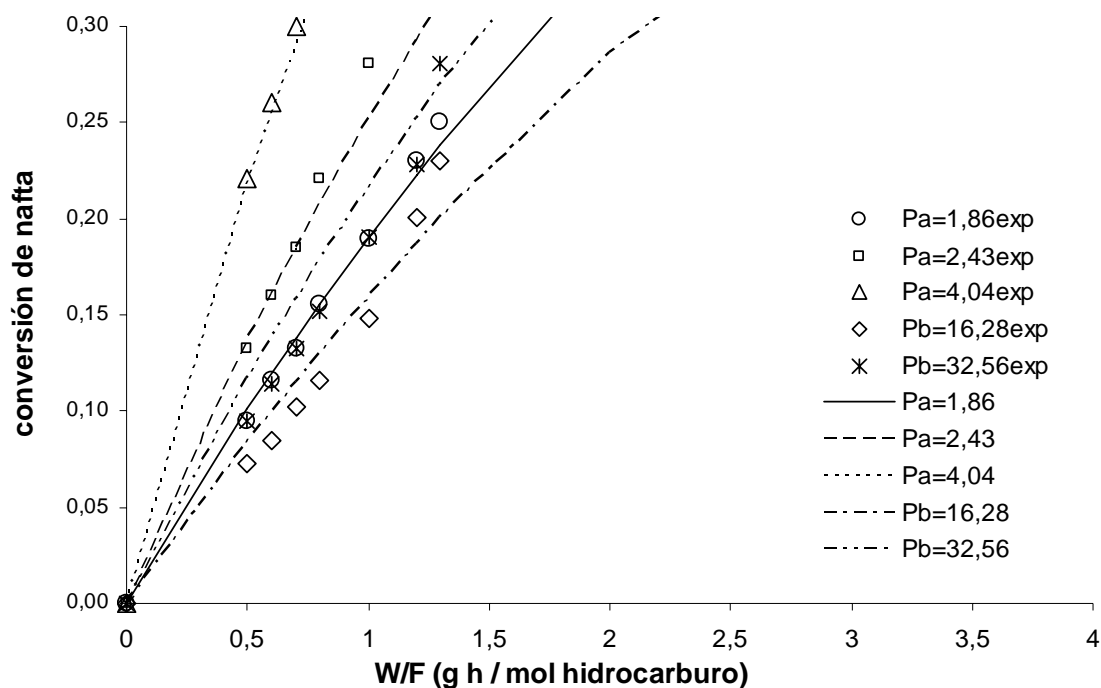
**Figura 4.7.14.-** Conversión de nafta experimental y calculada con el modelo 3 (ajuste con todos los puntos)  $T = 823K$ .



**Figura 4.7.14.bis.-** Conversión de nafta experimental y calculada con el modelo 3 (ajuste con todos los puntos)  $T = 823\text{K}$ . (Ampliación de las conversiones bajas)



**Figura 4.7.15.-** Conversión de nafta experimental y calculada con el modelo 3 (ajuste con puntos correspondientes a una conversión menor del 10%)  $T = 823\text{K}$ .



**Figura 4.7.15.bis.-** Conversión de nafta experimental y calculada con el modelo 3 (ajuste con puntos correspondientes a una conversión menor del 10%) T = 823K.

(Ampliación de las conversiones bajas)

En estas gráficas podemos observar como los modelos en los que se han usado todos los puntos para el ajuste, no representan bien los datos a conversiones bajas. Los modelos 2 y 3 obtenidos tomando los datos de conversión menor al 10% ajustan mejor que el modelo 1 los datos a conversiones altas y bajas.

A partir de los valores de las constantes cinéticas en función de la temperatura de reacción, según la función de Arrhenius, podemos obtener la energía de activación del proceso y el factor preexponencial. Los resultados obtenidos para estas variables para los tres modelos obtenidos del ajuste con los datos de conversión menor del 10%, se recogen en la tabla 4.7.14.

**Tabla 4.7.14.-** Factor preexponencial y energía de activación para los modelos teóricos

	$k_0$ mol HC convertido/gcat/h/atm <sup>2</sup>	$E_a$ (kJ/mol)
<b>modelo 1</b>	13825151	105,8
<b>modelo 2</b>	2890,5	26,8
<b>modelo 3</b>	3048,5	26,4

El valor de la energía de activación calculada para losa modelos 2 y 3 es del mismo orden de magnitud que la calculada a partir del modelo potencial obtenido mediante el cálculo de la velocidad inicial (apartado 4.7.3). Mientras que la energía de activación obtenida a partir del modelo potencial desarrollado en este apartado es mucho mayor. El factor preexponencial para el modelo 1 de este apartado y el desapartado 4.7.3 tampoco son comparables ni aún haciendo el correspondiente cambio de unidades.

Se ha intentado determinar la influencia de los productos en los modelos cinéticos 2 y 3 introduciendo un nuevo parámetro a optimizar, pero no se ha obtenido un valor para este cuarto parámetro superior a  $10^{-5}$ , de modo que parece que la influencia de los productos no es muy grande. No obstante para determinar la influencia de los productos sería conveniente preparar alimentaciones que contuviesen al los productos de la reacción.

#### **4.7.5.- Discusión de los resultados**

Se han usado los resultados experimentales de actividad catalítica obtenidos con el catalizador 15-HT, a distintos tiempos de contacto, tres temperaturas de reacción y diferentes composiciones de la mezcla reactante, para el ajuste a cuatro modelos cinéticos de forma diferente.

A partir del cálculo de la velocidad inicial y ajustando los resultados experimentales a una ecuación potencial, se obtiene un valor de la energía de activación del proceso consistente con los datos de la bibliografía.

Por otro lado, mediante la correlación de los resultados experimentales y los obtenidos mediante la integración de distintas ecuaciones cinéticas, se ha optimizado los parámetros de tres modelos cinéticos distintos. Dos de estos modelos se obtienen suponiendo un mecanismo de tipo Langmuir para describir la adsorción y reacción de reactantes en los centros activos sobre el catalizador, mientras que el otro es un modelo de tipo potencial. Los dos modelos mecanísticos representan mejor que el modelo



potencial los datos experimentales, y ambos de forma muy similar. A partir de la constante cinética a varias temperaturas para estos modelos, se calcula una energía de activación similar a la obtenida mediante el ajuste de los datos a una ecuación potencial por el método del cálculo de la velocidad inicial.

Por último, para tener en cuenta la influencia de los productos, es necesaria la introducción de los mismos junto con la mezcla reactante.

## 4.8.- Mecanismo del proceso de reformado de hidrocarburos con vapor de agua. Naturaleza y accesibilidad de los centros activos.

Uno de los objetivos del presente trabajo de investigación es profundizar en el conocimiento de las reacciones implicadas en el proceso de reformado con vapor de nafta sobre catalizadores basados en níquel, y en la naturaleza de los centros activos responsables de ellas, así como la accesibilidad de los mismos. De este modo podremos establecer una secuencia de reacción.

Para ello, se han seleccionado algunas de las muestras estudiadas en los apartados 4.3-4.5, entre las cuales se observaron diferencias en su comportamiento catalítico en el proceso estudiado. Estas muestras se han caracterizado mediante espectroscopía infrarroja combinada con la adsorción/desorción de CO.

Con el fin de facilitar la lectura, en primer lugar se han agrupado los resultados de caracterización y actividad catalítica obtenidos con las muestras seleccionadas, a pesar de que estos resultados se pueden encontrar en los apartados 4.3-4.5.

### 4.8.1.- Materiales seleccionados

Los materiales elegidos son los siguientes:

- **NiMgAl:** HDL de composición NiMgAl con un 5% en peso de níquel y relación  $Al/(Al+Mg+Ni) = 0.25$
- **NiMg:** material con un 5% en peso de níquel, obtenido a partir de la calcinación del oxalato de magnesio
- **NiAl:** material de composición NiAl con un 5% en peso de níquel, obtenido mediante un método sol-gel (ref)

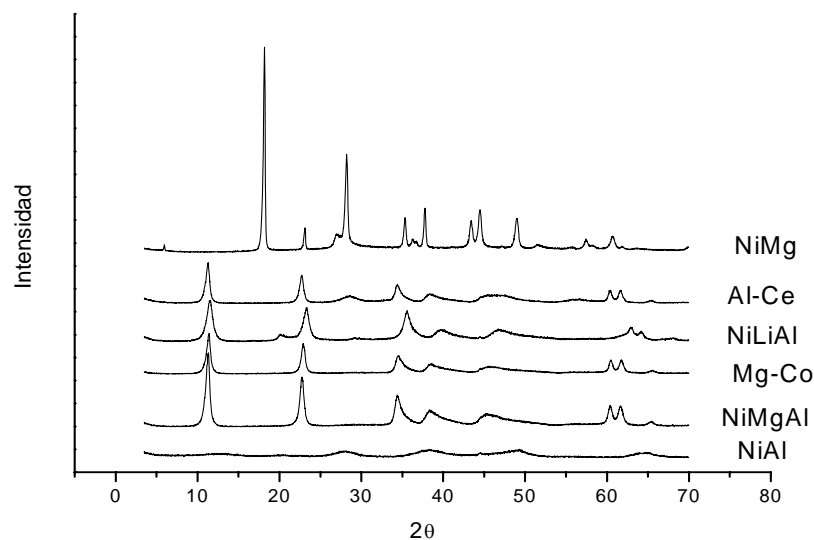
- **NiMgAlCe (Al-Ce):** HDL de composición NiMgAlCe con un 5% en peso de níquel, relación  $Al/(Al+Mg+Ni) = 0.25$  y el 10% del Al sustituido por Ce
- **NiMgCoAl (Mg-Co):** HDL de composición NiMgAlCo con un 5% en peso de níquel, relación  $Al/(Al+Mg+Ni) = 0.25$  y el 10% del Mg sustituido por Co
- **NiLiAl:** HDL de composición NiLiAl con un 5% en peso de níquel, relación  $Li/(Al+Li+Ni) = 0.25$

### Caracterización de los materiales preparados

En la tabla 4.8.1 podemos ver la composición másica de estos materiales, todos ellos se han preparado con un 5 % en peso de níquel (X, representa el elemento diferente a Ni, Mg ó Al).

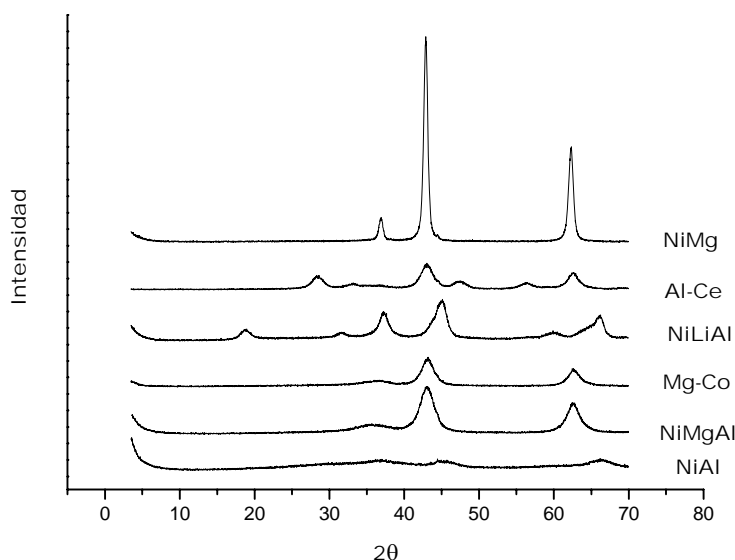
**Tabla 4.8.1.-** Composición másica de los materiales.

muestra	porcentaje en peso				
	Ni	Mg	Al	X	O
NiMgAl	5,1	37,5	14,6	-	42,7
NiMg	5,0	47,0	-	-	48,0
MgAl	5,1	-	43,0	-	51,9
Mg-Co	4,9	32,4	14,0	<b>8,7</b>	39,9
Al-Ce	4,9	36,0	12,6	<b>7,3</b>	39,1
NiLiAl	5,1	-	20,5	19,7	54,7



**Figura 4.8.1.-** DRX materiales sin calcinar

En la figura 4.8.1 se muestran los diagramas de difracción de rayos X correspondientes a los materiales sintetizados, previamente a la etapa de calcinación. En esta figura vemos como, excepto las muestras NiMg y NiAl, todas las muestras presentan la estructura de HDL, que después de calcinar da lugar a un óxido mixto amorfo (figura 4.8.2) con superficie mesoporosa de un área específica elevada como podemos ver en la tabla 4.8.2.



**Figura 4.8.2.-** DRX materiales calcinados.

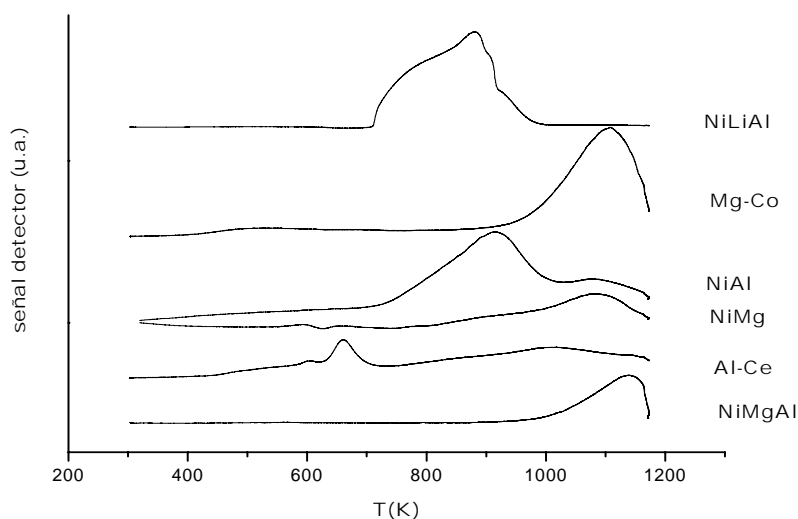
En la figura 4.8.2, en la que se muestran los diagramas de difracción de rayos X correspondientes a las muestras después de la etapa de calcinación, podemos observar como la muestra NiMg es la que presenta menor anchura de las señales de difracción indicando que el tamaño de partícula es mayor, esto también lo podemos observar en la tabla 4.8.2. La formación de estructuras cristalinas de cerio entre las señales de difracción de rayos X correspondientes a los materiales que contienen este elemento como promotor, indican la saturación de la capacidad del soporte para acomodar la carga de cerio introducida. Este resultado está de acuerdo con el bloqueo parcial de la porosidad del soporte previamente observado en los análisis BET, con la consiguiente reducción de área específica (ref).

En la figura 4.8.3 podemos observar las curvas de termorreducción programada correspondientes a las muestras que son objeto de estudio. En esta figura podemos observar que la muestra NiMgAl es en la que el níquel presenta mayor grado de

interacción con el entorno, representado por la temperatura a la cual aparece el máximo de reducción (tabla 4.8.2). La muestra NiMg también presenta una interacción muy fuerte entre el níquel y el soporte. La muestra NiAl es por el contrario la que presenta una menor temperatura de reducción. Mientras que, en las muestras en las que se introduce algún otro elemento vemos que éste influye sobre la reducibilidad del níquel, siendo esto indicativo de una interacción próxima entre ambas especies (níquel y elemento introducido).

**Tabla 4.8.2.-** Caracterización correspondiente a las muestras calcinadas.

Muestra	$d_{\text{óxido mixto}}$ (nm)	área BET ( $\text{m}^2/\text{g}_{\text{cat}}$ )	$T_{\text{max red}}$ (K)
NiMgAl	8	210	1098
NiMg	40	120	1029
NiAl	9	320	633
Al-Ce	10	204	-
Mg-Co	10	207	-
NiLiAl	9	121	-



**Figura 4.8.3.-** Curvas de termorreducción programada.

Los resultados de caracterización correspondientes a las muestras después de la etapa de activación, aparecen en la tabla 4.8.3. En esta tabla podemos ver el tamaño de partícula del níquel, la dispersión metálica y el área activa, determinado como se indica en el apartado 3.3.2 correspondiente al procedimiento experimental. En esta tabla

observamos que la muestra NiMgAl es la que presenta menor tamaño de partícula, mayor dispersión de níquel y mayor área de níquel; todo ello relacionado con el grado de interacción níquel-soporte.

**Tabla 4.8.3.-** Caracterización muestras reducidas.

<b>Muestra</b>	<b>d<sub>Ni</sub> (nm)</b>	<b>dispersión (%)</b>	<b>área activa (m<sup>2</sup><sub>Ni</sub>/g<sub>cat</sub>)</b>
NiMgAl	12	7,8	2,2
NiMg	19	5,1	1,4
NiAl	23	4,2	1,2
NiMgAlCe	50	0,9	0,3
NiMgCoAl	17	5,7	1,6
NiLiAl	42	2,3	1,3

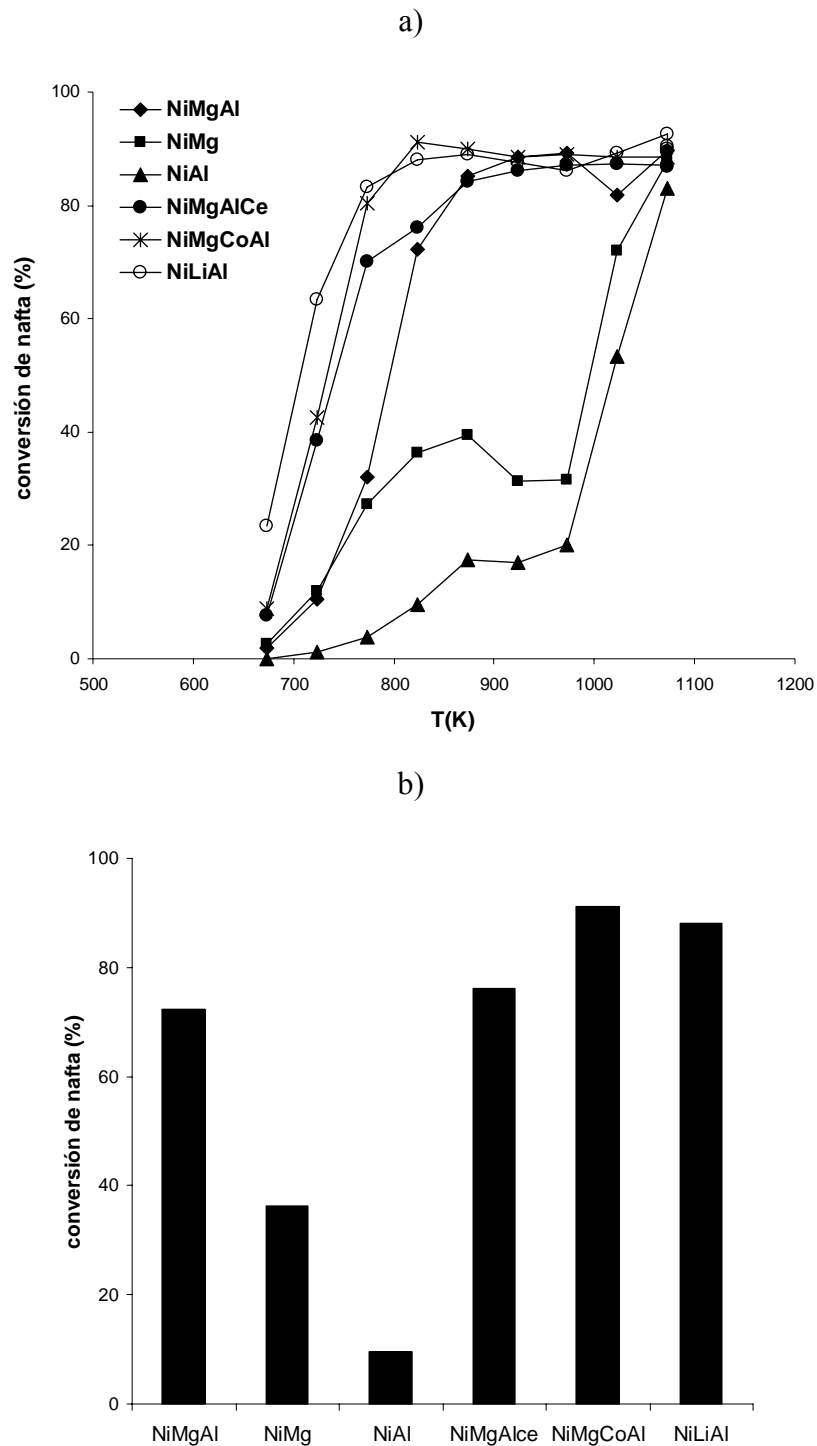
### **Comportamiento catalítico**

En la figura 4.8.4 se muestra la actividad catalítica que presentan los materiales estudiados en un rango de temperaturas. En la figura 4.8.4a vemos que los materiales NiMgAlCe, NiMgCoAl y NiLiAl presentan mayor conversión de nafta en todo el rango de temperaturas estudiado, a partir de 823 K el comportamiento de la muestra NiMgAl es similar. Las muestras NiMg y NiAl presentan menor actividad, siendo la muestra NiAl la que menor actividad presenta. En la figura 4.8.4b podemos ver la diferencia en la conversión de nafta con mayor claridad.

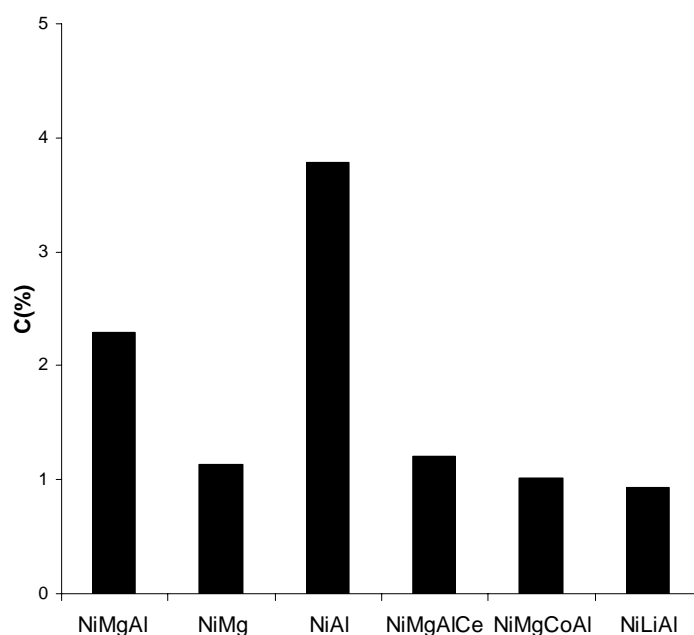
La muestra NiAl es la que presenta mayor área superficial, mientras que la muestra NiMgAl es la que presenta menor tamaño de partícula y mayor área de níquel, sin embargo no son las más activas. Esto pone de manifiesto que otras propiedades físico-químicas y texturales intervienen en la actividad que presenta el material. La composición del soporte sobre el cual se encuentra disperso el níquel y las características del entorno de las partículas de níquel, también influyen en el mecanismo del proceso, modificando su actividad intrínseca.

En la figura 4.8.5 vemos el contenido en carbono que presentan las muestras después del ensayo de actividad catalítica, como una medida representativa de la resistencia a la formación de carbono del material. En esta figura vemos que las

muestras NiMgAlCe, NiMgCoAl, NiLiAl y NiMg son las que presentan menor contenido en coque y por tanto son las más resistentes a la deposición de carbono durante el proceso de reformado. Mientras que la muestra NiAl es la menos resistente.



**Figura 4.8.4.-** a) conversión de nafta en función de la temperatura y b) conversión de nafta a 823 K ( $P = 1 \text{ atm}$ ,  $T = 673\text{-}1073 \text{ K}$ ,  $S/C = 3 \text{ mol H}_2\text{O}/ \text{át C}$ ,  $\text{nafta/agua/H}_2\text{/N}_2 = 2/38/5/55$ ,  $W = 0.5 \text{ g de catalizador}$ ,  $W/F = 5.8 \text{ g h} / \text{mol HC}$ ,  $G_{\text{total}}\text{HSV} = 225160 \text{ h}^{-1}$ ,  $\text{GHSV} = 88288 \text{ h}^{-1}$ ,  $\text{LHSV} = 24 \text{ h}^{-1}$ )



**Figura 4.8.5.-** Contenido de carbono en las muestras después del ensayo catalítico en las condiciones de operación indicadas en la figura 4.8.4 ( $t_R = 270$  min).

Anteriormente, habíamos relacionado la resistencia a formar coque con el tamaño de partícula del níquel, siendo mayor la resistencia a la formación de carbono cuanto menor es el tamaño de partícula. Cuando las partículas de níquel son pequeñas y la dispersión metálica es elevada, las especies  $C_1$  formadas por la escisión de enlaces C-C (reacción 1.10.5) pueden reaccionar rápidamente con las especies oxígeno procedentes de la disociación del agua, es decir, pueden ser gasificadas rápidamente (reacción 1.10.8). Un tamaño de partícula pequeño y una dispersión elevada del metal causan una disminución de la velocidad de formación de carbono, puesto que aumenta el período de inducción para la nucleación de las fibras de carbón [12]. En esta referencia también se indica que cuanto menor es el tamaño de partícula de níquel, menor es la concentración de vapor de agua requerida a su alrededor para asegurar la gasificación completa de las especies  $C_1$  adsorbidas. El funcionamiento del catalizador está relacionado fuertemente con el tamaño de partícula de níquel. Cuanto más pequeño es el tamaño de partícula de Ni, se suprime en mayor grado la disociación de las especies  $CH_x$ . Así la resistencia a la deposición del carbón aumenta. Los cristales grandes de níquel causan una excesiva adsorción-disociativa del hidrocarburo sobre



estas partículas de níquel lo que acelera la velocidad de deposición de carbón, conduciendo a la desactivación severa del catalizador [46, 47].

La muestra de NiLiAl es la más activa en todo el rango de temperaturas y también es la más resistente a la formación de carbono, a pesar de poseer menor área específica, menor área activa y mayor tamaño de partícula de níquel que la muestra NiMgAl. El óxido mixto con litio posee una basicidad muy superior a la del óxido mixto con magnesio, la cual se asocia al carácter más electropositivo del litio con respecto al magnesio, provocando la existencia de centros básicos (especies  $O^{2-}$ ) con una mayor densidad de carga negativa, y por lo tanto más fuertes (33). Por tanto, no es suficiente el poseer una elevada área superficial y elevada área activa metálica, sino que se pone de manifiesto que la existencia de centros básicos favorece tanto en la actividad, como en la resistencia a la formación de coque del catalizador.

**Tabla 4.8.4.-** Cálculo de la actividad intrínseca del níquel.

Muestra	área activa ( $m^2_{Ni}/g_{cat}$ )	conversión HC $X_{823K}$	actividad intrínseca (mol HC conv / $m^2_{Ni}$ / h)
NiMgAl	2,2	72	3,0
NiMg	1,4	36	2,3
NiAl	1,2	10	0,7
NiMgAlCe	0,3	76	<b>26,6</b>
NiMgCoAl	1,6	<b>91</b>	5,2
NiLiAl	1,3	88	6,2

En la tabla 4.8.4 podemos observar la actividad intrínseca del níquel para los materiales seleccionados. En esta tabla vemos que para las muestras NiMgAlCe, NiMgCoAl y NiLiAl la actividad intrínseca es mayor que para la muestra NiMgAl en la cual no se había introducido ningún promotor. Siendo la muestra NiMgAlCe la que presenta mayor actividad intrínseca.

El efecto del cerio como promotor en la minimización del coque y en el aumento de la actividad, se puede atribuir a sus características únicas como portador del oxígeno. Las características redox del cerio y la elevada movilidad del oxígeno en la red son los factores más importantes que contribuyen a la reactividad catalítica de  $CeO_2$  en reacciones de oxidación. Bajo condiciones de reformado con vapor, la presencia de cerio acelera la reacción entre el vapor y las especies adsorbidas sobre la superficie de

níquel. Por tanto, las especies superficiales carbonosas se convierten rápidamente a los productos, disminuyendo la acumulación de carbón depositada en los catalizadores. (La reacción de deposición de coque (1.10.9) y la de gasificación de las especies  $C_1$  (1.10.8) son reacciones competitivas).

En los catalizadores de reformado con vapor de hidrocarburos se añaden promotores para estabilizar el soporte de la fase activa frente a cambios de fase no deseados inducidos por un aumento de temperatura, además de estos promotores texturales, que minimizan la sinterización, se deben incorporar otros promotores de actividad, para reducir el potencial redox que el catalizador experimenta durante los ciclos de operación. El  $CeO_2$  parece ser uno de los promotores más adecuados, debido a que su elevada capacidad para almacenar oxígeno mejora la reversibilidad oxidación/reducción de los metales utilizados como fase activa. Además de estos efectos, la incorporación de  $CeO_2$  mejora la adsorción y disociación de las moléculas de agua sobre la superficie del catalizador y la dispersión del metal soportado (ref). La influencia del cerio como promotor se puede resumir en las siguientes características:

- confiere estabilidad térmica y estructural al soporte del catalizador
- afecta a la dispersión del metal soportado
- estabiliza el estado de oxidación de los metales nobles
- presenta capacidad de transporte y almacenamiento de oxígeno (mecanismo redox)
- disminuye (inhibe) la formación de carbono sobre la superficie

Efecto promotor del óxido de cerio según un mecanismo redox: el bajo estado de valencia del cerio permite la adsorción disociativa del agua ( $-O$  y  $-OH$ ), estas especies se transfieren al níquel y reaccionan con el carbono adsorbido sobre él para dar  $CO$ ,  $CO_2$  e  $H_2$ . De este modo, el óxido de cerio acelera la reacción entre el vapor de agua y el carbono adsorbido, por tanto, reduce la deposición de carbono y aumenta la actividad hacia el reformado.

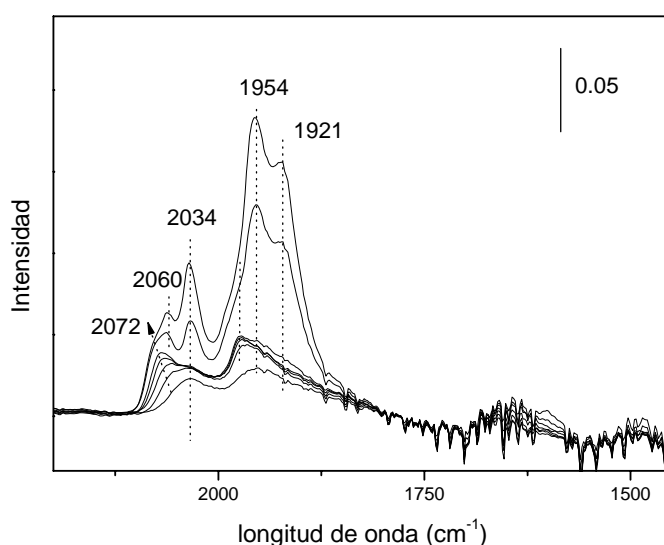
## 4.8.2.- Espectroscopía infrarroja combinada con la adsorción/desorción de CO

Las figuras 4.8.9-4.8.14 muestran los espectros FTIR de CO adsorbido a temperatura ambiente sobre las muestras estudiadas, con incrementos del grado de recubrimiento de CO. De acuerdo con los datos de la literatura (ref), las bandas de absorción que aparecen por encima de  $2000\text{ cm}^{-1}$  corresponden a la frecuencia de vibración  $\nu(\text{C-O})$  del CO linealmente enlazado, mientras que las bandas por debajo de esta frecuencia son debidas a especies con enlaces puenteados o especies multienlazadas. Por otro lado, las bandas de absorción IR en la región  $1600\text{-}1300\text{ cm}^{-1}$  están asociadas a la formación de especies tipo carbonato. Las especies carbonato se forman al aumentar la dosis de CO, sin embargo en algunas muestras no se ha observado la formación de especies carbonato. La formación de carbonatos podría ser debida al proceso de desproporción del CO sobre las partículas de níquel ( $2\text{CO} \rightarrow \text{CO}_2 + \text{C}$ ) seguida de la reacción entre las especies  $\text{CO}_2$  formadas con los iones básicos  $\text{O}^{2-}$  del óxido metálico usado como soporte de las partículas de níquel, o también podría ser debida a la interacción del CO con las especies oxígeno procedentes del soporte. La diferencia entre estos dos efectos se discutirá más tarde.

### *Muestra NiMg*

El espectro FTIR de CO adsorbido a temperatura ambiente sobre la muestra NiMg se muestra en la figura 4.8.6. A bajos recubrimientos de CO (1 mbar) se observan dos bandas de absorción IR a  $2034$  y  $1950\text{ cm}^{-1}$ , que se asocian a carbonilos lineales y puenteados respectivamente. A mayores recubrimientos de CO (1mbar-19mbar), aparece una nueva banda a  $2056\text{ cm}^{-1}$  cuyo máximo se desplaza a frecuencias mayores ( $2072\text{ cm}^{-1}$ ) al aumentar la dosis de CO, mientras que la intensidad de la banda de absorción IR a  $2034\text{ cm}^{-1}$  permanece invariable. De acuerdo con la literatura la disociación de CO es altamente sensible a la estructura y la molécula se activa sobre centros del tipo aristas “steps”. La desproporción de CO ocurre incluso a temperatura ambiente sobre catalizadores de níquel, produciendo  $\text{CO}_2$ , adsorbido sobre el soporte, y carbón que queda estabilizado (ó disuelto) en las partículas metálicas (ref). El hecho de que la banda a  $2034\text{ cm}^{-1}$  no aumente en intensidad al aumentar el recubrimiento de CO

podría deberse a una disociación del CO sobre estos centros. Sin embargo dado que no se observa la formación de carbonatos, la extensión de la desproporción del CO debe ser relativamente baja. Por otro lado, el desplazamiento hacia frecuencias más altas de la banda de absorción correspondiente a carbonilos enlazados linealmente ( $2056\text{-}2072\text{ cm}^{-1}$ ), podría estar relacionado con el efecto dipolo-dipolo de las moléculas de CO al aumentar el recubrimiento de CO así como a una modificación de la densidad de carga de las partículas de níquel debido a la presencia de carbón procedente de la deposición del CO sobre estas partículas metálicas.



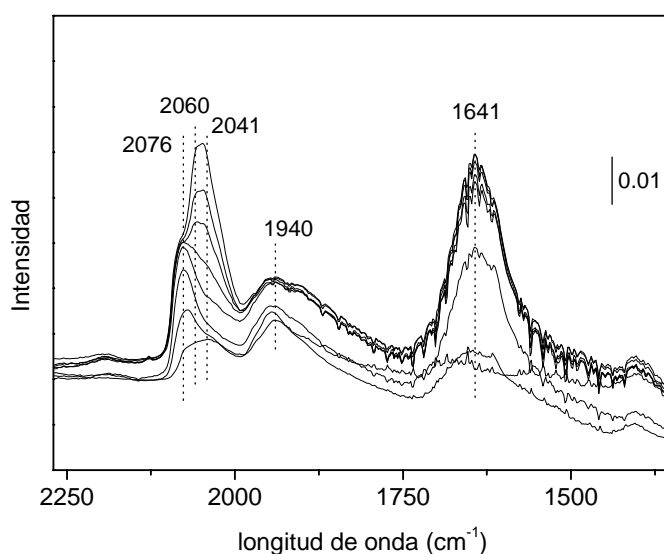
**Figura 4.8.6.-** Espectro FTIR de CO adsorbido a temperatura ambiente sobre la muestra NiMg.

A altos recubrimientos de CO (19-50mbar) la banda de IR a 2034 aumenta en intensidad apareciendo una segunda banda a 2060  $\text{cm}^{-1}$ , con un hombro a 2072  $\text{cm}^{-1}$  (figura 4.8.6). Por otro lado, se observan bandas de absorción IR intensas a 1954 y 1921  $\text{cm}^{-1}$ , asociadas a especies de CO puenteadas. Por tanto, los espectros de FTIR de CO adsorbido sobre la muestra NiMg reducida muestra la presencia de distintos tipos de átomos de níquel superficiales. La banda de absorción a bajas frecuencias del CO (2034  $\text{cm}^{-1}$ ) puede asociarse a átomos metálicos altamente insaturados localizados fundamentalmente en la interfase metal-soporte. La banda de IR a 2060  $\text{cm}^{-1}$  se puede asociar con CO interaccionando con átomos insaturados localizados en los vértices y/o aristas de las partículas de níquel, mientras que el hombro que aparece a altas frecuencias (2072  $\text{cm}^{-1}$ ) se puede asociar a moléculas de CO interaccionando con átomos de Ni en terrazas, altamente sensibles al efecto dipolo-dipolo que las moléculas

de CO ejercen entre sí a recubrimientos altos. Por otro lado, los carbonilos puenteados se estabilizan en las caras planas del cristal dónde es posible establecer un número múltiple de enlaces con mayor número de átomos de níquel.

### Muestra NiMgAl

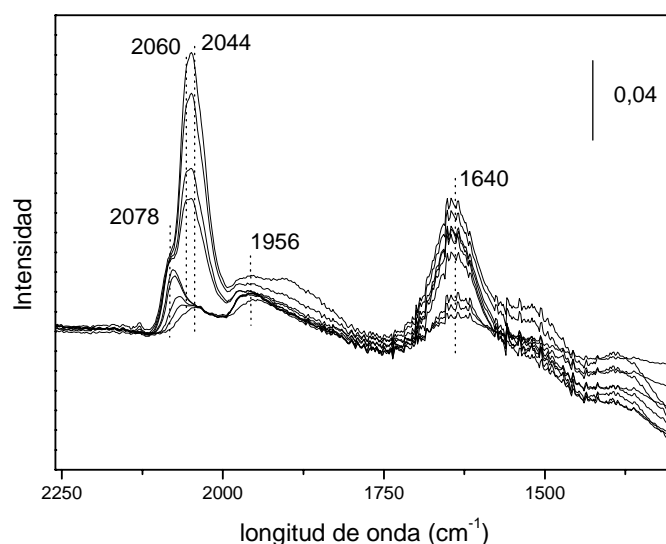
El espectro FTIR correspondiente al CO adsorbido a temperatura ambiente sobre la muestra NiMgAl al aumentar la dosis de CO se muestra en la figura 4.8.7. A bajos recubrimientos de CO (1mbar) se observan claramente, tres bandas de absorción (los máximo correspondientes son 2076, 2060 y 2041  $\text{cm}^{-1}$ ), aumentando en intensidad a medida que aumenta la dosis de CO, junto con la formación de especies puenteadas de CO, indicado por la banda a 1940  $\text{cm}^{-1}$ . Las bandas de IR a 2076, 2060 y 2041  $\text{cm}^{-1}$  se pueden correlacionar con la presencia de átomos de níquel superficiales con diferente grado de insaturación (terrazas, aristas y/o vértices e interfase metal-soporte). Por otro lado, al aumentar la dosis de CO, se observa la formación de especies carbonato sobre el soporte (banda de IR a 1641  $\text{cm}^{-1}$ ). Este comportamiento se puede atribuir a la movilidad de los oxígenos del soporte, capaces de reaccionar con el CO dando lugar a la formación de  $\text{CO}_2$  y por consiguiente carbonatos. No obstante, la contribución de la desproporción de CO en los centros altamente activos de tipo aristas, sobre la formación de carbonatos no se puede descartar completamente.



**Figura 4.8.7.-** Espectro FTIR de CO adsorbido a temperatura ambiente sobre la muestra NiMgAl.

### Muestra NiMgCoAl

El espectro FTIR de adsorción de CO de la muestra NiMgAlCo (figura 4.8.8) es muy similar al que presenta la muestra NiMgAl (figura 4.8.7). Al igual que en esta muestra, se observan tres bandas de absorción IR a 2078, 2060 y 2044  $\text{cm}^{-1}$ , asociadas a especies de CO enlazadas linealmente sobre distintos tipos de centros de níquel, junto con la aparición de especies CO puenteadas indicado por la banda a 1956  $\text{cm}^{-1}$ , (que se desplaza a 1968  $\text{cm}^{-1}$  al aumentar el recubrimiento de CO). Como hemos observado para otras muestras, la banda de absorción IR a 2044  $\text{cm}^{-1}$  aparece a bajos recubrimientos de CO (1mbar), sin embargo la intensidad de esta banda permanece prácticamente invariable en un cierto rango de recubrimientos de CO (1mbar-35mbar). Esto puede estar asociado con el hecho de que se produce cierto grado de desproporción de CO sobre estos centros activos de níquel, tal y como se ha dicho en la muestra NiMg.

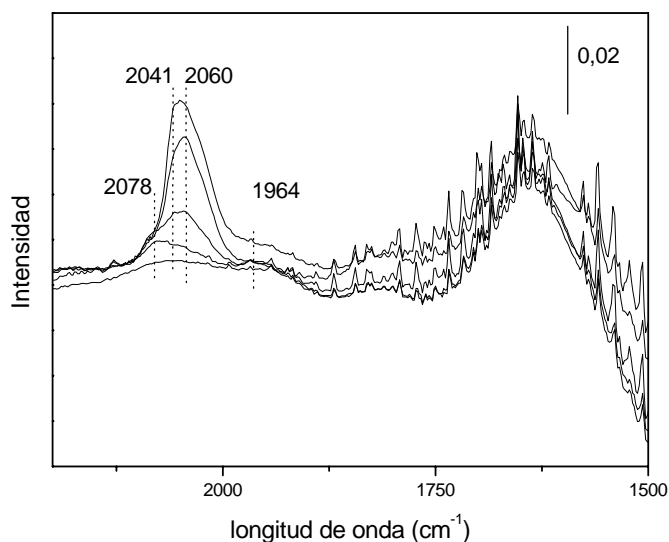


**Figura 4.8.8.-** Espectro FTIR de CO adsorbido a temperatura ambiente sobre la muestra NiMgCoAl.

La banda de absorción IR a 1640  $\text{cm}^{-1}$  está relacionada con la aparición de especies carbonato formadas a medida que aumenta las dosis de CO. La formación de carbonatos puede ser debida al proceso de desproporción de CO, o bien por reacción de los oxígenos de red con las moléculas de CO con la consiguiente formación de  $\text{CO}_2$ .

### Muestra NiAl

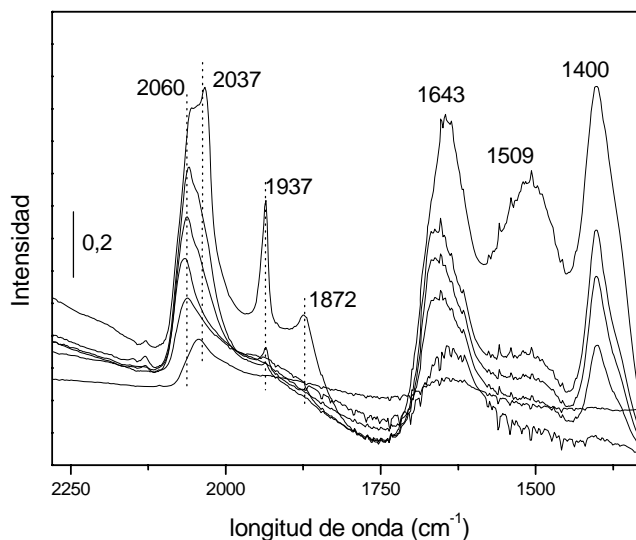
El espectro FTIR de adsorción de CO correspondiente a la muestra NiAl (figura 4.8.9) es similar al de las muestras NiMgAl y NiMgAlCo. Sin embargo, la cantidad de compuestos carbonilo puenteados y de especies carbonato es menor. Esto está relacionado con la baja movilidad de los oxígenos de red del soporte  $\text{Al}_2\text{O}_3$ .



**Figura 4.8.9.-** Espectro FTIR de CO adsorbido a temperatura ambiente sobre la muestra NiAl.

### Muestra NiMgAlCe

En el espectro FTIR correspondiente a la absorción de CO sobre la muestra NiMgAlCe (figura 4.8.10), se puede observar bandas de absorción IR a 2060 y 2034  $\text{cm}^{-1}$ , junto con especies CO puenteadas a 1937 y 1872  $\text{cm}^{-1}$ . A diferencia con las otras muestras no aparece ninguna banda a 2074  $\text{cm}^{-1}$  asociado a átomos de Ni en terrazas. Por otro lado, la formación de especies carbonato sobre esta muestra es muy acusada (bandas de IR a 1643, 1509 y 1400  $\text{cm}^{-1}$ ), dado la alta movilidad de los oxígenos de red. Por tanto, de los espectros de IR de CO adsorbido en el catalizador NiMgAlCe podemos concluir la presencia de partículas metálicas pequeñas con un alto grado de insaturaciones.



**Figura 4.8.10.-** Espectro FTIR de CO adsorbido a temperatura ambiente sobre la muestra NiMgAlCe.

### ***Muestra NiLiAl***

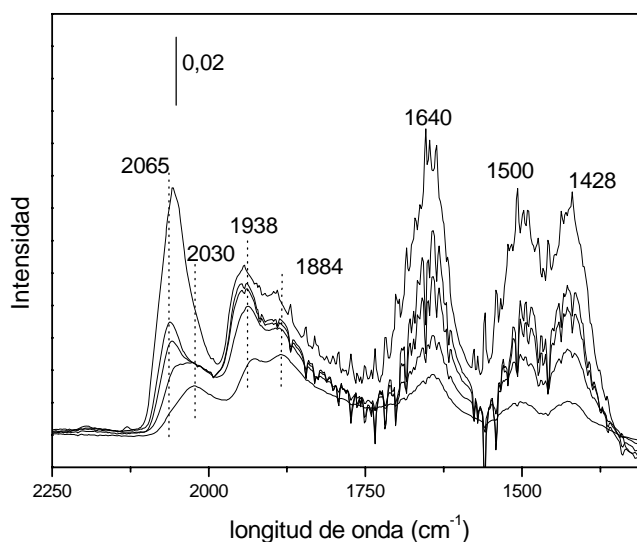
El espectro FTIR correspondiente a la absorción de CO sobre la muestra NiLiAl (figura 4.8.11), es similar al de la muestra NiMgAlCe (figura 4.8.10), observándose bandas de absorción IR a 2060 y 2034  $\text{cm}^{-1}$ , junto con especies CO puentes a 1937 y 1872  $\text{cm}^{-1}$ . La ausencia de la banda IR a 2074  $\text{cm}^{-1}$  está asociado a un tamaño de partícula pequeño, tal y como se deduce de la presencia de bandas de adsorción a 2060 y 2034  $\text{cm}^{-1}$  asociado a átomos de Ni insaturados y en interfase metal-soporte. Por otro lado, la formación de especies carbonato sobre esta muestra es muy acusada (bandas de IR a 1640, 1500 y 1428  $\text{cm}^{-1}$ ), dado la alta movilidad de los oxígenos de red.

### ***Estudio comparativo de los catalizadores de Ni mediante FTIR de CO adsorbido***

De los estudios de IR empleando CO como molécula sonda, podemos concluir que la morfología de las partículas metálicas es similar en las muestras NiMgAl y NiAl y ligeramente diferente en las muestras NiMg, NiMgCoAl, NiMgAlCe y NiLiAl (figura 4.8.12). En todas las muestras se observan tres tipos de centros asociados a átomos de níquel con diferente grado de insaturación y/o en distinto plano cristalográfico, el níquel en terrazas tiene asociada una banda IR a 2074  $\text{cm}^{-1}$ , el níquel en aristas y vértices a



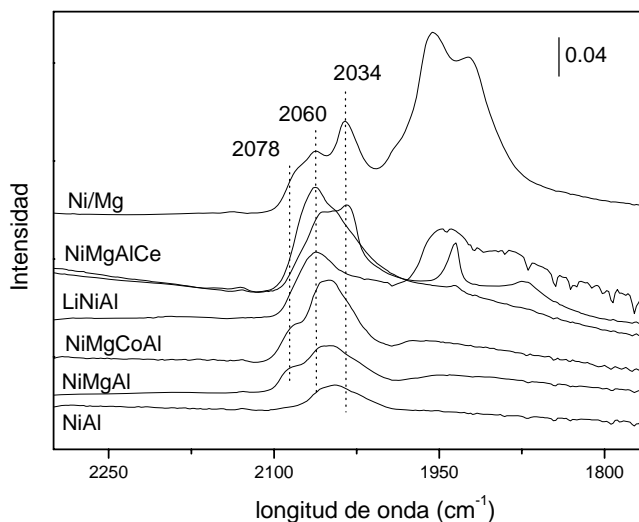
2060  $\text{cm}^{-1}$  y al níquel en la interfase le corresponde la banda IR a 2034  $\text{cm}^{-1}$ . La diferente intensidad relativa de las bandas de IR observada se debe a una diferente morfología de las partículas de níquel. Así mismo la presencia de especies CO puenteadas esta favorecida sobre determinados planos cristalográficos del níquel. En base a estos resultados, las muestras NiMgAl y NiAl presentan partículas de níquel morfológicamente similares, mientras que en las muestras NiMgAlCe, NiLiAl y NiMgCoAl cabría esperarse la presencia de partículas de níquel de menor tamaño con un alto grado de insaturaciones. Por otro lado tanto la muestra NiMg como NiLiAl y NiMgAlCe están caracterizados por una alta contribución de CO puente lo cual está asociado a la presencia de determinados planos cristalográficos.



**Figura 4.8.11.-** Espectro FTIR de CO adsorbido a temperatura ambiente sobre la muestra NiLiAl.

Los átomos de níquel situados en la interfase metal-soporte son las responsables de la reacción de desproporción de CO, tal y como se deduce de los espectros de IR en donde no se observa un aumento en la intensidad de la señal en un rango de recubrimiento de CO. Por otro lado, estudios resueltos en el tiempo efectuados sobre la muestra NiMgAlCe a dosis de CO constante (60 mbar) muestran un aumento en la intensidad de la banda de IR a 2034  $\text{cm}^{-1}$  aumentando simultáneamente las bandas asociadas a especies carbonatos. En base a estos resultados podemos concluir que la formación de vacantes de oxígenos de red esta favorecido en la interfase metal-soporte.

Así mismo la formación de especies carbonato, esta asociado a la capacidad donante de oxígeno del propio soporte. No obstante, no podemos descartar cierta contribución debida a la desproporción del CO sobre centros activos del níquel.



**Figura 4.8.12.-** Espectro FTIR de CO adsorbido a temperatura ambiente sobre las distintas muestras de níquel.

Comparando la formación de carbonatos con los datos de actividad catalítica se observa que existe una correlación lineal entre ambos procesos, lo cual estaría de acuerdo con una alta movilidad de los oxígenos de red y por tanto una mayor activación del H<sub>2</sub>O sobre el soporte durante la reacción de reformado.

Por ultimo, se ha realizado un estudio FTIR in situ correspondiente a la muestra NiMgAlCe (previamente reducida en H<sub>2</sub>) sobre la cual se realiza la adsorción de hidrocarburo (mezcla C<sub>6</sub>-C<sub>7</sub>, H<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O en relaciones molares 1:2:10, a 550°C, 0.5h). Durante la reacción se observa la formación de coque (Banda de IR a 1600 cm<sup>-1</sup>) y CO adsorbido sobre diferentes centros níquel. Comparando los espectros de FTIR de CO adsorbido sobre la muestra fresca y tras reacción llegamos a la conclusión de que durante la reacción las aristas y los centros situados en la interfase, están cubiertos por los reactantes y productos de reacción, corroborando la reactividad de los centros metálicos localizados sobre las aristas y en la interfase. Esto es indicativo de la implicación de estos centros en el mecanismo de la reacción, lo cual concuerda con la conclusión de Rostrup-Nielsen (2002).

### **4.8.3.- Implicación de las características estructurales del catalizador en el mecanismo del proceso**

Como hemos visto la actividad catalítica de un catalizador basado en níquel en el proceso de reformado de hidrocarburos con vapor de agua, depende de las características de la fase metálica y también de las propiedades del soporte sobre el que se halla disperso el metal, es decir, del entorno de los centros metálicos de níquel.

En este apartado vamos a tratar de correlacionar la influencia de la función metálica y del soporte del catalizador en el proceso de reformado de hidrocarburos con vapor, es decir, la implicación de las características estructurales del material en el mecanismo de la reacción.

Entre la fase metálica y el soporte existe una interacción más o menos fuerte, dependiendo de la naturaleza de ambas fases. Las características estructurales y propiedades fisico-químicas del catalizador las podemos clasificar según estén relacionadas con la fase metálica, con el soporte, o con la interfase metal-soporte. Las características relacionadas con el soporte son: composición del mismo, área específica, capacidad para adsorber, disociar el agua, y facilitar la movilidad de las especies oxígeno, estas últimas relacionadas con la basicidad y sus propiedades redox. Mientras que las propiedades relacionadas con la función metálica son: dispersión, morfología y tamaño de las partículas metálicas, proporción de los distintos planos metálicos expuestos y área activa de metal. Por último la interfase metal-soporte que presenta el catalizador depende de la interacción metal-soporte, y las características que describen esta interfase son la reducibilidad del metal y el perímetro de la interfase metal-soporte.

Entre la fase metálica y el soporte existe una interacción más o menos fuerte, dependiendo de la naturaleza de ambas fases. Las características estructurales y propiedades fisico-químicas del catalizador las podemos clasificar según estén relacionadas con la fase metálica, con el soporte, o con la interfase metal-soporte.

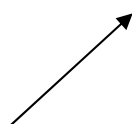
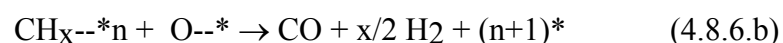
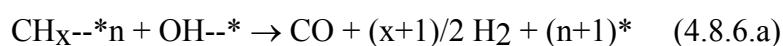
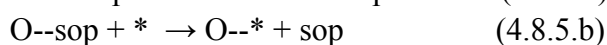
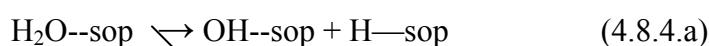
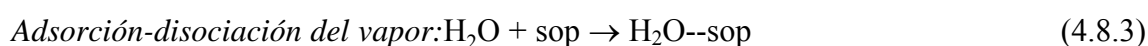
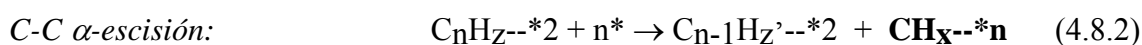
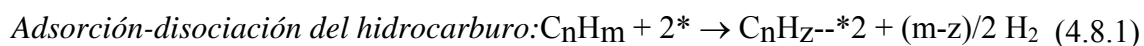
- Las características relacionadas con el soporte son: composición del mismo, área específica, capacidad para adsorber, disociar el agua, y facilitar la movilidad de

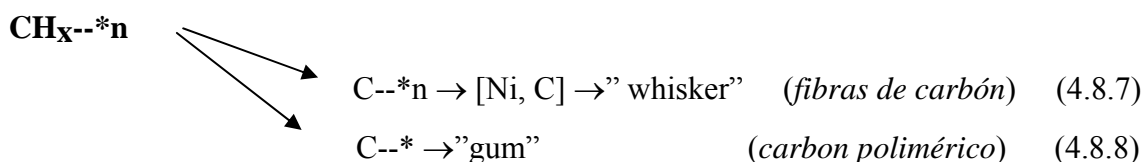
las especies oxígeno, estas últimas relacionadas con la basicidad y sus propiedades redox.

- Propiedades relacionadas con la función metálica son: dispersión, morfología y tamaño de las partículas metálicas, proporción de los distintos planos metálicos expuestos y área activa de metal.
- La interfase metal-soporte que presenta el catalizador depende de la interacción metal-soporte, y las características que describen esta interfase son la reducibilidad del metal y el perímetro de la interfase metal-soporte.

Estas características estructurales del material y sus propiedades físico-químicas influyen en el mecanismo de la reacción de reformado, pueden modificar la fuerza de interacción entre los reactantes, productos e intermedios de reacción con la superficie catalítica, influyendo sobre la actividad del catalizador y sobre la estabilidad del mismo en condiciones de reacción.

Como ya se comentó en la introducción, el mecanismo de la reacción de reformado de hidrocarburos con vapor de agua implica que las moléculas reactantes son adsorbidas sobre la superficie del catalizador donde el níquel ataca selectivamente el carbono terminal de la cadena mediante sucesivas escisiones en posición  $\alpha$ . Las especies  $C_1$  resultantes de este ataque pueden reaccionar con las especies oxígeno procedentes de la adsorción-disociación de agua, o bien permanecer adsorbidas sobre el centro activo donde se irán transformando según una de las posibles vías de formación de coque (deposición de carbono). Esta secuencia la podemos esquematizar:





\*: representa centros activos

\* 2: representa centros activos que actúan en el mismo tiempo

sop: indica centros de adsorción sobre la superficie del soporte

El agua se adsorbe preferentemente sobre el soporte en los catalizadores y después se transfiere hacia la superficie de níquel (*“spill over”*), el soporte se debe formular para aumentar la adsorción-disociación del vapor y para permitir la movilidad de las especies oxígeno adsorbidas sobre su superficie. Las moléculas de hidrocarburo se adsorben preferentemente sobre la superficie del metal (níquel metálico), y la reacción de reformado con vapor ocurre en la interfase metal-soporte. La etapa limitante de la velocidad de reacción en el proceso de reformado de hidrocarburos con vapor de agua, es la reacción entre las especies adsorbidas procedentes de la disociación de los reactantes.

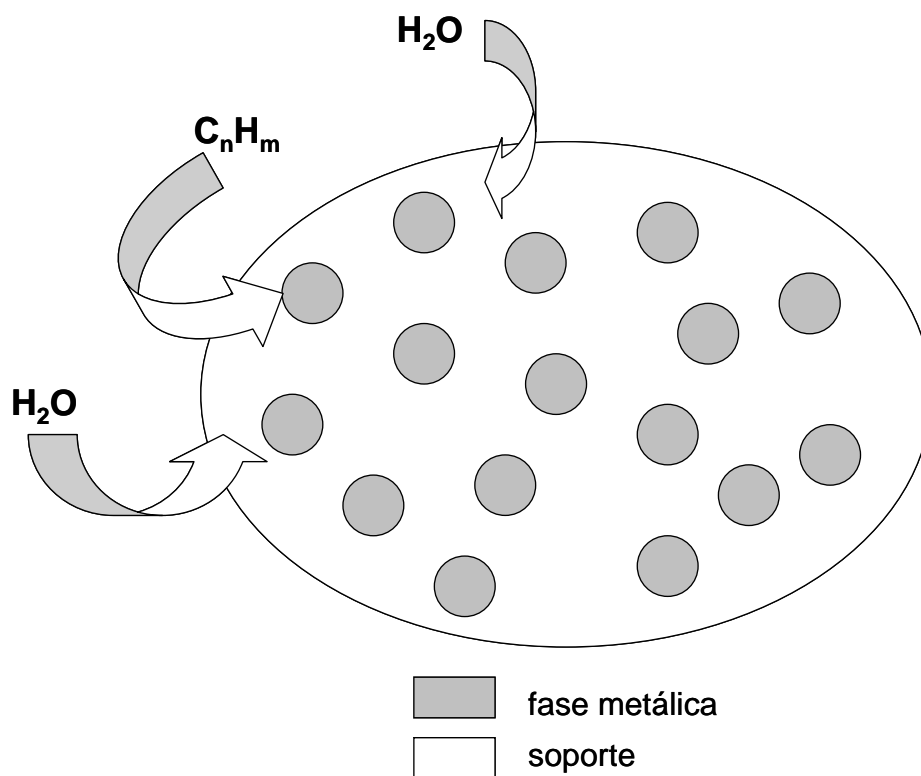
Por tanto, las características estructurales del catalizador que más influyen sobre el mecanismo de reacción son: el área metálica, el tamaño de partícula del metal, la longitud de la interfase metal-soporte, el área del soporte y su capacidad de adsorber, disociar el agua, y facilitar la movilidad de las especies oxígeno.

El diseño de un material que presente actividad catalítica elevada y una gran resistencia a la formación de carbono en el proceso estudiado, implica la obtención de un catalizador que presente la adecuada combinación de las propiedades texturales indicadas, tal que la recombinación de las especies  $\text{C}_1$  (procedentes de la adsorción-disociación del hidrocarburo) con las especies oxígeno (procedentes de la disociación del agua) tenga lugar a la misma velocidad a la que se forman a partir de la escisión de los enlaces C-C, y así evitar que permanezcan adsorbidas el tiempo suficiente para formar coque.

Si la fase metálica adsorbe el hidrocarburo fuertemente, formando rápidamente especies  $C_1$ , pero a la interfase no llegan las especies oxígeno necesarias para la gasificación, las especies  $C_1$  evolucionarían hacia la formación de coque.

Sí el soporte de la fase activa favorece la transferencia de las especies procedentes de la disociación del agua, hacia los centros metálicos y la concentración de especies OH alrededor del níquel es elevada, pero por otro lado la concentración de especies  $C_1$  está limitada frente a la de OH's, se puede producir la oxidación del níquel, que es otro mecanismo de desactivación que tiene lugar durante el proceso de reformado de hidrocarburos.

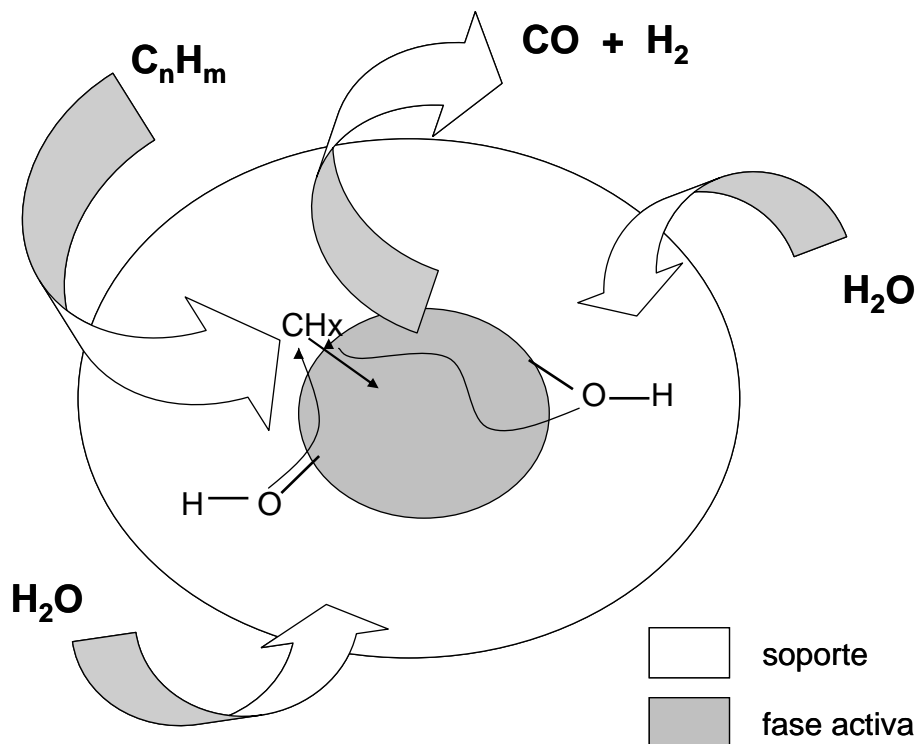
En las siguientes figuras se muestra de forma esquemática el mecanismo de la reacción de reformado de hidrocarburos con vapor de agua.



**Figura 4.8.13.-** Adsorción de las moléculas reactantes sobre la superficie del catalizador.

La figura 4.8.13 representa la adsorción del hidrocarburo sobre las partículas metálicas y la adsorción del vapor de agua sobre el soporte de la reacción.

En la figura 4.8.14 se muestra la reacción superficial entre las especies de hidrocarburo disociadas y las especies que proceden de la disociación del agua.



**Figura 4.8.14.-** reacción entre las especies adsorbidas y disociadas.

### *Fase metálica*

El tamaño de partícula: partículas de níquel pequeñas requieren menor concentración de especies OH a su alrededor para que tenga lugar el proceso, esto implica que pueden trabajar con relaciones agua/carbono menores sin problemas de coque. Por otro lado, un exceso de vapor de agua implicaría un exceso de especies OH alrededor de las partículas metálicas y esto daría lugar a la oxidación del níquel metálico.

Un grado de interacción níquel-soporte elevado daría lugar al desarrollo de una mayor interfase metal-soporte, y por tanto, más número de centros activos donde tiene lugar la reacción. Por otro lado, una mayor interacción metal-soporte implica la necesidad de elevadas temperatura de activación del material con hidrógeno.

### *Soporte*

Un soporte con una elevada capacidad para adsorber agua, como son los soportes basados en magnesia y los que contienen litio, favorecen la velocidad de reacción y a su vez aumenta la resistencia del material a la deposición de carbono.

Un soporte formulado para favorecer la movilidad de las especies oxígeno procedentes de la disociación del agua, como son los soportes sobre los que se ha adicionado cerio, aumentan la velocidad de reacción y también la resistencia a la formación de coque.



## 4.9.- Influencia de la alimentación

Con el fin de estudiar la producción de hidrógeno obtenida con distintos hidrocarburos, y la posibilidad de usar el mismo catalizador con distintas cargas, lo cual puede ser una ventaja a la hora de diseñar procesadores de combustible flexibles en cuanto al tipo de carga tratada (*"multifuel processor"*), se han realizado ensayos con distintos tipos de hidrocarburos.

Se ha estudiado el reformado con vapor de agua de una corriente de gas natural, de nafta o de diesel. Como compuesto representativo del gas natural se ha elegido el metano ( $\text{CH}_4$ ). Como fracción representativa de la nafta se ha elegido una mezcla de heptano y hexano (70 % n-heptano, 30 % n-hexano, porcentaje en peso) de fórmula molecular media  $\text{C}_{6.7}\text{H}_{15.3}$ . Como fracción representativa del diesel se ha elegido una mezcla de butil-benceno, 1-octeno y dodecano-tetradecano-hexadecano representando las fracciones aromática, olefínica y parfínica presentes en el diesel (12 % butilbenceno, 5 % 1-octeno, 83 % (dodecano + tetradecano + hexadecano), porcentaje en peso); la fórmula molecular media de esta mezcla es  $\text{C}_{14}\text{H}_{29}$ .

Las cargas indicadas anteriormente entran en el grupo de combustibles fósiles, por ello, también se ha elegido un aceite de girasol representando una materia prima renovable. El aceite de girasol (marca Carrefour) escogido para estos ensayos se ha caracterizado mediante análisis elemental para determinar su composición, de forma que le corresponde la siguiente fórmula molecular:  $\text{C}_{57}\text{H}_{99}\text{O}_6$ .

Los catalizadores para el estudio del proceso de reformado con vapor de las cargas indicadas, se han elegido en base a la resistencia a la formación de carbono. Así, se han escogido materiales obtenidos a partir de la descomposición térmica de un HDL con bajo contenido en níquel, para que sea más resistente a la formación de coque (ver discusión de resultados del apartado 4.4), puesto que las cargas más pesadas que la nafta presentan mayor tendencia a la deposición de coque. Concretamente, los catalizadores elegidos son 5-HT (estudiado en el apartado 4.4.1) y NiMgAlCe (ó Al-Ce) (estudiado en el apartado 4.5.1.6), ambos con un 5% de níquel en peso.

### 4.9.1.- Actividad catalítica

Se ha estudiado la producción de hidrógeno mediante reformado de distintos hidrocarburos con vapor de agua, en función de la temperatura de reacción según el ensayo a temperatura programada descrito en el apartado 3.6.5.2.

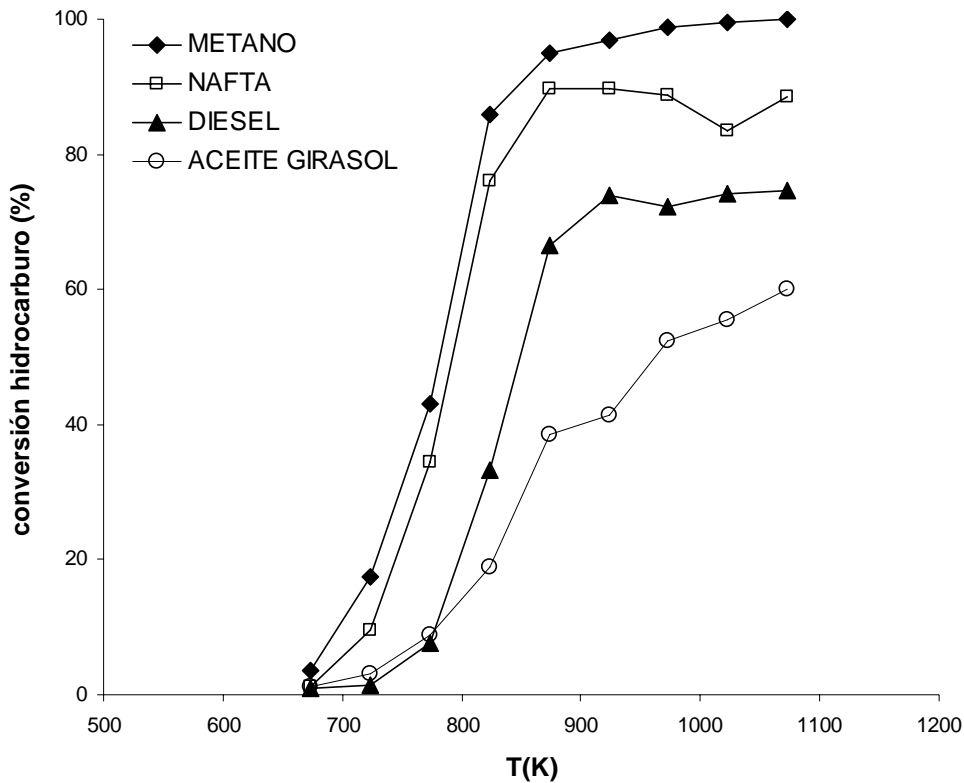
#### *Catalizador 5-HT*

En los ensayos realizados con las distintas cargas, se ha mantenido constante la masa de catalizador (0.5g), la velocidad espacial total del gas ( $225160 \text{ h}^{-1}$ ), la relación agua/carbono (3 mol  $\text{H}_2\text{O}$ /mol C) y el número de moles de carbono en la mezcla reactante, siendo el flujo molar de metano 6.7 veces mayor que el de nafta, el de diesel 6.7/14 veces el de nafta, y el de aceite de girasol es 6.7/57 veces el de la nafta. De este modo, las presiones parciales de cada uno de los hidrocarburos son diferentes, y también el tiempo de contacto con respecto a la masa de catalizador, en la tabla 4.9.1 podemos ver los valores de estas variables.

**Tabla 4.9.1.-** Presión parcial de los distintos hidrocarburos estudiados, y tiempos de contacto.

hidrocarburo	$P_{\text{hidrocarburo}}$ (kPa)	W/F (g h/mol hidrocarburo)
metano	12,46	1,7
nafta	1,86	5,8
diesel	0,89	11,9
aceite de girasol	0,22	47,0

En la figura 4.9.1 podemos ver la actividad del catalizador 5-HT en función de la temperatura de reacción para los distintos hidrocarburos estudiados. En esta figura podemos observar que el metano es el único hidrocarburo que alcanza conversión total en las condiciones en las que se han realizado estos ensayos. Probablemente esto es debido al hecho de que la presión parcial es mucho mayor para el metano que para el resto de hidrocarburos, siendo mayor la velocidad de reacción. Por otro lado el aceite de girasol no alcanza conversión total, a pesar de que el tiempo de contacto es mayor para este hidrocarburo.



**Figura 4.9.1.-** Conversión de hidrocarburo en función de la temperatura de reacción.

Condiciones de operación:  $P = 1 \text{ atm}$ ,  $T = 673\text{-}1073 \text{ K}$ ,  $S/C = 3 \text{ mol H}_2\text{O/ mol C}$ ,  $W = 0.5 \text{ g}$  de catalizador 5-HT,  $G_{\text{total}}\text{HSV} = 225160 \text{ h}^{-1}$ .

En las figuras 4.7.2-4.7.5 podemos ver la distribución de los productos de reacción en función de la temperatura, obtenida durante el reformado con vapor de agua de las diferentes fracciones estudiadas. Aunque no podemos comparar la distribución de los productos a distinto grado de conversión del hidrocarburo, se puede apreciar en estas figuras que la corriente de salida del reactor contiene aproximadamente un 70% de hidrógeno en volumen, independientemente del hidrocarburo tratado.

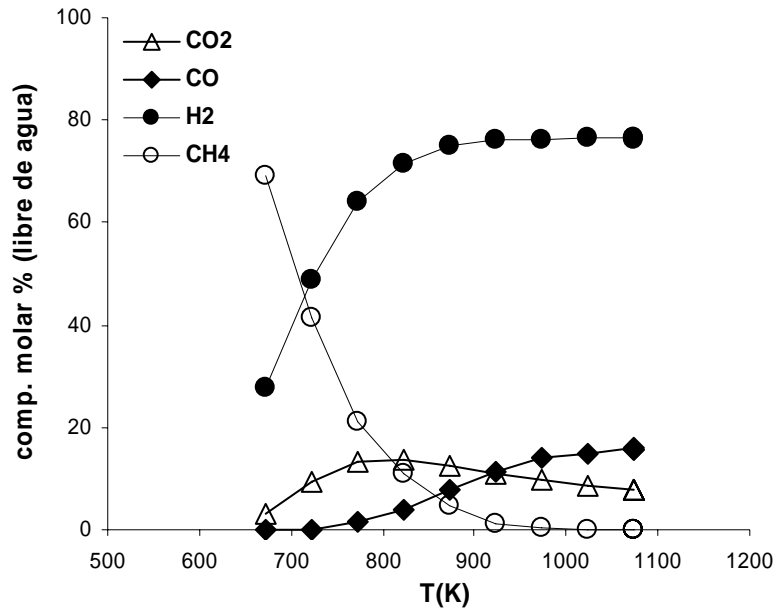


Figura 4.9.2.- Distribución de productos obtenida en el reformado con vapor de GAS NATURAL.

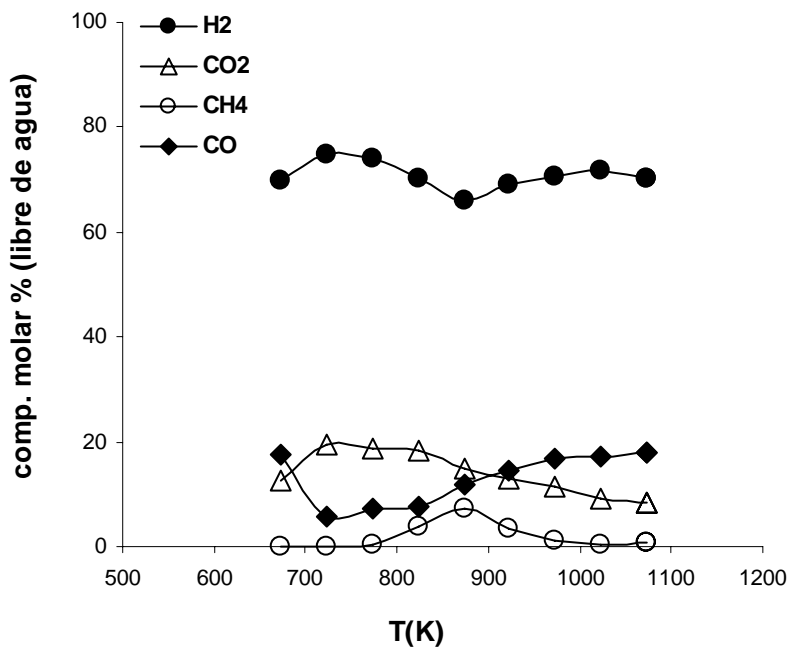


Figura 4.9.3.- Distribución de productos obtenida en el reformado con vapor de NAFTA.

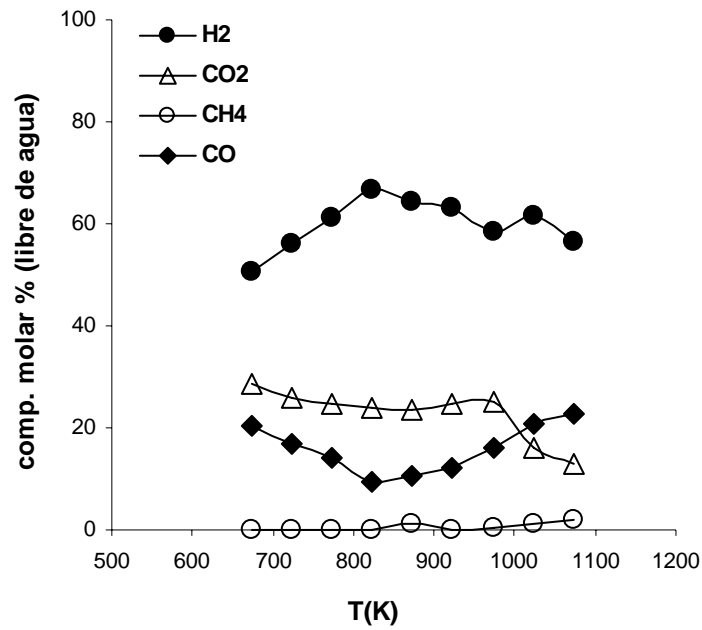


Figura 4.9.4.- Distribución de productos obtenida en el reformado con vapor de DIESEL.

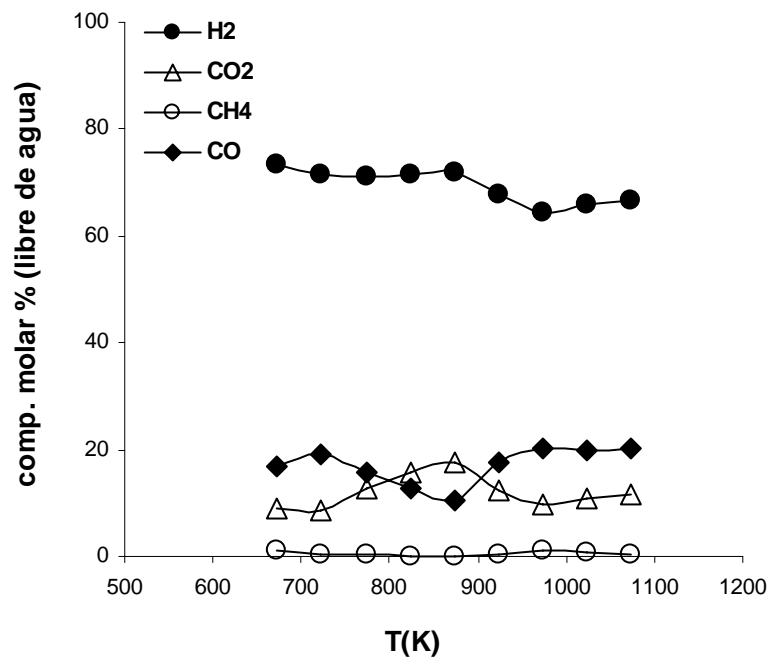


Figura 4.9.5.- Distribución de productos obtenida en el reformado con vapor de ACEITE DE GIRASOL.

Resultaría más interesante realizar los ensayos a igual presión parcial de reactante (con lo cual modificaríamos la relación agua/carbono); o también, a igual tiempo de contacto catalizador/reactante (modificando, en este caso, la velocidad

espacial). Sin embargo, por limitaciones del sistema experimental no se han podido realizar los ensayos en estas condiciones.

Para salvar estos inconvenientes, y puesto que el objetivo es obtener conversión total de los distintos hidrocarburos, se ha estudiado la actividad que presenta el material NiMgAlCe (en el cual la actividad intrínseca del níquel es mayor, apartado 4.5.1.6) en el proceso de reformado con las cargas nafta, diesel y aceite de girasol, usando el doble de masa de catalizador.

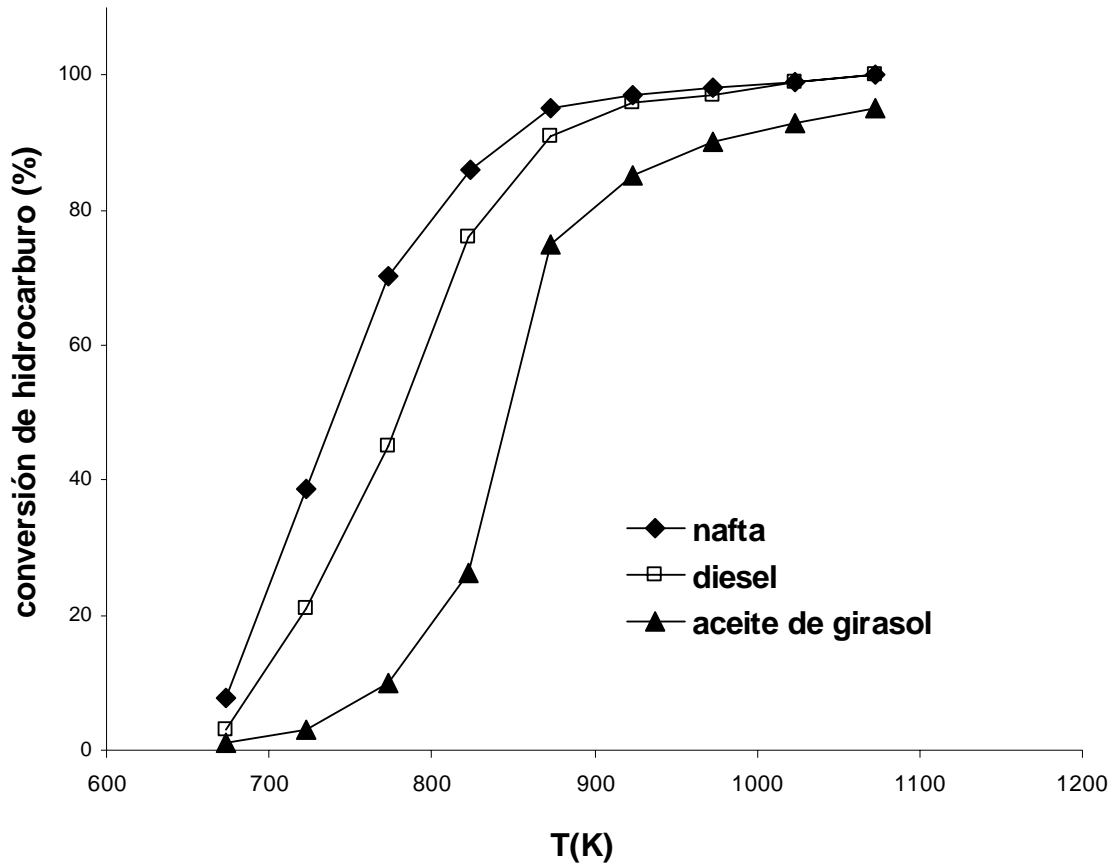
### *Catalizador NiMgAlCe*

En los ensayos realizados con este catalizador se ha mantenido constante la masa de catalizador (1g) y la relación agua/carbono (3 mol H<sub>2</sub>O/mol C). Por otro lado, y con objeto de aumentar en lo posible la presión parcial de cada uno de los hidrocarburos estudiados, se ha tomado como flujo volumétrico de hidrocarburo el valor máximo que nos da el caudalímetro del cual está provisto el sistema experimental. Trabajando de este modo, varían las presiones parciales de los hidrocarburos, el tiempo de contacto del hidrocarburo con respecto a la masa de catalizador y la velocidad espacial, en la tabla 4.9.2 podemos ver los valores de estas variables.

**Tabla 4.9.2.-** Presión parcial de los distintos hidrocarburos estudiados, tiempos de contacto, y velocidades espaciales.

hidrocarburo	P <sub>hidrocarburo</sub> (kPa)	W/F (g h/mol hidrocarburo )	GHSV (h <sup>-1</sup> )
nafta	4	5,3	114700
diesel	2	9,5	128779
aceite de girasol	0,5	40,4	120950

En la figura 4.9.6 se muestra la actividad del catalizador NiMgAlCe en función de la temperatura de reacción para los distintos hidrocarburos estudiados. En ella podemos ver como en estas condiciones los tres hidrocarburos alcanzan conversión total. Al igual que en el caso anterior para el metano (figura 4.9.1), en este caso es la nafta la que alcanza conversión total a una temperatura menor, puesto que es el hidrocarburo con el cual se consigue una mayor presión parcial.



**Figura 4.9.6.-** Conversión de hidrocarburo en función de la temperatura de reacción.

Condiciones de operación:  $P = 1 \text{ atm}$ ,  $T = 673\text{-}1073 \text{ K}$ ,  $S/C = 3 \text{ mol H}_2\text{O/ mol C}$ ,  $W = 1 \text{ g}$  de catalizador NiMgAlCe.

En las figuras 4.9.7-4.9.9 podemos ver la distribución de los productos de reacción en función de la temperatura, obtenida durante el reformado con vapor de agua de las diferentes fracciones estudiadas. También en este caso se puede apreciar en estas figuras, que para conversiones elevadas la corriente de salida del reactor contiene aproximadamente un 70% de hidrógeno en volumen, independientemente del hidrocarburo tratado.

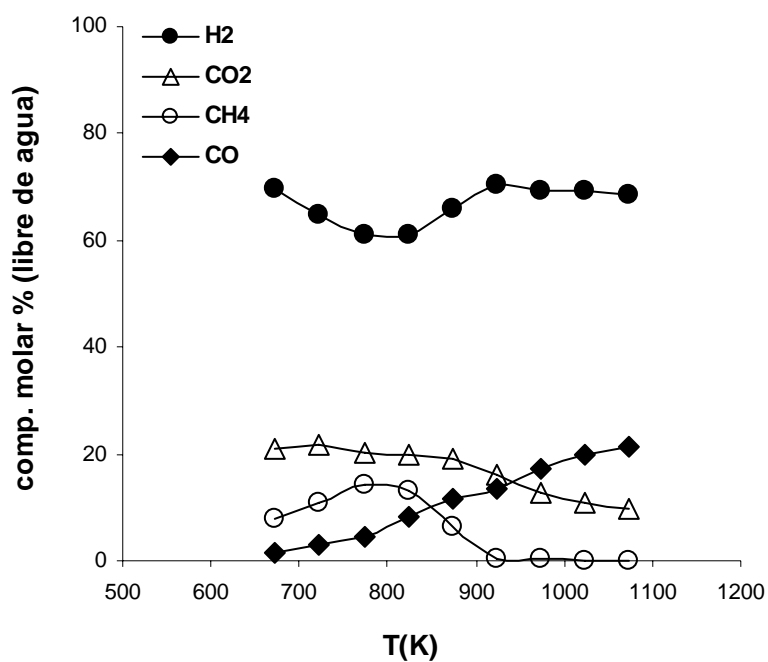


Figura 4.9.7.- Distribución de productos obtenida en el reformado con vapor de NAFTA.

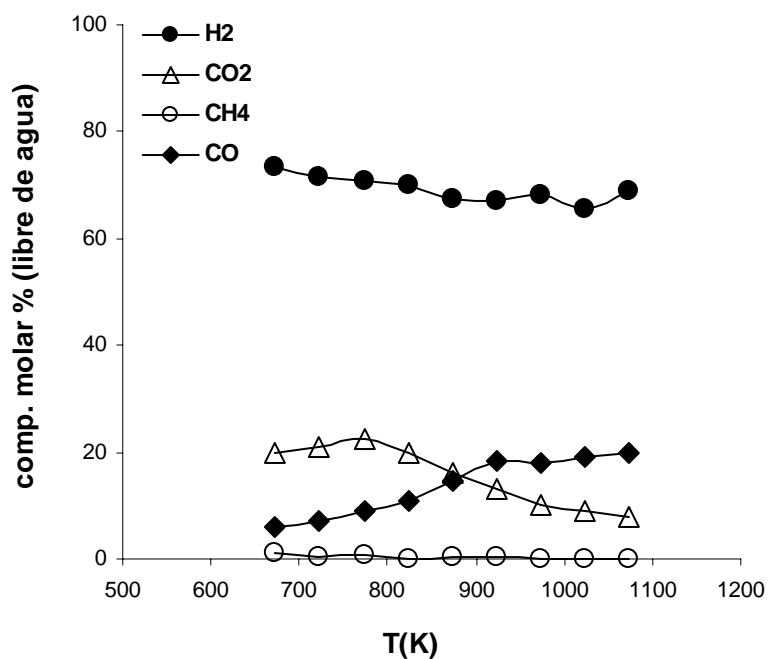
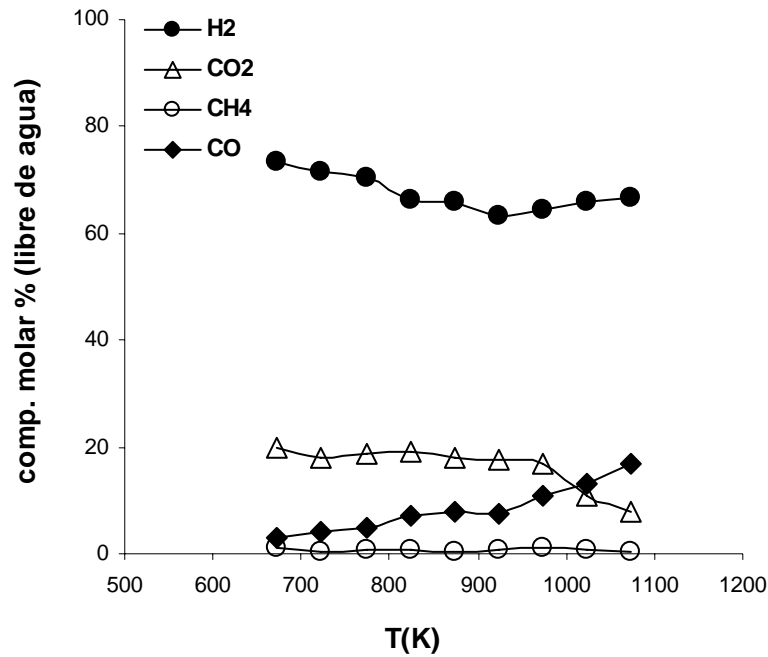


Figura 4.9.8.- Distribución de productos obtenida en el reformado con vapor de DIESEL.





**Figura 4.9.9.-** Distribución de productos obtenida en el reformado con vapor de ACEITE DE GIRASOL.

#### 4.9.2.- Cálculo de la eficacia termodinámica

Tal y como se había indicado en el apartado 4.2.5 la eficacia termodinámica del proceso de reformado se correlaciona con las propiedades del combustible empleado ( $C_nH_mO_p$ ), depende de los valores de n, m y de su calor de formación.

En un procesador de combustible en el cual se transforma una corriente de combustible en hidrógeno, podemos definir la eficacia termodinámica del proceso como:

$$\eta (\%) = \text{Eficacia } (\%) = (\text{LHV ó poder calorífico del hidrógeno producido} / \text{LHV ó poder calorífico del combustible utilizado}) \times 100$$

En el apartado 4.2.5.1 se desarrolló el cálculo de la eficacia, de forma que podemos calcularla según:

$LHV_{H_2} = LHV$  del hidrógeno producido = (mol  $H_2$ / mol  $C_nH_m$ )  $\times$  (J/ mol  $H_2$ ) = J/ mol  $C_nH_m$

$LHV_{C_nH_m} = LHV$  del combustible utilizado = energía producida en el proceso de combustión del combustible consumido = J/ mol  $C_nH_m$

En la tabla 4.9.3 se reúnen las propiedades físicas de los hidrocarburos estudiados. A partir de estos valores, y teniendo en cuenta el rendimiento a hidrógeno obtenido con cada uno de los hidrocarburos cuando la conversión de cada uno de ellos alcanza el 100%, se puede calcular la eficacia termodinámica del proceso de reformado. En la tabla 4.9.4 podemos ver la eficacia obtenida para cada uno de los hidrocarburos estudiados.

**Tabla 4.9.3.-** Propiedades físicas de los hidrocarburos estudiados.

hidrocarburo	fórmula molecular	peso molecular (mol/g)	densidad (g/cm <sup>3</sup> )	poder calorífico	
				kJ/kg	J/mol
metano	CH <sub>4</sub>	16	-	39900	638400
nafta	C <sub>6,7</sub> H <sub>15,3</sub>	95	0,6780	42100	4001605
diesel	C <sub>14</sub> H <sub>28</sub>	196	0,7800	40500	7938000
aceite girasol	C <sub>57</sub> H <sub>99</sub> O <sub>6</sub>	879	0,8600	34000	29886000

**Tabla 4.9.4.-** Eficacia termodinámica del proceso de reformado con vapor de distintos hidrocarburos.

hidrocarburo	producción de hidrógeno			eficacia $\eta$ (%)
	prod. máxima teórica $2n+m/2$	prod. real con respecto a la máxima teórica (%)	prod. por mol de hidroc. moles $H_2$ /mol $C_nH_m$	
CH <sub>4</sub>	4,0	76	3,0	96,0
C <sub>6,7</sub> H <sub>15,3</sub>	21,1	76	16,0	80,6
C <sub>14</sub> H <sub>28</sub>	42,0	76	31,9	81,0
C <sub>57</sub> H <sub>99</sub> O <sub>6</sub>	163,5	76	124,3	83,8

Como se observa en la tabla 4.9.4 la eficacia termodinámica del proceso de reformado es mayor cuando se utiliza gas natural como combustible primario. Por otro lado, cuando se usan combustibles líquidos se observa que aumenta la eficacia termodinámica de la nafta al aceite de girasol, debido a la mayor producción de hidrógeno obtenida con el aceite de girasol con respecto a su menor poder calorífico, es con este hidrocarburo con el cual se obtiene una mayor eficacia en el proceso de

reformado. También se ha descrito en la literatura [ref] que para una relación H/C determinada, los combustibles oxigenados se pueden someter al proceso de reformado con una mayor eficacia.

### 4.9.3.- Discusión de los resultados

En este apartado hemos visto la posibilidad de utilizar materiales obtenidos a partir de la descomposición térmica de HDL para la reacción de reformado con vapor de hidrocarburos distintos, como son gas natural, nafta, diesel y aceite de girasol. El catalizador con cerio permite obtener conversión total de los hidrocarburos más pesados.

Se alcanza una mayor eficacia termodinámica utilizando gas natural en el proceso de reformado de hidrocarburos con vapor de agua, puesto que en este hidrocarburo la relación H/C es mayor. Pero también hay que indicar que la densidad de energía ( $\text{J}/\text{cm}^3$ ) es mayor en los hidrocarburos líquidos, y por eso son interesantes a la hora de diseñar procesadores de combustible para unidades más compactas.

Comparando entre los hidrocarburos líquidos estudiados en este apartado, es el aceite de girasol el que presenta la mayor producción de hidrógeno. Ello, sumado a su menor poder calorífico, con respecto a la nafta o al diesel, hace que sea con este hidrocarburo con el cual se obtiene una mayor eficacia en el proceso de reformado. Sin embargo, también es importante decir, que se trata de un valor de la eficacia al cual no se le ha descontado la energía consumida en la producción del hidrógeno (energía necesaria para evaporar el agua y el combustible, más la energía necesaria para la reacción endotérmica de reformado).

# Capítulo 5

## CONCLUSIONES

## 5.- CONCLUSIONES

### 5.1.- Influencia de las condiciones de operación

A tiempos de contacto cortos la conversión del hidrocarburo no es total y los gases formados en la reacción no alcanzan el equilibrio termodinámico de la reacción de Water Gas Shift. Para conversiones por encima del 80% el tiempo de contacto es suficiente para que los gases formados en la reacción alcancen el equilibrio termodinámico.

El rendimiento a hidrógeno aumenta a medida que aumenta la temperatura y la relación agua/carbono y disminuye la presión, ya que el equilibrio se desplaza hacia concentraciones de hidrógeno mayores a medida que aumenta la temperatura, disminuye la presión y aumenta la relación agua/carbono. Pero hay que indicar que trabajar con una relación agua/carbono elevada daría lugar a un producto en el que el hidrógeno estaría más diluido por el exceso de agua. Por tanto, las condiciones de operación dependerán de la aplicación final del hidrógeno.

### 5.2.- Estudio del comportamiento catalítico de distintos materiales

Los materiales obtenidos por descomposición térmica de HDL presentan mayor actividad catalítica en el proceso estudiado, en las condiciones de operación a las que normalmente se lleva a cabo este proceso, que otros materiales estudiados como han sido un catalizador comercial de Haldor Topsoe, catalizadores del tipo metal soportado obtenidos por la impregnación de níquel sobre óxidos convencionales, materiales de naturaleza zeolítica, mesoporosos y óxidos preparados mediante métodos tomados de la bibliografía para el desarrollo de área superficial elevada. Este hecho está asociado a que los materiales obtenidos por descomposición térmica de HDL, óxidos mixtos, están caracterizados por una fuerte interacción metal-soporte lo que da lugar, después del correspondiente tratamiento de activación, a la presencia de cristales metálicos de

tamaño muy pequeño altamente dispersos en el seno de una matriz de elevada área específica.

### **5.3.- Influencia de las variables de síntesis en la preparación de materiales obtenidos por descomposición térmica de HDL de composición NiMgAl**

En los catalizadores a usar en la reacción de reformado de hidrocarburos con vapor de agua, interesa que exista una fuerte interacción del níquel con el soporte, así, después de la etapa de reducción, se obtiene un material en el que el níquel está más disperso y presenta un tamaño de partícula menor. Esta propiedad es beneficiosa para obtener un material con elevada resistencia a la formación de carbono, que es el principal inconveniente del proceso estudiado.

Los parámetros de síntesis tienen una influencia importante en la interacción metal-soporte, cuando se consigue una fuerte interacción metal-soporte más favorable es la estructura del catalizador para obtener partículas altamente dispersas de níquel.

La carga de níquel, la composición del material precursor, las temperaturas de calcinación y reducción, y el método de incorporación de la especie activa, se deben optimizar para conseguir un material que presente elevada actividad catalítica y elevada resistencia a la formación de carbono. La situación ideal sería combinar todas estas variables para obtener un material que presente la adecuada combinación de propiedades texturales (dispersión, forma y tamaño de las partículas metálicas, área superficial y proporción de los distintos planos metálicos superficiales) para que la recombinación de las especies  $C_1$  (procedentes de la adsorción-disociación del hidrocarburo) con las especies oxígeno (procedentes de la disociación del agua) tenga lugar a la misma velocidad a la que se forman a partir de la escisión de los enlaces C-C, y así evitar que permanezcan adsorbidas el tiempo suficiente para formar coque.

A partir de los resultados experimentales de este trabajo para la reacción de reformado de hidrocarburos con vapor ( $P_{atm}$ ,  $600^\circ C$  y  $S/C=3$ ) llegamos a la conclusión de que para usar un material basado en óxidos mixtos conviene prepararlo a partir de la descomposición térmica de hidrotalcitas con un contenido en níquel no superior al 20%, con una relación  $Al/(Al+Mg)$  entre el 20-30% (mayor contenido en magnesio, no

calcinar los materiales precursores del óxido mixto a más de 650°C, y no reducir la muestra oxidada a más de 700°C, para conseguir un grado de interacción metal-soporte adecuado y una combinación adecuada de las propiedades texturales que permita obtener suficiente actividad y resistencia a la formación de carbono.

### ***Composición***

El aumento del contenido de níquel produce un aumento en el área activa de níquel, pero también un aumento del tamaño de las partículas de níquel, ofreciendo, por un lado, un aumento en la actividad catalítica del material pero también una disminución en resistencia a la formación de carbono.

El soporte y sus características parecen desempeñar un papel importante en el funcionamiento de los catalizadores derivados de hidrotalcitas. Aumentando el contenido de magnesio obtenemos un grado de interacción metal-soporte más fuerte, y aumentando el contenido de aluminio obtenemos mayor área superficial específica. Por lo tanto, hay una relación aluminio/magnesio óptima.

El rendimiento del catalizador se relaciona fuertemente con el tamaño de partícula de níquel y con el soporte y sus características.

### ***Tratamientos térmicos***

Un aumento en la temperatura de calcinación produce una disminución en el área activa de níquel y un aumento en el tamaño de partícula de níquel, ofreciendo una disminución en la actividad catalítica y en la resistencia a la formación de carbono. La temperatura de calcinación debe ser suficientemente grande para desarrollar mesoporosidad en el material y por tanto área superficial, y también obtener un adecuado grado de interacción metal-soporte, pero no demasiado elevada para evitar el sinterizado del material.

Un aumento de la temperatura de reducción produce un aumento del área activa de níquel, pero también aumenta el tamaño de las partículas de níquel, ofreciendo un aumento en la actividad (hasta una temperatura de reducción determinada) pero una

disminución en la resistencia a la formación de carbono. La temperatura de reducción debe ser suficientemente grande obtener un mayor grado de reducción en este tipo de materiales en los cuales la interacción metal-soporte es elevada, y por tanto desarrollar mayor área activa, pero no demasiado elevada para evitar el sinterizado de las partículas metálicas de níquel.

#### ***Método de preparación***

La incorporación del níquel por el método de precipitación da lugar, finalmente después de la etapa de activación, a la formación de partículas más pequeñas y dispersas del níquel que la incorporación del metal por el método de impregnación.

### **5.3.- Influencia de la presencia de otros elementos**

#### ***Promotores introducidos por precipitación***

No se puede correlacionar el área activa del níquel con la actividad catalítica obtenida para los materiales estudiados.

Por lo tanto, entre los factores más importantes relacionados con la estructura del catalizador que más influyen sobre la actividad en el proceso de reformado con vapor, indicados en la introducción:

- área activa, es decir, área metálica
- tamaño de partícula del metal
- área del soporte y su capacidad de adsorber agua
- interfase metal-soporte

deberíamos incluir también la composición del catalizador y las modificaciones electrónicas del metal activo que se puedan producir al introducir otros elementos.

La presencia de otros elementos influye, como hemos visto sobre la superficie específica del níquel, pero además, también influye en la capacidad del soporte de



adsorber agua así como en facilitar la movilidad de las especies oxígeno sobre su superficie.

La presencia de metales nobles (Ru, Pd), mejora la resistencia a la formación de coque. La presencia de elementos muy básicos (Li) mejora notablemente la actividad intrínseca del níquel y su resistencia a la deposición de carbono.

La composición del material presenta una importante influencia sobre la actividad catalítica y la resistencia a la formación de carbono que presenta el material en el proceso de reformado de nafta con vapor de agua. La introducción de otros elementos distintos puede afectar a la configuración electrónica del níquel modificando también su reducibilidad, dando lugar a un comportamiento catalítico diferente.

Puesto que no se ha obtenido la mejora esperada en la actividad al introducir elementos promotores de la actividad del níquel convendría probar la introducción de estos elementos promotores en menor proporción con el fin de conseguir introducir estos elementos en la estructura del HDL para mejorar su dispersión, en definitiva no sustituir totalmente el Ni, Mg o el Al sino sólo parcialmente.

Puesto que como hemos visto en algunos casos, al sustituirlos totalmente, no se ha obtenido la estructura de HDL, y esta puede ser la causa de que se haya conseguido materiales con menor área superficial y, por tanto, en los que el níquel está menos disperso.

Al sustituir parcialmente los elementos Ni, Mg ó Al por otros elementos vemos que se obtiene un material con mejores propiedades que en la sustitución total de estos elementos.

La introducción de otros elementos puede afectar a la morfología de las partículas metálicas (dispersión, forma, tamaño y proporción de los distintos planos metálicos) de las especies activas, y también a su configuración electrónica modificando su reducibilidad e influyendo sobre la fuerza de enlace entre las especies adsorbidas (34). Esto produce cambios en la reactividad y da lugar a un comportamiento catalítico diferente.

Al sustituir parcialmente el níquel por Pd, Ru, Co, Cu ó Ce se obtienen materiales con un comportamiento catalítico similar a la muestra original pero en ningún caso mejor. En cuanto a la resistencia a la formación de carbono las muestras en las que se han introducido metales nobles (Pd, Ru) son las que presentan mayor resistencia.

Al sustituir parcialmente el magnesio de la muestra NiMgAl por Mn, Zn, Li, Co, Cu, Ca, las muestras Mg-Co y Mg-Li son las que muestran una actividad catalítica superior a la de la muestra NiMgAl, además de ser las más activas, son las que presentan un menor contenido en carbono después del ensayo de actividad catalítica.

Al sustituir parcialmente el aluminio de la muestra NiMgAl por Fe, Cr, Ti, La ó Ce, las muestras Al-Ce, Al-La y Al-Fe presentan mayor conversión de hidrocarburo que la muestra NiMgAl. Con respecto a la resistencia a la formación de carbono las muestras Al-Ce, Al-Cr, Al-La y Al-Fe presentan todas ellas menor contenido en carbón que la muestra NiMgAl.

### ***Promotores introducidos por impregnación***

La muestra impregnada con etanol la que presenta una conversión de hidrocarburo ligeramente superior, probablemente por la mayor área activa que esta muestra presenta en la cual los centros activos están más accesibles; aunque esto da lugar a la formación de partículas de níquel más grande las cuales presentan menor resistencia a la formación de carbono.

En cuanto a la resistencia a la formación de coque es la muestra original obtenida por precipitación la que ofrece una mayor resistencia.

Las especies introducidas por impregnación se asocian a las láminas exteriores del precursor (hidróxido doble laminar), quedan decorando la superficie externa y, por tanto, son más accesibles para el proceso de reformado catalítico; mientras que las que se introducen por precipitación en la primera etapa de síntesis del catalizador, se introducen en las láminas catiónicas que colapsan durante la etapa de calcinación, de forma que pueden quedar inaccesibles para el proceso catalítico.

### ***Promotores introducidos por rehidratación***

Al rehidratar el HDL, previamente calcinado, con una disolución que contiene otros aniones, vemos que el material recupera la estructura de HDL, pero con menos cristalinidad, esto conlleva la obtención de una estructura más amorfa que la original con carbonatos como aniones interlaminares, de forma que al calcinar obtenemos un material de menor área específica que, después del correspondiente tratamiento de activación, da lugar un material catalítico con el níquel mucho menos disperso y que presenta menor área activa. En definitiva no se obtiene un material con mejor actividad, ni con mayor resistencia a la formación de carbono.

### **5.4.- Efecto de otras variables de síntesis estudiadas con el objeto de aumentar el área específica y la accesibilidad de los centros activos (Naturaleza de los centros activos para el proceso de reformado catalítico de hidrocarburos con vapor de agua)**

#### ***Variables de síntesis***

Las distintas variables de síntesis estudiadas en este apartado (pH de la síntesis, velocidad de adición de las disoluciones, temperatura de envejecido del gel, concentración de iones en las disoluciones adicionadas, anión interlaminares) dan lugar a ligeros cambios en las propiedades estructurales del material lo que da lugar a un comportamiento catalítico diferente. En los casos en los que se ha obtenido un material con menor cristalinidad, como es el caso en el que se ha sintetizado el HDL con aniones diferentes al carbonato, después de calcinar se ha obtenido un material con un mayor tamaño de partícula y menor área específica, lo que posteriormente da como resultado una menor actividad catalítica.

En los casos en los que el material se ha sintetizado con una velocidad de adición mayor y/o se ha envejecido a temperaturas menores que el material estándar, se han obtenido materiales con área específica ligeramente superior y mejor comportamiento catalítico.

De este estudio podríamos llegar a la conclusión de que la actividad catalítica del material está relacionada con el área específica que éste presenta.

#### ***Método de preparación***

El método de preparación influye sobre las propiedades físico-químicas del material, en este apartado hemos visto como el método de preparación sol-gel presenta un comportamiento catalítico mejor, desde el punto de vista que la disminución de la conversión que tiene lugar a 1023 K no es evidente para este material, además de que presenta menor contenido en carbono después del ensayo de actividad catalítica, lo que indica que este material presenta mayor resistencia a la formación de carbono.

### ***Exfoliación de hidróxidos dobles laminares***

Hemos visto en este apartado que los HDL son materiales capaces de albergar aniones voluminosos en su estructura, pudiendo separar así las láminas. Pero después de calcinar este material se obtiene un óxido mixto de propiedades muy similares a la muestra original, en el caso en el que se ha reconstruido el HDL original previamente calcinado, y peores en el caso en el que el material se ha intentado coprecipitar directamente con el anión oleato entre sus láminas.

### **5.5.- Mecanismo, secuencia o esquema de reacción**

Del análisis de la distribución de productos de reacción obtenida al variar el tiempo de contacto obteniendo diferentes grados de conversión del hidrocarburo alimentado, se puede concluir que en roer lugar se produce CO e H<sub>2</sub>, siendo estos los productos primarios, y seguidamente se obtienen CO<sub>2</sub> y CH<sub>4</sub>, formándose éstos por las reacciones de WGS y metanación respectivamente.

### **5.6.- Estudio cinético**

El orden de reacción con respecto a la presión parcial de hidrocarburo es un valor relativamente bajo como consecuencia de una fuerte interacción (ref). El aumento de la actividad con el valor de agua/carbono puede ser debido a una mayor concentración de especies oxígeno procedentes de la disociación del agua, alrededor de las especies carbono adsorbidas (ref). Otros autores (Xu and Froment, ref) también han observado un aumento del orden de reacción con respecto a la presión parcial de los reactantes, en función de la temperatura de reacción.

El valor obtenido para la energía de activación del proceso es consistente con la tendencia obtenida para otros hidrocarburos estudiada por otros autores como Ma, Figueiredo, Tottrup and Rosptrup-Nielsen (ref). En la figura 11.8 se muestra la energía de activación en función del número de átomos de carbono presentes en el hidrocarburo obtenido por distintos autores para catalizadores de níquel.

### **5.7.- Implicaciones de las características estructurales del catalizador en el mecanismo de reacción para el proceso de reformado de hidrocarburos con vapor de agua (Naturaleza de los centros activos para el proceso de reformado catalítico de hidrocarburos con vapor de agua)**

Las características estructurales del material y sus propiedades físico-químicas influyen en el mecanismo de la reacción de reformado, pueden modificar la fuerza de interacción entre los reactantes, productos e intermedios de reacción con la superficie catalítica, influyendo sobre la distribución de productos y sobre la estabilidad del catalizador en condiciones de reacción, como hemos ido viendo en diferentes apartados del capítulo de resultados.

#### ***Fase metálica***

El tamaño de partícula: partículas de níquel pequeñas requieren menor concentración de especies OH a su alrededor para que tenga lugar el proceso, esto implica que pueden trabajar con relaciones agua/carbono menores sin problemas de coque. Por otro lado, un exceso de vapor de agua implicaría un exceso de especies OH alrededor de las partículas metálicas y esto daría lugar a la oxidación del níquel metálico.

Un grado de interacción níquel-soporte elevado daría lugar al desarrollo de una mayor interfase metal-soporte, y por tanto, más número de centros activos donde tiene lugar la reacción. Por otro lado, una mayor interacción metal-soporte implica la necesidad de elevadas temperatura de activación del material con hidrógeno.

#### ***Soporte***

Un soporte con una elevada capacidad para adsorber agua, como son los soportes basados en magnesia, favorecen la velocidad de reacción y a su vez aumenta la resistencia del material a la deposición de carbono.

Un soporte formulado para favorecer la movilidad de las especies de oxígeno procedentes de la disociación del agua, como son los soportes sobre los que se ha adicionado cerio, aumentan la velocidad de reacción y también la resistencia a la formación de coque.

### **5.8.- Estabilidad de los materiales**

La estructura del catalizador influye como hemos visto en apartados anteriores sobre la actividad catalítica que presenta el material pero además también es muy importante en la estabilidad de estas características catalíticas en condiciones de operación.

Hemos visto que las muestras en las cuales, después de la etapa de activación, se obtiene níquel metálico con un tamaño de partícula menor y se encuentra más disperso sobre el soporte, son más resistentes a la formación de coque y a la consecuente desactivación mediante este mecanismo. Las muestras con menor tamaño de partícula también presentan más resistencia frente al sinterizado. Por el contrario, estas muestras con menor tamaño de partícula metálica, presentan menor resistencia a la oxidación y en ausencia de hidrógeno en la mezcla reactante o con relaciones agua/carbono superiores a la estequiométrica muestran un mayor grado de desactivación.

Durante los ensayos de actividad catalítica se ha observado desactivación, la actividad disminuye con el tiempo de reacción. La desactivación, en igualdad de condiciones de operación, depende de la estructura del catalizador. La desactivación se produce cuando en la mezcla reactante no se introduce una proporción de hidrógeno y la conversión del hidrocarburo no es total no habiéndose producido el suficiente hidrógeno como para mantener el catalizador en su estado reducido (oxidación del níquel metálico), cuando la temperatura de reacción es elevada y la relación agua/carbono es baja (deposición de carbono y sinterizado), cuando la temperatura de reacción es elevada y la relación agua/carbono es elevada (oxidación y sinterizado).

Durante los ensayos de actividad catalítica se ha observado desactivación, la actividad disminuye con el tiempo de reacción, más rápidamente cuanto menor es el grado de conversión alcanzado.

En los diagramas de difracción de rayos X correspondientes a los catalizadores usados después del ensayo de actividad catalítica, y comparando estos diagramas con los correspondientes a las muestras después de la etapa de reducción se pueden comentar varias observaciones:

- las señales correspondientes al óxido de níquel han aumentado su intensidad, mientras que las señales correspondientes al níquel metálico han disminuido, esto es indicativo de que la fase activa ha sufrido oxidación durante el ensayo catalítico
- aparece una señal de difracción a  $2\theta = 25.6^\circ$  asociada a la disolución de carbono en los cristales de níquel (desactivación por formación de fibras de carbono)
- en algunos casos aparecen señales de difracción correspondientes a la fase espinela que se forma a temperaturas elevadas (desactivación por sinterizado del soporte)
- la anchura de la señal de difracción correspondiente a la fase metálica ha disminuido indicando que el tamaño de partícula ha aumentado (desactivación por sinterizado del níquel metálico)

Estas observaciones están asociadas con los distintos mecanismos de desactivación indicados entre paréntesis en cada caso, todos ellos actúan durante el proceso de reformado y son los responsables de la disminución de la actividad catalítica.

Los mecanismos de desactivación dependen de las condiciones de operación (presión, temperatura, relación agua/carbono, velocidad espacial), de las características del hidrocarburo a tratar (relación C/H, relación C/O, grado de insaturaciones y/o de aromaticidad) y por último de las características del catalizador. Como hemos visto, catalizadores con elevado contenido en níquel presentan un tamaño de partícula mayor y la deposición de carbono parece ser el mecanismo de desactivación más importante que tiene lugar, también son menos resistentes al sinterizado de las partículas de níquel. Por otro lado, los catalizadores con menor contenido en níquel y menor tamaño de partícula, son más resistentes a la formación de carbono y al sinterizado pero son menos resistentes a la oxidación.

### 5.9.- Eficacia termodinámica del proceso

La eficacia termodinámica obtenida en el proceso de reformado va a depender del proceso utilizado para obtener hidrógeno, la alimentación utilizada y las condiciones empleadas en el proceso. De forma que, a pesar de que el proceso de reformado con vapor es la tecnología que produce una mayor concentración de hidrógeno en el producto, los procesos de oxidación parcial y el reformado autotérmico son más atractivos para aplicaciones prácticas porque son capaces de obtener mayores eficacias que el proceso de reformado con vapor, puesto que la mayor eficacia en el proceso de reformado se obtiene cuando éste se lleva a cabo en condiciones de termoneutralidad. Por otro lado, en un sistema en el que el proceso de reformado está asociado al funcionamiento de una pila electroquímica, si la eficacia de las unidades de intercambio de calor fuese mejorada, el proceso de reformado con vapor sería el que obtendría una mayor eficacia.

Hay varios estudios en los que estudian las condiciones de operación termodinámicamente favorables para los distintos procesos. Por ejemplo, la eficacia del proceso disminuye al aumentar la cantidad de agua requerida para el proceso debido a la gran cantidad requerida en la etapa de vaporización.

La eficacia también depende del combustible primario utilizado para la obtención de hidrógeno,  $C_nH_mO_p$ , de forma que aumenta con la relación H/C, es decir m/n. Para una relación H/C determinada, los combustibles oxigenados se pueden someter al proceso de reformado con una mayor eficacia.

*Notas:*

*La formación de la estructura laminar correspondiente a un hidróxido doble laminar durante la síntesis de un material a utilizar como precursor en la síntesis de catalizadores a usar en el proceso de reformado catalítico de hidrocarburos con vapor de agua, es beneficiosa en el sentido en que los cationes que se introducen en las capas de naturaleza catiónica quedan distribuidos de una forma uniforme y alcanza un íntimo*



## **5.- CONCLUSIONES**

---

*grado de mezclado uniforme, lo que da lugar durante el tratamiento térmico a un óxido mixto mesoporoso de área superficial elevada.*

*Cuando estos materiales contienen cationes de metales de transición, después de la etapa de reducción dan lugar a un catalizador del tipo metal soportado que se caracteriza por poseer cristalitos metálicos altamente dispersados y estabilizados dentro de una matriz con gran área superficial.*

# Bibliografía

## REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- 1) A. Naidja et al. *Progress in Energy and Combustion Science* 29 (2003) 155-191
- 2) T. Rostrup-Nielsen, *Cat Today* 106 (2005) 293-296
- 3) E. Nakada, S. Nishikata, Y. Asada, J. Miyake, *Int. J. Hydrogen Energy* 24 (1999) 1053-1057
- 4) R. Maria Santilli, D.D. Shillady, *Int. J. Hydrogen Energy* 24 (1999) 943-956
- 5) J.M. Ogden, *Int. J. Hydrogen Energy* 24 (1999) 709-730
- 6) T. Nejat Veziroglu, *Int. J. Hydrogen Energy* 25 (2000) 1143-1150
- 7) R.L. Mills, *Int. J. Hydrogen Energy* 25 (2000) 1171-1183
- 8) V.A. Goltsov, T. Nejat Veziroglu, *Int. J. Hydrogen Energy* 26 (2001) 909-915
- 9) T. Hijikata, *Int. J. Hydrogen Energy* 27 (2002) 115-129
- 10) R.C. Dante, L.P. Guereca, L. Neri, J.L. Escamilla, L. Aquino, J. Celis, *Int. J. Hydrogen Energy* 27 (2002) 131-133
- 11) J. Quakernat, *Int. J. Hydrogen Energy* 1995, 20, 485
- 12) Y.S. Seo, A. Shirley, S.T. Kolaczowski, *J. Power Sources* 2002, 108, 213
- 13) A. Naidja et al., *Progress in Energy and Combustion Science*, 29 (2003) 155-191
- 14) P. Ferreira Aparicio, M.J. Benito, *Catalysis Reviews*, 47 (2005) 491-588
- 15) M. Krumplet, R. Rumar, K. M. Myles, *Journal of Power Sources* 1994, 49, 37
- 16) Ross A. Lemons, *Journal of Power Sources* 1990, 29, 251
- 17) Science Application International Corporation, *Fuel Cell Handbook*, 2000 (fifth edition)
- 18) V. A. Antonuci, A. S. Arico, *J. Power Sources* 1996, 62, 95
- 19) S. Ahmed, M. Krumpelt, *Int. J. of Hydrogen Energy* 26 (2001) 291-301
- 20) A.E. Lutz, R.W. Bradshaw, J.O. Keller, *J. of Hydrogen Energy* 28 (2003) 159-161
- 21) A.M. Aitani, *Int. J. Hydrogen Energy* 21 (1996) 267
- 22) A.L. Dicks, *J. Power Sources* 61 (1996) 113.
- 23) A.L. Dicks, *J. Power Sources* 71 (1998) 111.
- 24) S.H. Clarke, A.L. Dicks, K. Pointon, T.A. Smith, A. Swann, *Catal. Today* 38 (1997) 411
- 25) J.R. Anderson and M. Bouduart (editors) *Catalysis Science and Technology*, Vol 5, chap.1 J.R. Rostrup-Nielsen, *Catalytic Steam Reforming* (1984) Springer-Verlag editions.
- 26) J. N. Armor. *Appl. Catal. A: Gen* 1999 (176) 159-176
- 27) Al-Ubaid. *Arabian J. for Sci. Eng.* 1987 (12) 199-198
- 28) M. A. Peña, J. L. G. Fierro. *Appl. Catal.* 1996 (144) 7-57
- 29) J. R. Rostrup Nielsen. *Cat. Today* 1993 (18) 305-324
- 30) T.S. Christensen. *Appl. Catal.* 1996 (138) 285-309
- 31) J. R. Rostrup Nielsen. *Cat. Today* 2000 (63) 159-164
- 32) J. R. Rostrup Nielsen, J. Sehested. *Adv. Catal.* 2002 (47) 65-139
- 33) Bredehoft et al. *KTI Newsletter*, Spring, 1994
- 34) J. R Rostrup Nielsen. *Chem. Eng. Prog.* 1997 (73) 87-92
- 35) Friedeman Marschner. *Hydrocarbon Processing* 1982

- 36) J. R Rostrup Nielsen. *Stud. Surf. Sci. Catal.* 1998 (113) 81-95
- 37) Bridger-Wyrwas. *Chem. Proc. Eng.* 1967 (43) 101-107
- 38) J. Docekal. *Int. J. Hydrogen Energy.* 1986 (11) 709-714
- 39) J. R Rostrup Nielsen. *Hydrocarbon Processing* 1982
- 40) Hao Shu-Ren. *Int. J. Hydrogen Energy.* 1998 (23) 315-319
- 41) Nagase, Takami. *Cat. Today* 1998 (45) 393-397
- 42) J. R Rostrup Nielsen. *Cattech* 2002 (6) 150-159
- 43) Y.H. Wang and J.C. Zhang, *Fuel* (2005) 84 (14-15) 1926-1932
- 44) Yazhong Chen, Hengyong Xu, Yuzhong Wang, Xianglan Jin, Guoxing Xiong, *Fuel Processing Technology* 2006, en prensa
- 45) Yazhong Chen, Hengyong Xu, Xianglan Jin, Guoxing Xiong, *Cat. Today* (2006) 116 (3) 334-340
- 46) B.J. Dreyer, I.C. Lee, J.J. Krummenacher, L.D. Schmidt, *Applied Catalysis A: General* (2006) 307 (2-3) 184-194
- 47) Atilla Ersoz, Hayati Olgun, Sibel Ozdogan, *Journal of Power Sources*, (2006) 154 (1) 67-73
- 48) Aidu Qi, Shudong Wang, Guizhi Fu, Diyong Wu, *Applied Catalysis A: General* 283 (2005) 71-82
- 49) Tomohiro Suetsuna, Seiichi Suenaga, Takayuki Fukasawa, *Applied Catalysis A: General* (2004) 276 (1-2) 275-279
- 50) Rajesh B. Biniwale, Akira Mizuno, Masaru Ichikawa, *Applied Catalysis A: General*, (2004) 276 (1-2) 169-177
- 51) W. W. Akers, D.P. Camps, *Aiche J.* 1 (1955) 471
- 52) J.R. Rostrup-Nielsen, *J. Catal.* 48 (1977) 155.
- 53) J.R. Rostrup-Nielsen, *Chem. Eng. Prog.* (1977) 87.
- 54) P. J. Byrne, R.J. Gehr, R.T. Haslam, *Ind. Eng. Chem*, 24 (1932) 1129
- 55) J.P.V. Hook, *Catal. Rev. Sci. Eng.* 21 (1980) 1.
- 56) J. R. Rostrup Nielsen. *Appl. Catal.* 1988 (43) 287-303
- 57) J. R. Rostrup Nielsen. *J. Catal.* 1973 (31) 173-199
- 58) Kickuchi, Ito, Ino, Motita. *J. Catal* 1977 (46) 382-387
- 59) G. Traply. *Acta Chim. Academiae Scientiarum Hungaricae* 1976 (88) 223-234
- 60) J. Ross, M. Steel, Zeini-Isfahani. *J. Catal.* 1978 (52) 280-290
- 61) K. Akira, O. Yoshisada. *Bull. Jpn. Pet. Inst.* 1973 (15) 115-121
- 62) J.R. Rostrup Nielsen, P.B. Tottrup. *Appl. Catal.* 1982 (4) 377-389
- 63) Muraki- Fujitani. *Appl. Catal.* 1989 (47) 75-84
- 64) Chandra, Singh. *Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev.* 1979 (18) 1-7
- 65) K. Sjöström. *Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev.* 1980 (19) 148-153
- 66) Ravi, Yogesh, Kumar. *Chem. Eng. Technol.* 1989 (12) 358-364
- 67) Praherso, D.L. Trimm. *Chem. Eng. J.* 2004 (99) 131-136
- 68) S. Springmann, G. Friedrich, M. Himen, M. Sommer, G. Eigenberger. *Appl. Catal. A:*

Gen. 2002 (235) 101-111

- 69) J. Xu, G.F. Froment, *AIChE J.* 35 (1989) 98
- 70) L. Ma, Ph.D. Thesis, University of New South Wales, 1995.
- 71) J.L. Figueiredo, Ph.D. Thesis, University of London, 1975.
- 72) S. Natesakhawat, Ph.D. Thesis, The Ohio State University, 2005.
- 73) P.A. Ramachandran, A. Battachayra. *Chem. Eng. Sci.* 1983 (38) 865-870
- 74) T. R. Phillips, J. Mulhall, G.E. Turner. *J. Catalysis*, 1969 (15) 233-244
- 75) T. R. Phillips, T.A. Yarwood, J. Mulhall, G.E. Turner. *J. Catalysis*, 1970 (17) 28-34
- 76) J.M. Bodrov, Appel Baum, *Kinet, Catal*, 8 (1976) 694
- 77) A. A. Khomenko, Appel Baum, *Kinet, Catal*, 12 (1971) 367
- 78) A.E.C. Luna, A.M. Becerra, *React. Kinet. Catal. Lett.* 61 (1997) 369.
- 79) J. Bartolomew, *J. Catalysis* 1980, 65, 73
- 80) R.J. Farrauto, C.H. Bartholomew, *Fundamentals of Industrial Catalytic Processes*, Blackie Academic & Professional, London, 1997.
- 81) J.R. Rostrup-Nielsen, in: *Proceedings of the NATO Advanced Study Institute on Catalyst Deactivation*, J.L. Figueiredo (Eds.), Algarve, Portugal, 1981, p. 127.
- 82) B.L. Su, S.D. Guo, in: *Catalyst Deactivation*, B. Delmon, G.F. Froment (Eds.), Elsevier, Amsterdam, 1999, p. 325.
- 83) T. Borowiecki, A. Machocki, in: *Catalyst Deactivation*, B. Delmon, G.F. Froment (Eds.), Elsevier Amsterdam, Amsterdam, 1999, p. 435.
- 84) S.P.S. Andrew, *I&EC Product Research and Development* 8 (1969) 321-324
- 85) T.S. Christensen, J.R. Rostrup-Nielsen, *International Symposium on Deactivation and Testing of Hydrocarbon Conversion Catalysts*, Am. Chem. Soc. 1995
- 86) J.R. Rostrup-Nielsen, *Cat. Today* 37 (1997) 225-232
- 87) J.R. Rostrup-Nielsen, I. Alstrup, *Cat. Today* 53 (1999) 311-316
- 88) J.R. Rostrup-Nielsen, J. Sehested, *Stud. Surf. Sci. Catal.* 139 (2001) 1-12
- 89) D.L. Trimm, *Catal. Rev. Sci. Eng.* 16 (1977) 155.
- 90) D.L. Trimm, *Appl. Catal.* 5 (1983) 263.
- 91) D.L. Trimm, *Catal. Today* 49 (1999) 3.
- 92) D.L. Trimm, *Cat. Today* 37 (1997) 233-238
- 93) H.S. Bengaard, J.K. Norskov, J. Sehested, B.S. Clausen, L.P. Nielsen, A.M. Molenbroek, J.R. Rostrup-Nielsen, *J. Catal* 209 (2002) 365-384
- 94) H.H. Hwu, B. Fruhberger, J.G. Chen, *J. Catal* 221 (2004) 170-177
- 95) S.D. Jackson, S.J. Thomson, G. Webb, *J. Catal* 70 (1981) 249-263
- 96) M. Flytzani-Stephanopoulos, G.E. Voecks, *Int. J. of Hydrogen Energy* 8 (1983) 539-548
- 97) M. Masuda, T. Tabata, O. Okada, *Stud. Surf. Sci. Catal.* 68 (1991) 185-193
- 98) Z. Chen, Y. Yan, S.S.E.H. Elnashaie, *Ind. Eng. Chem. Res.* 43 (2004) 1323-1333
- 99) Z. Chen, Y. Yan, S.S.E.H. Elnashaie, *Chem. Eng. Sci.* 59 (2004) 1965-1978
- 100) E. Ramirez-Cabrera, A. Atkinson, D. Chadwick, *Solid State Ionics*, 136-1737 (2000) 825-831

- 101) Abolghasem Shamsi, John P. Baltrus, James J. Spivey, *Applied Catalysis A: General*, 293 (2005) 145-152
- 102) Thomas Sperle, De Chen, Rune Lødeng, Anders Holmen, *Applied Catalysis A: General*, (2005) 282 (1-2) 195-204
- 103) K.O. Christensen, D. Chen, R. Lødeng, A. Holmen, *Applied Catalysis A: General*, 2006, en prensa
- 104) Kohei Urasaki, Yasushi Sekine, Sho Kawabe, Eiichi Kikuchi, Masahiko Matsukata, *Applied Catalysis A: General* (2005) 286 (1) 23-29
- 105) V.V. Chesnokov, V.I. Zaikovskii, R.A. Buyanov, V.V. Molchanov, L.M. Plyasova, *Cat. Today* 24 (1995) 265-267
- 106) J. De Deken, P.G. Menon, G.F. Froment, *J. Catal.* 70 (1981) 225-229
- 107) T. Numaguchi, K. Kikuchi, *Ind. Eng. Chem. Res.* 30 (1991) 447-453
- 108) A. Samsi, C.D. Johnson, *Fuel Chem. Div. Preprints* 46 (2001) 94
- 109) J. Zheng, W. Pan, C. Song, *Fuel Chem. Div. Preprints* 47 (2002) 245
- 110) T. Wakatsuki, Y. Morita, H. Okado, K. Inaba, H. Hirayama, M. Shimura, K. Kawazuishi, O. Iwamoto, T. Suzuki, *Stud. Surf. Sci. Catal.* 136 (2001) 117-122
- 111) R.T. Baker, I.S. Metcalfe, *Ind. Eng. Chem. Res.* 34 (1995) 1558-1565
- 112) T. Sperle, D. Chen, R. Lodeng, A. Holmen, *Appl. Cat. A: General* 282 (2005) 195-204
- 113) C.H. Bartholomew, *Catal. Rew.-Sci. Eng.* 24 (1982) 67-112
- 114) E. Fiolitakis, H. Hofmann, *Catal. Rew.-Sci. Eng.* 24 (1982) 113-157
- 115) A. Shamsi, *Appl. Cat. A: General* 277 (2004) 23-30
- 116) J.N. Armor, D.J. Martenak, *Appl. Cat. A: General* 206 (2001) 231-236
- 117) J.W. Snoeck, G.F. Froment, *Ind. Eng. Chem. Res.* 41 (2002) 3548-3556
- 118) J.W. Snoeck, G.F. Froment, *Ind. Eng. Chem. Res.* 41 (2002) 4252-4265
- 119) M.C. Demicheli, E.N. Ponzi, O.A. Ferretti, A.A. Yeramian, 46 (1991) 129-136
- 120) I. Alstrup, M.T. Tavares, *J. Catal.* 135 (1992) 147-155
- 121) D. Chen, R. Lodeng, A. Anundskas, O. Olsvik, A. Holmen, *Chem. Eng. Sci.* 56 (2001) 1371-1379
- 122) G. Xu, K. Shi, Y. Gao, H. Xu, Y. Wei, *J. Molecular Cat. A: Chemical* 147 (1999) 47-54
- 123) T. Borowiecki, *React. Kinet. Catal. Letters* 33 (1987) 429-434
- 124) T. Borowiecki, A. Golebiowski, A. Kusmierowska, *React. Kinet. Catal. Letters* 43 (1991) 349-354
- 125) R.A. Hadden, J.C. Howe, K.C. Waugh, *Stud. Surf. Sci. Catal.* 68 (1991) 177-184
- 126) M.C. Demicheli, D. Duprez, J. Barbier, O.A. Ferretti, E.N. Ponzi, *J. Catal.* 145 (1994) 437-449
- 127) S. Ruojun, Z. Liangqu, G. Shendu, *Stud. Surf. Sci. Catal.* 68 (1991) 243-247
- 128) Q. Zhuang, Y. Qin, L. Chang, *Appl. Catal.* 70 (1991) 1-8
- 129) T. Takeguchi, Y. Kani, T. Yano, R. Kikuchi, K. Eguchi, K. Tsujimoto, Y. Uchida, A. Ueno, K. Omoshiki, M. Aizawa, *J. Power Sources*, 112 (2002) 588-595
- 130) M. Panczyck, G. Giecko, W. Gac, S. Pasieczna, B. Stasinska, T. Borowiecki,

- Adsorption Science & technology 19 (2001) 455-464
- 131) J. Jia, E. Tanabe, P. Wang, K. Ito, H. Morioka, Y. Wang, T. Shishido, K. Takehira, *Catal. Letters* 76 (2000) 183-192
  - 132) K. Kouachi, S. Menad, S. Tazkrit, O. Cherifi, *Stud. Surf. Sci. Catal.* 138 (2001) 405-412
  - 133) C. Park, T.K. Baker, *J. Catal.* 190 (2000) 104-117
  - 134) A. Golebiowski, K. Stolecki, U. Prokop, A. Kusmierowska, T. Borowiecki, A. Denis, C. Sikorska, *React. Kinet. Catal. Letters* 82 (2004) 179-189
  - 135) J. Sehested, A. Carlsson, T.V.W. Janssens, P.L. Hansen, A.K. Datye, *J. Catal.* 197 (2001) 200-209
  - 136) J. Sehested, *J. Catal.* 217 (2003) 417-426
  - 137) J. Sehested, J.A.P. Gelten, I.N. Remediakis, H. Benggaard, J.K. Norskov, *J. Catal.* 223 (2004) 432-443
  - 138) F.B. Rasmussen, J. Sehested, H.T. Teunissen, A.M. Molenbroeck, B.S. Clausen, *Appl. Catal. A: General* 267 (2004) 165-173
  - 139) J.T. Richardson, R.M. Scates, M.V. Twigg, *Appl. Catal. A: General* 267 (2004) 35-46
  - 140) J.T. Richardson, M. Lei, B. Turk, K. Forster, M.V. Twigg, *Appl. Catal. A: General* 110 (1994) 217-237
  - 141) J.T. Richardson, B. Turk, M.V. Twigg, *Appl. Catal. A: General* 148 (1996) 97-112
  - 142) T. Numaguchi, K. Shoji, S. Yoshida, *Appl. Catal. A: General* 133 (1995) 241-262
  - 143) A. Carlos, S.C. Teixeira, R. Giudici, *Chem. Engng. Sci.* 54 (1999) 3609.
  - 144) A. Carlos S.C. Teixeira, R. Giudici, *Chem. Eng. Sci.* 56 (2001) 789-798
  - 145) J. Sehested, J.A.P. Johannes, S. Helveg, *Appl. Catal. A: General* 309 (2006) 237
  - 146) D.L. Trimm, "Design of industrial catalysts"
  - 147) D.E. Ridler, M.V. Twigg, in: *Catalyst Handbook*, M.V. Twigg (Eds.), Wolfe, London, 1989, p. 225.
  - 148) J.R. Anderson, "Structure of metal catalysts", Academia press, London, 1975
  - 149) J. Misra, A.K. Banerjee. *Indian J. of Technology* 1978 (16) 190-192
  - 150) M. Machida, T. Teshima, K. Eguchi. *Chem. Letters* 1991 ( ) 231-234
  - 151) Li Qiyuan et al. *Int. J. Hydrogen Energy* 1992 (17) 97-100
  - 152) Q. Ming, T. Healey, L. Allen, P. Irving. *Cat. Today* 2002 (77) 51-64
  - 153) X. Wang, R. J. Gorte. *Appl. Catal. A: Gen.* 2002 (224) 209-218
  - 154) W. Janhui, W. Diyong. *Int. J. Hydrogen Energy* 2001 (26) 795-800
  - 155) J. Zhang, Y. Wang, R. Runyu, W. Diyong. *Appl. Catal. A: Gen.* 2003 (243) 251-259
  - 156) J. Zhang, Y. Wang, D. Wu. *Canadian J. of Chem. Eng.* 2003 (81) 307-311
  - 157) J. Zhang, Y. Wang, R. Ma, D. Wu. *Korean J. Chem. Eng.* 2003 (20) 288-292
  - 158) J. Zhang y col. *Int. J. Hydrogen Energy* 26 (2001) 795
  - 159) L. Wang y col. *Applied Catalysis A: General.* 257(2004) 43
  - 160) L. Wang, K. Murata, M. Inaba. *Appl. Catal. A: Gen.* 2004 (257) 43-47
  - 161) L. Wang, K. Murata, M. Inaba. *Appl. Catal. B: Environ.* 2004 (48) 243-248
  - 162) D.L. Trimm, A.A. Adesina, N.W. Cant, Praherso. *Cat. Today* 2004 (93-95) 17-22

- 163) R. B. Binimale, A. Mizuno, M. Ichikawa. *Appl. Cat. A: Gen.* 2004
- 164) A. Qi, S. Wang, G. Fu, C. Ni, D. Wu. *Appl. Cat. A: Gen.* 2005 (281) 233-246
- 165) J. da S. Lisboa, DCRM. Santos, F.B. Passos, F.B., Noroña. *Cat. Today* 2005 (101)15-21
- 166) L. Villegas, N. Guilhaume, H. Provendier, C. Daniel, F. Masset, C. Mirodatos *Appl. Cat. A: Gen.* 2005 (281) 75-83
- 167) D.J. Moon, K. Sreekumar, S.D. Lee, B.G. Lee, H.S. Kim, *Appl. Catal. A* 215 (2001) 1
- 168) D. J. Moon, J. W. Ryu. *Cat Letters* 2003 (89) 207
- 169) D. J. Moon, J. W. Ryu, S. D. Lee, B. G. Lee, B. S. Ahn. *Appl. Cat. A: Gen.* 2004 (272) 53-60
- 170) R. Birgeja, O. D. Pavel, G. Costentin, M. Che, E. Angelescu, *Appl. Cat. A: General*, 2005, 288, 185
- 171) K. Praven Cheekatamarla, C.M. Finnerty, *J. Power Sources* 160 (2006) 490-499 review
- 172) Kelfin M. Hardiman, Cheng-Han Hsu, Tan T. Ying, Adesoji A. Adesina, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* (2005) 239 (1-2) 41-48
- 173) Juliana da S. Lisboa, Danielle C.R.M. Santos, Fabio B. Passos, Fabio B. Noroña, *Catalysis Today* (2005) 101 (1) 15-21
- 174) S. Rakass, H. Oudghiri-Hassani, N. Abatzoglou, P. Rowntree, *Journal of Power Sources* (2006) en prensa
- 175) G. Gonçalves, M.K. Lenzi, O.A.A. Santos, L.M.M. Jorge, *Journal of Non-Crystalline Solids* (2006) 352 (32-35) 3697-3704
- 176) Marcel Sturzenegger, Lawrence D'Souza, Rudolf P.W.J. Struis, Samuel Stucki, *Fuel* (2006) 85 (10-11) 1599-1602
- 177) Jens Sehested, *Catalysis Today* (2006) 111(1-2) 103-110
- 178) Sittichai Natesakhawat, Okan Oktar, Umit S. Ozkan, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* (2006) 241 (1-2) 133-146
- 179) Y.H. Wang, J.C. Zhang, *Fuel* (2005) 84 (14-15) 1926-1932
- 180) Sittichai Natesakhawat, Rick B. Watson, Xueqin Wang, Umit S. Ozkan, *Journal of Catalysis* (2005) 234 (2) 496-508
- 181) Atsushi Ishihara, Eika Weihua Qian, Ida Nuryatin Finahari, I. Putu Sutrisna, Toshiaki Kabe, *Fuel* (2005) 84 (12-13) 1462-1468
- 182) Takeshi Furusawa, Atsushi Tsutsumi, *Applied Catalysis A: General* (2005) 278 (2) 207-212
- 183) L. S. Carvalho, C. L. Pieck, M. C. Rangel, N. S. Fígoli, J. M. Grau, P. Reyes, J. M. Parera. *Appl. Cat. A: Gen.* 2004 (269) 91-103
- 184) L. S. Carvalho, C. L. Pieck, M. C. Rangel, N. S. Fígoli, C. R. Vera, J. M. Parera. *Appl. Cat. A: Gen.* 2004 (269) 105-116
- 185) W. Zhu, G. Xiong, W. Han, W. Jang. *Cat. Today* 2004 (93-95) 257-261
- 186) D. Wang, S. Czernik, D. Montané, M. Mann, E. Chornet, *Ind. Eng. Chem. Res.* 36 (1997) 1507.



- 187) D. Wang, S. Czernik, D. Montané, E. Chornet, *Energy Fuels* 12 (1998) 19.
- 188) L. Garcia, R. French, S. Czernik, E. Chornet, *Appl. Catal. A* 201 (2000) 225.
- 189) M. Markevich, R. Coll, D. Montané. *Ind. Eng. Chem. Res.* 2000 (39) 2140-2147
- 190) M. Markevich, R. Coll and D. Montané, *Cat. Communication* 2 (2001) 119-
- 191) M. Markevich, R. Coll and D. Montané, *Ind. Eng. Chem. Res* 40 (2001) 4757-4766
- 192) M. Markevich, R. Coll and D. Montané, *Cat. Letters* 85 (2003) 41
- 193) Kikuchi et al. *Am. Chem. Soc. And Chem. Soc. Of Japan.* 1979 (1-6) 717-727
- 194) K. Schulze, W. Makowski, R. Chyzy, R. Dziembaj, G. Geisnar. *Appl. Clay Science.* 18 (2001) 59-69
- 195) A. Igarashi, T. Ohtaka, S. Motoki. *Cat. Letters* 1991 (13) 189-194
- 196) X. Wang, R. J. Gorte. *Cat. Letters* 2001 (73) 15-
- 197) J.J.S. Sebastian, C. H. Riesz. *I. & E. C.* april 1951
- 198) K. M. Hardinam, T. T. Ying, A. A. Adesina, E. M. Kennedy, B. Z. Duglogorski. *Chem. Eng. J.* 2004 (102) 119-130
- 199) A. K. Avci, D.L. Trimm, A. E. Aksoylu, Z. I. Önsan. *Appl. Catal. A: Gen.* 2004 (xxx)
- 200) A. Beretta, P. Forzatti. *Chem. Eng. J.* 2004 (99) 219-226
- 201) R. Kikuchi, Y. Iwasa, T. Takeguchi, K. Eguchi. *Appl. Catal. A: Gen.* 2005 (281) 61-67
- 202) A. Olafsen, A. Slargten, I. M. Dahl, U. Olsbye, Y. Schuurman, C. Mirodatos. *J. Catal.* 229 (2005) 163-175
- 203) K. Takehira, N. Sakai, J. Shimomura, H. Kajioka, S. Hamakawa, T. Shishido, T. Kawabata, K. Takaki. *Appl. Catal. A: Gen.* 2004 (277) 209-217
- 204) B. Selen, Caglayau, A. K. Avci, Z. Ilsen Önsan, A. E. Aksoylu. *Appl. Catal. A: Gen.* 2005 (280) 181-188
- 205) B. Silverova, H. J. Venik, A. Holmen. *Cat. Today* 2005 (99) 69-76
- 206) G. Kolb, R. Zapf, V. Hessel, H. Löwe. *Appl. Catal. A: Gen.* 2005 (277) 155-166
- 207) N. A. Merino, B. P. Barbero, P. Grange, L. E. Gadús. *J. Catal.* 2005 (231) 232-244
- 208) B. Silverova, H. J. Venik, J. C. Walmsley, A. Holmen. *Cat. Today* 2005 (100) 457-462
- 209) A. C. Gluhoi, N. Bogdanchikova, B. E. Nieuwenhuys. *J. Catal* 2005 (229) 154-162
- 210) X. Yang, L. Luo, H. Zhong. *Cat. Communications* 2005 (6) 13-17
- 211) E. Neuson, T. B. Truong. *Int. J. Hydrogen Energy* 2003 (28) 1379-1386
- 212) N. Laosiripojana, S. Assabumrungrat, *Journal of Power Sources*, 158 (2006)1348-1357
- 213) Lidia Pino, Antonio Vita, Francesco Cipiti, Massimo Laganà, Vincenzo Recupero, *Applied Catalysis A: General* 306 (2006) 68-77
- 214) Praveen K. Cheekatamarla, William J. Thomson, *Journal of Power Sources* (2006) 156 (2) 520
- 215) Zhixiang LIU, Zongqiang MAO, Jingming XU, Natascha Hess-Mohr, Volkmar M. Schmidt, *Chinese Journal of Chemical Engineering* (2006) 14 (2) 259-265
- 216) N. Laosiripojana, W. Sangtongkitcharoen, S. Assabumrungrat, *Fuel* (2006) 85 (3) 323-332
- 217) Kelfin M. Hardiman, Francisco J. Trujillo, Adesoji A. Adesina, *Chemical Engineering and*

- Processing (2005) 44 (9) 987-992
- 218) Bozena Silberova, Hilde J. Venvik, Anders Holmen, *Catalysis Today* (2005) 99 (1-2) 69-76
- 219) M. Yamamoto, R. Yoshida, Y. Maekawa, T. Kotanigawa. *Appl. Catal. A: Gen.* 1990 (64) 55-70
- 220) J. Barbier, D. Duprez, *Appl. Catal. B* 3 (1993) 61.
- 221) T. Mailet, J. Barbier, D. Duprez, *Appl. Catal. B* 9 (1996) 251.
- 222) D. Duprez. *Appl. Catal. A: Gen.* 1992 (82) 111-157
- 223) K. Polychronopoulou, C. M. Costa, A. M. Efstathiou. *Appl. Catal. A: Gen.* 2004 (272) 37-52
- 224) K. Polychronopoulou, J. L. G. Fierro, A. M. Efstathiou. *J. Catal* 2004 (228) 417-432
- 225) J. D. S. Lisboa, D. C. R. M. Santos, F. B. Passos, F. B. Noroña. *Cat. Today* 101 (2005) 15-21
- 226) P. K. Cheekatamarla, W. Thomson. *Appl. Catal. A: Gen.* 2005 (xxx)
- 227) J.W. Shabaker, D.A. Simonetti, R. D. Cortright, J.A. Dumesic. *J. Catal* 2005 (231) 67-76
- 228) T. Tomita, K. Kikuchi, T. Sakamoto, T. Shinjo. *Am. Chem. Soc. Div. Pet. Chem* 1979
- 229) N. Alarcón, X. García, M.A. Centeno, P. Ruiz, A. Gordon. *Appl. Catal. A: Gen.* 2004 (267) 251-265
- 230) Xinghe Yu, Shouchen Zhang, Liqiu Wang, Qin Jiang, Shaoguo Li, Zhi Tao, *Fuel* (2006) 85 (12-13) 1708-1713
- 231) A.C. Basagiannis, X.E. Verykios, *Applied Catalysis A: General* 308 (2006) 182-193
- 232) Jumluck Srinakruang, Kazuhiro Sato, Tharapong Vitidsant, Kaoru Fujimoto, *Catalysis Communications* (2005) 6 (6) 437-440
- 233) T.J. Wang, J. Chang, C.Z. Wu, Y. Fu, Y. Chen, *Biomass and Bioenergy* (2005) 28 (5) 508-514
- 234) Jumluck Srinakruang, Kazuhiro Sato, Tharapong Vitidsant, Kaoru Fujimoto, *Fuel* (2006) 85 (17-18) 2419-2426
- 235) T. Shishido, P. Wang, T. Kosaka, K. Takehira. *Chem. Letters* 2002 ( ) 752-
- 236) A.S. Al-Ubaid, S.S.E.H. Elnashaie, M.E.E. Abbashar, in: *Methane Conversion*, D.M. Bibby, C.D. Chang, R.F. Howe, S. Yurchak (Eds.), Elsevier, Amsterdam, 1988, p. 83.
- 237) Y. Matsumura, T. Nakamori. *Appl. Catal. A: Gen.* 2004 (258) 107-114
- 238) R. Takahashi, S. Sato, T. Sodesawa, M. Yoshida, S. Tomiyama. *Appl. Catal. A: Gen.* 2004 (273) 211-215
- 239) H-S. Roh, K-W. Jun, W-S. Dong, J. S. Chang, S-E. Park, Y-I. Joe. *J. Mol. Catal. A: Chem.* 2002 (181) 137-142
- 240) Y-S. Oh, H-S. Roh, K-W. Jun, Y-S. Baek, *Int. J. of Hydrogen Energy* 2003 (28) 1387-1392
- 241) H-S. Roh, W-S. Dong, K-W. Jun, S-E. Park, Y-S. Oh. *Appl. Catal. A: Gen.* 2002 (226) 63-72
- 242) E. Ramírez Cabrera, N. Laosiripojama, A. Atkinson, D. Chadwick. *Cat. Today* 78 (2003)

- 243) S. Kurungot, T. Yamaguchi. *Cat. Letters* 2004 (92) 181-187
- 244) R. Silver, C. Geras. *Fuel Chem. Div. Preprints* 2002 (47) 712
- 245) T. Christofolletti, J. M. Assaf, E. M. Assaf. *Chem. Eng. J.* 2005 (106) 97-103
- 246) A. Fonseca, E. M. Assaf. *J. Power Sources* 2005 (142) 154-159
- 247) Y. Wang, Y. H. Chin, R. T. Rozmiarek, B. R. Johnson, Y. Gao, J. Watson, A. Y. L. Tonkovich, D. P. Vander Wiel. *Cat. Today* 2004 (98) 575-581
- 248) G. P. Vissokov. *Cat. Today* 2004 (98) 625-631
- 249) J. R. H. Ross. *Cat. Today* 2005 (100) 151-158
- 250) K. Urasaki, Y. Sekine, S. Kawabe, E. Kikuchi, M. Matsukata. *Appl. Cat. A: Gen.* 2005 (286) 23-29
- 251) Q-H. Zhang, Y. Li, B-Q. Xu. *Cat. Today* 2004 (98) 601-605
- 252) C. Song, W. Pan. *Cat. Today* 2004 (98) 463-484
- 253) I. I. Bobrova, N. N. Bobrov, A. A. Davydov. *Cat. Today* 1995 (24) 257-258
- 254) V. R. Choudhary, S. Banerjee, A. M. Rajput. *Appl. Cat. A: Gen.* 2002 (234) 259-270
- 255) K. Kusakabe, K-I. Sotowa, T. Eda, Y. Iwamoto. *Fuel Proc. Tech.* 2004 (86) 319-326
- 256) T. Numaguchi, K. Shoji, S. Yoshida. *Appl. Cat. A: Gen.* 1995 (133) 241-262
- 257) V. R. Choudhary, B. S. Uphade, A. S. Mamman. *Cat. Letters* 1995 (32) 387-390
- 258) M.E.S. Hegarty, A.M. O'Connor, J.R.H. Ross. *Cat. Today* 1998 (42) 225-232
- 259) K. Takehira, T. Shishido, D. Shouro, K. Murakami, M. Honda, T. Kawabata, K. Takaki. *Appl. Cat. A: Gen.* 2005 (279) 41-51
- 260) K. Takehira, T. Shishido, D. Shoro, K. Murakami, M. Honda, T. Kawabata, K. Takaki, T. Ohi. *J. Catal.* 2005 (231) 92-104
- 261) N. Laosiripojana, S. Assabumrungrat, *Applied Catalysis B: Environmental* (2005) 60 (1-2) 107-116
- 262) S. Rakass, H. Oudghiri-Hassani, P. Rowntree, N. Abatzoglou, *Journal of Power Sources* (2006) 158 (1) 485-496
- 263) Nicolas Hildenbrand, Jennifer Readman, Ivar M. Dahl, Richard Blom, *Applied Catalysis A: General* (2006) 303 (1) 131-137
- 264) D.L. Hoang, S.H. Chan, O.L. Ding, *Chemical Engineering Journal* (2005) 112 (1-3) 1-11
- 265) Thomas Sperle, De Chen, Rune Lødeng, Anders Holmen, *Applied Catalysis A: General* (2005) 282 (1-2) 195-204
- 266) Alessandra Fonseca, Elisabete M. Assaf, *Journal of Power Sources* (2005) 142 (1-2) 154-159
- 267) T. Borowiecki. *Appl. Cat.* 1982 (4) 223-231
- 268) T. Borowiecki. *Appl. Cat.* 1984 (10) 273-289
- 269) T. Borowiecki. *Appl. Cat.* 1987 (31) 207-220
- 270) E. Tracz, R. Scholz, T. Borowiecki, *Appl. Catal.* 66 (1990) 133.
- 271) T. Borowiecki, A. Golebiowski, *Catal. Lett.* 25 (1994) 309.
- 272) T. Borowiecki, A. Mochocki, J. Ryczkowski. *Stud. Surf. Sci. Catal.* 1994 (88) 537

- 273) D. Nadimek, A. Mocholi, T. Borowiecki. *Ads. Sci. and Tech.* 1998 (16) 747-757
- 274) O. Sidjabat, D.L. Trimm, *Topics in Catal.* 11 (2000) 279.
- 275) O. Sidjabat, D.L. Trimm, M.S. Wainwright. *J. Chem. Tech. Biotech.* 1993 (56) 241-245
- 276) F. Arena, B.A. Horrell, D.L. Cocke, A. Parmaliana, N. Giordano. *J. Catal.* 1991 (132) 58-67
- 277) A. Parmaliana, F. Arena, F. Frusteri, S. Coluccia, L. Marchese, G. Martra, A.L. Chuvilin. *J. Catal.* 141 (1993) 34-47
- 278) A. Parmaliana, F. Arena, F. Frusteri, N. Mondello, N. Giordano. *Proceedings of the 10th I.C. of Catal.* 1992
- 279) O. Yamazaki, K. Tomishigue, K. Fujimoto. *Appl. Cat. A: Gen* 1996 (136) 49-56
- 280) O. Sidjabat, D.L. Trimm. *Topics in Catalysis* 2000 (11/12) 279-282
- 281) F. Arena, G. Trunfio, E. Alongi, D. Branca, A. Parmaliana. *Appl. Cat. A: Gen* 2004 (266) 155-162
- 282) K. Tomishigue. *Cat. Today* 2004 (89)405-418
- 283) A. Shamsi. *Appl. Cat. A: Gen* 2004 (xxxx)
- 284) B. Stasinska, T. Borowiecki, A. Golebiowski, K. Stolecki, *Adsorption Science and Technology* 16 (1998) 705-713
- 285) T. Borowiecki, A. Golebiowski, B. Stasinska, *Appl. Cat. A: General* 153 (1997) 141-156
- 286) T. Borowiecki, G. Giecko, M. Panczyk, *Appl. Cat. A: General* 230 (2002) 85-97
- 287) T. Borowiecki, W. Gac, A. Denis, *Appl. Cat. A: General* 270 (2004) 27-36
- 288) T. Borowiecki, A. Denis, W. Grzegorzcyk, A. Golebiowski, *React. Kinet. Catal. Lett.* 77 (2002) 163-172
- 289) W. Grzegorzcyk, A. Denis, T. Borowiecki, *Cat. Communications* 3 (2002) 293-297
- 290) W. Rudzinski, T. Borowiecki, T. Panczyk, A. Dominko, W. Gac, *Appl. Cat. A: General* 224 (2002) 299-310
- 291) T. Borowiecki, A. Denis, W. Gac, R. Dziembaj, Z. Piwowarska, M. Drozdek, *Appl. Cat. A: General* 274 (2004) 259-267
- 292) F. Cavani, A. Trifiró, A. Vaccari. *Cat. Today* 1991 (11) 173-301
- 293) A. Vaccari, *Appl. Clay Science*, 14 (1999) 161
- 294) F. Basile, G. Fornasari, E. Poluzzi, A. Vaccari, *Appl. Clay Science* 13 (1998) 329
- 295) K. M. Lee, W. Y. Lee, *Cat. Letters* 83 (2002) 65
- 296) K. Schulze, W. Makowski, R. Chyzy, R. Dziembaj, G. Geismar, *Appl. Clay Science* 18 (2001) 59
- 297) A. I. Tsygsanok, *Applied Catalysis A: General.* 275 (2004) 149
- 298) P. Kim, Y. Kim, H. Kim, I. K. Song, J. Yi, *Applied Catalysis A: General.* 272 (2004) 157
- 299) D. Tichit, B. Coq. *Cattech* 2003 (7) 206-213
- 300) A. Velty, Tesis doctoral, "Química verde: catalizadores ácidos y básicos sólidos ". 2003
- 301) K. Kaneda, K. Yamaguchi, K. Mori, T. Mizugaki, K. Evitani. *Cat. Surveys from Japan* 2000 (4) 31-38
- 302) C. Flego, G. Cosentino, M. Tagliabue. *Appl. Cat. A: Gen.* 2004 (270) 113-120

- 303) M. del Arco, S. Gutierrez, C. Martin, V. Rives, J. Rocha. *J. Solid State Chemistry* 2004 (177) 3954-3962
- 304) K. Wilson. *Appl. Cat. A: Gen.* 2005 (xxxxx)
- 305) B. Li, J. He, D. G. Evans, X. Duan. *Appl. Clay Science* 2004 (27) 199-207
- 306) F. Kovanda, D. Kolouseck, Z. Cílova, V. Hulínský. *Appl. Clay Science* 2005 (28) 101-109
- 307) C. Taviot-Gueho, F. Leroux, C. Payen, J. P. Besse. *Appl. Clay Science* 2005 (28) 118-120
- 308) F. Kovanda, T. Grygar, V. Dornicak, T. Rojka, P. Bezdicka, K. Ziratova. *Appl. Clay Science* 2005 (28) 121-136
- 309) S. Aisawa, Y. Ohnuma, K. Hirose, S. Takahashi, H. Hirahara, E. Narita. *Appl. Clay Science* 2005 (28) 137-145
- 310) C.A.S. Barbosa, P. M. Diaz, A. M. Ferreira, V. R. L. Constantino. *Appl. Clay Science* 2005 (28) 147-158
- 311) G. Fornasari, R. Göckler, M. Livi, A. Vaccari. *Appl. Clay Science* 2005 (29) 258-266
- 312) S. Kannan, A. Dubey, H. Knozinger. *J. Catal.* 2005 (231) 381-392
- 313) A. Bhattacharyya, V. W. Chang, D. J. Schumacher. *Appl. Clay Science* 13(1998) 317
- 314) Y. Zhang, G. Xiong, S. Sheng, W. Yang. *Cat. Today* 63 (2000) 517
- 315) L-X Dai et al, *Micro. Meso. Matter.* 44-45 (2001) 573
- 316) M. Jitianu, M. Balasoiu, M. Zaharescu, A. Jitianu, A. Iraniv. *J. of sol-gel Science and Tech.* 2000 (19) 453-457
- 317) O. Clause, M. Gazzano, F. Trifiró, A. Vaccari, L. Zatorski. *Appl. Cat.* 1991 (73) 217-236
- 318) O. Clause, B. Rebourss, E. Merlen, F. Trifiró, A. Vaccari. *J. Catal* 1992 (133) 231-246
- 319) O. Clause, M. Goncalves, M. Gazzano, D. Mattenzi, F. Trifiró, A. Vaccari. *Appl. Clay Science* 1993 (8) 169-186
- 320) F. Trifiró, A. Vaccari, O. Clause. *Cat. Today* 21 (1994) 185-195
- 321) A. Vaccari, M. Gazzano. *Preparation of catalysts VI*, 1995
- 322) G. Fornasari, M. Gazzano, D. Mattenzi, F. Trifiró, A. Vaccari. *Appl. Clay Science* 1995 (10) 69-82
- 323) V. Rives, M. A. Ulibarri, A. Montero. *Appl. Clay Science* 10 (1995) 83-93
- 324) J. Theo Klopogge, R. L. Frost. *Appl. Cat. A: Gen* 184 (1999) 61-71
- 325) B. Vos, E. Poels, A. Bliet. *J. Catal.* 198 (2001) 77-88
- 326) J.A. van Bokhoven, J.C.A. Roelofs, K.P. Jong, D.C. Koningsberger. *Chem. Eur. J.* 7 (2001) 1258-1265
- 327) A.L. Mckenzie, C.T. Fishell, R.J. Davis. *J. Catal.* 138 (1992) 547-561
- 328) D. Tichit, M. Hassane Lhonty, A. Guida, B. Houg Chiche, F. Figueras, A. Aouroux, D. Bartalini, E. Garrona. *J. Catal.* 151 (1995) 50-59
- 329) T. Shishido, P. Wang, T. Kosaka, K. Takehira. *Chem. Letters* 2002 ( ) 752-
- 330) Y. Matsumura, T. Nakamori. *Appl. Cat. A: Gen.* 2004 (258) 107-114

- 331) R. Takahashi, S. Sato, T. Sodesawa, M. Yoshida, S. Tomiyama. *Appl. Cat. A: Gen.* 2004 (273) 211-215
- 332) H-S. Roh, K-W. Jun, W-S. Dong, J. S. Chang, S-E. Park, Y-I. Joe. *J. Mol. Cat. A: Chem.* 2002 (181) 137-142
- 333) Y-S. Oh, H-S. Roh, K-W. Jun, Y-S. Baek. *Int. J. of Hydrogen Energy* 2003 (28) 1387-1392
- 334) H-S. Roh, W-S. Dong, K-W. Jun, S-E. Park, Y-S. Oh. *Appl. Cat. A: Gen.* 2002 (226) 63-72
- 335) E. Ramírez Cabrera, N. Laosiripojama, A. Atkinson, D. Chadwick. *Cat. Today* 78 (2003) 433-438
- 336) S. Kurungot, T. Yamaguchi. *Cat. Letters* 2004 (92) 181-187
- 337) R. Silver, C. Geras. *Fuel Chem. Div. Preprints* 2002 (47) 712
- 338) T. Christofolletti, J. M. Assaf, E. M. Assaf. *Chem. Eng. J.* 2005 (106) 97-103
- 339) A. Fonseca, E. M. Assaf. *J. Power Sources* 2005 (142) 154-159
- 340) Y. Wang, Y. H. Chin, R. T. Rozmiarek, B. R. Johnson, Y. Gao, J. Watson, A. Y. L. Tonkovich, D. P. Vander Wiel. *Cat. Today* 2004 (98) 575-581
- 341) G. P. Vissokov. *Cat. Today* 2004 (98) 625-631
- 342) J. R. H. Ross. *Cat. Today* 2005 (100) 151-158
- 343) K. Urasaki, Y. Sekine, S. Kawabe, E. Kikuchi, M. Matsukata. *Appl. Cat. A: Gen.* 2005 (286) 23-29
- 344) Q-H. Zhang, Y. Li, B-Q. Xu. *Cat. Today* 2004 (98) 601-605
- 345) C. Song, W. Pan. *Cat. Today* 2004 (98) 463-484
- 346) I. I. Bobrova, N. N. Bobrov, A. A. Davydov. *Cat. Today* 1995 (24) 257-258
- 347) V. R. Choudhary, S. Banerjee, A. M. Rajput. *Appl. Cat. A: Gen.* 2002 (234) 259-270
- 348) K. Kusakabe, K-I. Sotowa, T. Eda, Y. Iwamoto. *Fuel Proc. Tech.* 2004 (86) 319-326
- 349) T. Numaguchi, K. Shoji, S. Yoshida. *Appl. Cat. A: Gen.* 1995 (133) 241-262
- 350) V. R. Choudhary, B. S. Uphade, A. S. Mamman. *Cat. Letters* 1995 (32) 387-390
- 351) M.E.S. Hegarty, A.M. O'Connor, J.R.H. Ross. *Cat. Today* 1998 (42) 225-232
- 352) K. Takehira, T. Shishido, D. Shouro, K. Murakami, M. Honda, T. Kawabata, K. Takaki. *Appl. Cat. A: Gen.* 2005 (279) 41-51
- 353) K. Takehira, T. Shishido, D. Shoro, K. Murakami, M. Honda, T. Kawabata, K. Takaki, T. Ohi. *J. Catal.* 2005 (231) 92-104
- 354) K. Takehira, T. Shishido, D. Shoro, K. Murakami, M. Honda, T. Kawabata, K. Takaki. *Cat. Comm.* 2004 (5) 209-213
- 355) Z. Zhang, M. Baerns. *Appl. Cat.* 1991 (75) 299-310
- 356) T. Takeguchi, S-N. Furukawa, M. Inoue, K. Eguchi. *Appl. Cat. A : Gen* 2003 (240) 223-233
- 357) J.A.C. Dias, J.M. Assaf. *J. Power Sources* 2004 (130) 106-110
- 358) B. Li, K. Muruyama, M. Murunnabi, K. Kunimori, K. Tomishigue. *Appl. Cat. A : Gen* 2004 (275) 157-172

- 359) D. Neuman, M. Kirchhoff, G. Vesper. *Cat. Today* 2004 (98) 565-574
- 360) M.M.V.M. Souza, M. Schmal. *Appl. Catal. A : Gen* 2005 (281) 19-24
- 361) K. Nagaoka, A. Jentys, J.A. Lercher. *J. Catal.* 2005 (229) 185-196
- 362) W. Wang, S.M. Stagg-Williams, F. B. Norhona, L.V. Mattos, F.B. Passos. *Cat. Today* 2004 (98) 553-563
- 363) C. Song, W. Pan. *Cat. Today* 2004 (98) 463-484
- 364) Q-H. Zhang, Y. Li, B-Q. Xu. *Cat. Today* 2004 (98) 601-605
- 365) J.A. Costa, J.M. Assaf. *J. Power Sources* 2005 (139) 176-181
- 366) B. Li, R. Watanabe, K. Maruyama, K. Kunimori, K. Tomishige. *Cat. Today* 2005 ()
- 367) J.A.C. Dias, J.M. Assaf. *J. Power Sources* 2004 (137) 264-268
- 368) A.I. Tsyganok, M. Inaba, T. Sunoda, K. Suzuki, K. Takehira, T. Hayakawa. *Appl. Catal. A: Gen.* 2004 (275) 149-155
- 369) K. M. Lee, W.Y. Lee. *Cat. Letters* 2002 (83) 65-70
- 370) F. Basile, G. Fornasari, E. Poluzzi, A. Vaccari. *Appl. Clay Science* 1998 (13) 329-345
- 371) P. Kim, Y. Kim, H. Kim, I.K. Song, J. Yi. *Appl. Catal. A: Gen.* 2004 (272) 157-166
- 372) J-G. Wang, C-J. Liu, Y-P. Zhang, K-L. Yu, X-L. Zhu, F. He. *Cat. Today* 2004 (89) 183-191
- 373) T. Takeguchi, S-N. Furukawa, M. Inoue. *J. Catal.* 2001 (202)14-24
- 374) S. Pengpanich, V. Meeyoo, T. Rirksomboon. *Cat. Today* 2004 (93-95) 95-105
- 375) T. Wu, Q. Yan, F. Mao, Z. Niu, Q. Zhang, Z. Li, H. Wan. *Cat. Today* 2004 (93-95) 121-127
- 376) J. Li, G. Lu. *Appl. Catal. A: Gen.* 2004 (273) 163-170
- 377) P. Arpentier, F. Basile, P. Del Gallo, G. Fornasari, D. Gary, V. Rosetti, A. Vaccari. *Cat. Today* 2005 (99) 99-104
- 378) F.B. Passos, E. R. Oliveira, L.V. Mattos, F.B. Norhona. *Cat. Today* 2005 (101) 23-30
- 379) P.P. Silva, F.A. Silva, H.P. Souza, A.G. Lobo, L.V. Mattos, F.B. Norhona, C.E. Hori. *Cat. Today* 2005 (101) 31-37
- 380) S. Eriksson, M. Nilsson, M. Boutonnet, S. Järas. *Cat. Today* 2005 (100) 447-451
- 381) T. Bruno, A. Beretta, G. Groppi. M. Roderi, P. Forzatti. *Cat. Today* 2005 (99) 89-98
- 382) C. Guo, J. Zhang, W. Li, P. Zhang, Y. Wang. *Cat. Today* 2004 (98) 583-587
- 383) W-Z. Sun, G-Q. Jin, X-Y. Guo. *Cat. Comm.* 2005 (6) 135-139
- 384) J. Zhu, J.G. van Ommen, A. Knoester, L. Lefferts. *J. Catal.* 2005 (230) 291-300
- 385) J. Lojewska, B. Zralka, W. Makovski, R. Dziembaj. *Cat. Today* 2005 (101) 73-80
- 386) S. Yang, J. N. Kondo, K. Hayashi, M. Hirano, K. Domen, H. Ozono. *Appl. Catal. A : Gen* 2004 (277) 239-246
- 387) V. A. Tsipuriari, Z. Zhang, X. E. Verykios. *J. Catal.* 1998 (179) 283-291
- 388) A. Bhattacharyya, V.W. Chang, D.J. Schumacher. *Appl. Clay Sci.* 1998 (13) 317-328
- 389) A.I. Tsyganok, K. Suzuki, S. Hamakawa, K. Takehira, T. Hayakawa. *Cat. Letters* 2001 (77) 1-3
- 390) R. Martínez, E. Romero, C. Guimon, R. Bilbao. *Appl. Catal. A : Gen* 2004 (274) 139-149

- 391) Z. Hou, T. Yashima. *Appl. Cat. A : Gen* 2004 (261) 205-209
- 392) J. Guo, H. Lou, H. Zhao, D. Chai, X. Zheng. *Appl. Cat. A : Gen* 2004 (273) 75-82
- 393) M.M.V.M. Souza, L. Clavé, V. Dubois, C.A.C. Pérez, M. Schmal. *Appl. Cat. A : Gen* 2004 (272) 133-139
- 394) J-H. Lee, E-G. Lee, O-S. Joo, K-D. Jung. *Appl. Cat. A : Gen* 2004 (269) 1-6
- 395) J. Juan, M.C. Román, M.J. Illán. *Appl. Cat. A : Gen* 2004 (264) 169-174
- 396) H-S. Roh, H-S. Potdar, K-W. Jun. *Cat. Today* 2004 (93-95) 39-44
- 397) D. Cheng, C. Liu, Y. Zhang. *Cat. Today* 2004 (xxxx)
- 398) T. Suetsuna, S. Suenaga, T. Fukasawa. *Appl. Cat. A : Gen* 2004 (xxxx)
- 399) J. Rynkowski, P. Samulkiewicz, A.K. Ladavos, P.J. Pomonis. *Appl. Cat. A : Gen.* 2004 (263) 1-9
- 400) R. Bouarab, O. Akdim, A. Auroux, O. Cherifi, C. Mirodatos. *Appl. Cat. A : Gen* 2004 (264) 161-168
- 401) R. Takahashi, S.Sato, T. Sodesawa, S. Tomiyama. *Appl. Cat. A : Gen* 2005 (286) 142-147
- 402) W. K. Jozwiak, M. Nowosielska, J. Rynkowski. *Appl. Cat. A : Gen* 2005 (280) 233-244
- 403) X. Chen, K. Honda, Z-G. Zhang. *Appl. Cat. A : Gen* 2004 (264) 263-271
- 404) H. S. Leacheen, E. Iglesia. *J. Catal* 2005 (230) 173-185
- 405) K. Takanae, K. Nagaoka, K. Nariai, K. Aika. *J. Catal.* 2005 (232) 268-275
- 406) K. Takanae, K. Nagaoka, K. Nariai, K. Aika. *J. Catal.* 2005 (230) 75-85
- 407) Y. He, B. Yang, G. Cheng. *Cat. Today* 2005 898) 595-600
- 408) K. Takanae, K. Nagaoka, K. Nariai, K. Aika. *J. Catal.* 2005 (229) 609-619
- 409) H-S. Roh, H.S. Potdar, K-W. Jun, J-W. Kim, Y-S. Oh. *Appl. Cat. A : Gen.* 2004 (276) 231-239
- 410) W.K. Józwiak, M. Nowosielska, J. Rynkowski. *Appl. Cat. A : Gen.* 2004 (263) 1-9
- 411) X. Chen, K. Honda, Z-G. Zhang, D. Qin, J. Lapszewicz. *Cat. Today* 1994 (21) 551-560
- 412) G. Xu, K. Shi, Y. Gao, H. Xu, Y. Wei. *J. Molec. Catal. A: Chem.* 1999 (147) 47-54
- 413) V.R. Choudhary, B.S. Uphade, A.S. Maman. *Appl. Cat. A : Gen.* 1998 (168) 33-46
- 414) J. Hagen. *Industrial catalysis: a practical approach.* 1999 Edición Wiley-VCH



# Capítulo 6

## ANEXOS

## Índice de figuras

**Figura 1.1.1.-** Aumento en la temperatura de la superficie terrestre [1].

**Figura 1.1.2.-** Efecto de los gases responsables del efecto invernadero [3].

**Figura 1.2.1.-** Esquema de una Celda de Combustible.

**Figura 1.2.2.-** Instalación de pila de combustible en una planta de tratamiento de residuos.

**Figura 1.2.3.-** Esquema de una Planta basada en Pila de Combustible.

**Figura 1.3.1.-** Transición gradual del sistema global de energía [20].

**Figura 1.6.1.-** Reacciones implicadas en los procesos de reformado de hidrocarburos con vapor de agua [i].

**Figura 1.6.2.-** Influencia de la temperatura de reacción sobre los valores de  $K_{p1}$  (—) y  $K_{p7}$  (---) para distintos hidrocarburos.

**Figura 1.6.3.-** Influencia de las variables de operación sobre la composición en el equilibrio del reformado de nafta con vapor de agua [i].

**Figura 1.6.4.-** Correlación la reacción de transformación de CO y la conversión de metano, de acuerdo con los resultados publicados por varios autores [i].

**Figura 1.7.1.-** Constante de equilibrio para la reducción de metales en distintos catalizadores [i].

**Figura 1.7.2.-** Efecto de las condiciones de reducción sobre la superficie activa.

**Figura 1.7.3.-** Turnover y tamaño de cristal de níquel [ref].

**Figura 1.8.1.-** Formación de carbono en función de la temperatura de reacción y de la relación agua/carbono.

**Figura 1.8.2.-** Isotermas para la formación de carbono en el equilibrio C-H-O a 450°C y 1.4 atm.

**Figura 1.8.3.-** Límites de formación de carbón en base a cálculos termodinámicos.

**Figura 1.8.4.-** Condiciones críticas para que se forme coque.

**Figura 1.8.5.-** Microscopía electrónica de transmisión de distintos tipos de coque. A = pirolítico, B = polimérico, C = fibras de carbón.

**Figura 1.8.6.-** Formación de carbono durante el proceso de reformado de distintos hidrocarburos.

**Figura 1.9.1.-** Estructura laminar de una hidrotalcita.

**Figura 4.1.1.-** Conversión de hidrocarburo, ensayo en blanco. Condiciones operación:  $P = P_{atm}$ ,  $T = 773-1073$  K,  $S/C = 3$  mol  $H_2O$ /átomo C.

**Figura 4.1.2.-** Distribución de productos, ensayo en blanco. Condiciones operación:  $P = P_{atm}$ ,  $T = 773-1073$  K,  $S/C = 3$  mol  $H_2O$ /átomo C.

**Figura 4.2.1.-** Influencia del tiempo de contacto sobre la conversión de hidrocarburo. ( $P = P_{atm}$ ,  $T = 823$  K,  $S/C = 3$  mol  $H_2O$ /átomo C)

**Figura 4.2.2a.-** Distribución de los distintos compuestos en la corriente de salida del reactor en función del tiempo de contacto. ( $P = P_{atm}$ ,  $T = 823$  K,  $S/C = 3$  mol  $H_2O$ /átomo C)

**Figura 4.2.2b.-** Distribución de los distintos compuestos en la corriente de salida del reactor en función del tiempo de contacto (ESCALA AMPLIADA) ( $P = P_{atm}$ ,  $T = 823$  K,  $S/C = 3$  mol  $H_2O$ /átomo C)

**Figura 4.2.3.-** Distribución de los productos de reacción. ( $P = P_{atm}$ ,  $T = 823$  K,  $S/C = 3$  mol  $H_2O$ /átomo C)

**Figura 4.2.4.-** Aproximación al equilibrio. ( $P = P_{atm}$ ,  $T = 823$  K,  $S/C = 3$  mol  $H_2O$ /átomo C)

**Figura 4.2.5.-** Distribución de los distintos compuestos en la corriente de salida del reactor en función de la temperatura de reacción. ( $P = P_{atm}$ ,  $W/F = 20$  g h/ mol hidrocarburo,  $S/C = 3$  mol  $H_2O$ / átomo C)

**Figura 4.2.6.-** Distribución de productos de reacción en función de la temperatura de reacción. ( $P = P_{atm}$ ,  $W/F = 20$  g h/ mol hidrocarburo,  $S/C = 3$  mol  $H_2O$ / átomo C)

**Figura 4.2.7.-** Relación  $CO/CO_2$  en la corriente de salida del reactor en función de la temperatura de reacción. ( $P = P_{atm}$ ,  $W/F = 20$  g h/ mol hidrocarburo,  $S/C = 3$  mol  $H_2O$ / átomo C)

**Figura 4.2.8.-** Aproximación al equilibrio termodinámico. ( $P = P_{atm}$ ,  $W/F = 20$  g h/ mol hidrocarburo,  $S/C = 3$  mol  $H_2O$ / átomo C)

**Figura 4.2.9.-** Distribución de los distintos compuestos en la corriente de salida del reactor en función de la temperatura de reacción. ( $P = P_{atm}$ ,  $T = 823$  K,  $W/F = 20$  g h/mol hidrocarburo)

**Figura 4.2.10.-** Distribución de los productos de reacción. ( $P = P_{atm}$ ,  $T = 823$  K,  $W/F = 20$  g h/mol hidrocarburo)

**Figura 4.2.11.-** Relación CO/CO<sub>2</sub> en la corriente de salida del reactor en función de la relación agua/carbono en la corriente de alimentación. (P= Patm, T = 823 K, W/F = 20 g h/mol hidrocarburo)

**Figura 4.2.12.-** Aproximación al equilibrio termodinámico. (P= Patm, T = 823 K, W/F = 20 g h/mol hidrocarburo)

**Figura 4.2.13.-** Distribución de los productos de reacción. (T = 823 K, S/C = 3 mol H<sub>2</sub>O/ át C, W/F = 20 g h/mol hidrocarburo)

**Figura 4.2.14.-** Producción molar. (T = 823 K, S/C = 3 mol H<sub>2</sub>O/ át C, W/F = 20 g h/mol hidrocarburo)

**Figura 4.2.15.-** Variación de la eficacia termodinámica con la temperatura de reacción. (P = P<sub>atm</sub>, W/F = 20 g h/ mol hidrocarburo, S/C = 3 mol H<sub>2</sub>O/ átomo C)

**Figura 4.2.16.-** Efecto de la relación agua/carbono en el alimento sobre la eficacia termodinámica obtenida en el proceso. (P= Patm, T = 823 K, W/F = 20 g h/mol hidrocarburo)

**Figura 4.3.1.-** DRX materiales calcinados (NiMgAl-HT, R67-7H).

**Figura 4.3.2.-** Conversión de hidrocarburo en función de la temperatura. (P = P<sub>atm</sub>, T = 673-973 K, S/C = 3 mol H<sub>2</sub>O/ át C, nafta/agua/H<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> = 2/38/5/55, W = 0.5 g de catalizador, W/F = 5.8 g h / mol HC, G<sub>total</sub>HSV = 225160 h<sup>-1</sup>, GHSV = 88288 h<sup>-1</sup>, LHSV = 24 h<sup>-1</sup>)

**Figura 4.3.3.-** Contenido en carbono después del ensayo catalítico a temperatura programada, t<sub>R</sub> = 270 min. (Condiciones de operación igual fig. 4.3.2)

**Figura 4.3.4.-** DRX muestras impregnadas y calcinadas.

**Figura 4.3.5.-** Conversión de hidrocarburo en función de la temperatura. (Condiciones de operación igual fig. 4.3.2)

**Figura 4.3.6.-** Contenido en carbono después del ensayo catalítico a temperatura programada, t<sub>R</sub> = 270 min. (Condiciones de operación igual fig. 4.3.2)

**Figura 4.3.7.-** DRX muestras impregnadas y calcinadas.

**Figura 4.3.8.-** Conversión de hidrocarburo en función de la temperatura. (Condiciones de operación igual fig. 4.3.2)

**Figura 4.3.9.-** Contenido en carbono después del ensayo catalítico a temperatura programada, t<sub>R</sub> = 270 min. (Condiciones de operación igual fig. 4.3.2)

**Figura 4.3.10.-** DRX muestras impregnadas y calcinadas.

**Figura 4.3.11.-** Conversión de hidrocarburo en función de la temperatura. (Condiciones de operación igual fig. 4.3.2)

**Figura 4.3.12.-** Contenido en carbono después del ensayo catalítico a temperatura programada, t<sub>R</sub> = 270 min. (Condiciones de operación igual fig. 4.3.2)

**Figura 4.4.1.a.** - Diagramas de difracción de rayos X correspondientes a las muestras preparadas para el estudio de la influencia del contenido de níquel, antes de la etapa de calcinación.

**Figura 4.4.1.b.** - Diagramas de difracción de rayos X correspondientes a las muestras preparadas para el estudio de la influencia del contenido de níquel, después de la etapa de calcinación (\* fase óxido mixto).

**Figura 4.4.2.-** Curvas de termorreducción programada para las muestras preparadas para el estudio de la influencia del contenido de níquel.

**Figura 4.4.3.-** Diagramas de difracción de rayos X correspondientes a las muestras preparadas para el estudio de la influencia del contenido de níquel después de la etapa de reducción.

**Figura 4.4.4.-** Influencia del contenido en níquel sobre la actividad catalítica. Condiciones de operación:  $P = P_{atm}$ ,  $T = 823 \text{ K}$ ,  $S/C = 3 \text{ mol H}_2\text{O}/ \text{át C}$ , nafta/agua/ $\text{H}_2/\text{N}_2 = 4/82/10/2$ ,  $W = 0.12 \text{ g de catalizador}$ ,  $W/F = 2 \text{ g h} / \text{mol HC}$ ,  $G_{total}HSV = 304000 \text{ h}^{-1}$ ,  $GHSV = 265000 \text{ h}^{-1}$ ,  $LHSV = 72 \text{ h}^{-1}$ .

**Figura 4.4.5.-** Velocidad específica de muestras con distinto contenido de níquel. (Condiciones de operación igual fig. 4.4.4)

**Figura 4.4.6.-** Velocidad intrínseca por gramo de níquel de muestras con distinto contenido de níquel. (Condiciones de operación igual fig. 4.4.4)

**Figura 4.4.7.-** Influencia del contenido en níquel sobre la resistencia del material a la formación de coque.

**Figura 4.4.8.a.-** Diagramas de difracción de rayos X correspondientes a las muestras de la serie 15-HT-Y antes de la etapa de calcinación, preparadas para estudiar la influencia de la relación aluminio/magnesio.

**Figura 4.4.8.b.-** Diagramas de difracción de rayos X correspondientes a las muestras de la serie 15-HT-Y después de la etapa de calcinación, preparadas para estudiar la influencia de la relación aluminio/magnesio.

**Figura 4.4.9.-** Curvas de termorreducción programada para la serie 15-HT-Y, de muestras preparadas para estudiar la influencia de la relación aluminio/magnesio.

**Figura 4.4.10.-** Temperatura a la cual aparece un máximo en las curvas de termorreducción programada para las muestras preparadas para estudiar la influencia de la relación aluminio/magnesio.

**Figura 4.4.11.-** Área específica de las muestras preparadas para el estudio de la influencia de la relación aluminio/magnesio.

**Figura 4.4.12.-** Tamaño de partícula de níquel correspondiente a las muestras reducidas preparadas para estudiar la influencia de la relación aluminio/magnesio.

**Figura 4.4.13.-** Dispersión del níquel en las muestras preparadas para estudiar la influencia de la relación aluminio/magnesio.

**Figura 4.4.14.-** Grado de reducción de las muestras preparadas para estudiar la influencia de la relación aluminio/magnesio.

**Figura 4.4.15.-** Área activa en las muestras preparadas para estudiar la influencia de la relación aluminio/magnesio.

**Figura 4.4.16.-** Influencia de la relación aluminio/magnesio sobre la actividad catalítica. (Condiciones de operación igual fig 4.4.4)

**Figura 4.4.17.-** Influencia de la relación aluminio/magnesio sobre la resistencia del material a la formación de coque durante el proceso de reformado de hidrocarburos con vapor de agua.

**Figura 4.4.18.-** Diagramas de difracción de rayos X de las muestras correspondientes a la serie 15-HT-cY, preparadas para estudiar la influencia de la temperatura de calcinación.

**Figura 4.4.19.-** Curvas de termorreducción programada para la serie 15-HT-Y, de muestras preparadas para estudiar la influencia de la temperatura de calcinación.

**Figura 4.4.20.-** Temperatura a la cual aparece un máximo en las curvas de termorreducción programada para las muestras preparadas para estudiar la influencia de la temperatura de calcinación.

**Figura 4.4.21.-** Área específica de las muestras preparadas para el estudio de la influencia de la temperatura de calcinación.

**Figura 4.4.22.-** Tamaño de partícula de níquel correspondiente a las muestras reducidas preparadas para estudiar la influencia de la temperatura de calcinación.

**Figura 4.4.23.-** Dispersión del níquel en las muestras preparadas para estudiar la influencia de la temperatura de calcinación.

**Figura 4.4.24.-** Grado de reducción de las muestras preparadas para estudiar la influencia de la temperatura de calcinación.

**Figura 4.4.25.-** Área activa en las muestras preparadas para estudiar la influencia de la temperatura de calcinación.

**Figura 4.4.26.-** Influencia de la temperatura de calcinación sobre la actividad catalítica. (Condiciones de operación igual fig. 4.4.4)

**Figura 4.4.27.-** Influencia de la temperatura de calcinación sobre la resistencia del material a la formación de coque durante el proceso de reformado de hidrocarburos con vapor de agua.

**Figura 4.4.28.-** Diagramas de difracción de rayos X correspondientes a las muestras preparadas para el estudio de la influencia de la temperatura de reducción.

**Figura 4.4.29.-** Tamaño de partícula de níquel correspondiente a las muestras reducidas preparadas para estudiar la influencia de la temperatura de reducción.

**Figura 4.4.30.-** Dispersión del níquel en las muestras preparadas para estudiar la influencia de la temperatura de reducción.

**Figura 4.4.31.-** Grado de reducción de las muestras preparadas para estudiar la influencia de la temperatura de reducción.

**Figura 4.4.32.-** Área activa en las muestras preparadas para estudiar la influencia de la temperatura de reducción.

**Figura 4.4.33.-** Influencia de la temperatura de reducción sobre la actividad catalítica. (Condiciones de operación igual fig 4.4.4)

**Figura 4.4.34.-** Influencia de la temperatura de reducción sobre la resistencia del material a la formación de coque durante el proceso de reformado de hidrocarburos con vapor de agua.

**Figura 4.4.35.-** Diagramas de difracción de rayos X de las muestras preparadas por precipitación para estudiar la influencia del método de incorporación del níquel, después de la etapa de calcinación.

**Figura 4.4.36.-** Diagramas de difracción de rayos X de las muestras preparadas por impregnación para estudiar la influencia del método de incorporación del níquel, después de la etapa de calcinación.

**Figura 4.4.37.-** Curvas de termorreducción programada, de muestras preparadas por precipitación para estudiar la influencia del método de incorporación del níquel.

**Figura 4.4.38.-** Curvas de termorreducción programada de muestras preparadas por impregnación para estudiar la influencia del método de incorporación del níquel.

**Figura 4.4.39.-** Temperatura a la cual aparece un máximo en las curvas de termorreducción programada para las muestras preparadas para estudiar la influencia del método de incorporación del níquel.

**Figura 4.4.40.-** Área específica de las muestras preparadas para el estudio de la influencia del método de incorporación del níquel.

**Figura 4.4.41.-** Tamaño de partícula de níquel correspondiente a las muestras reducidas preparadas para estudiar la influencia del método de incorporación del níquel.

**Figura 4.4.42.-** Dispersión del níquel en las muestras preparadas para estudiar la influencia del método de incorporación del níquel.

**Figura 4.4.43.-** Grado de reducción de las muestras preparadas para estudiar la influencia del método de incorporación del níquel.

**Figura 4.4.44.-** Área activa en las muestras preparadas para estudiar la influencia del método de incorporación del níquel.

**Figura 4.4.45.-** Influencia del método de incorporación del níquel sobre la actividad catalítica. (Condiciones de operación igual fig. 4.4)

**Figura 4.4.46.-** Influencia del método de incorporación del níquel sobre la resistencia del material a la formación de coque durante el proceso de reformado de hidrocarburos con vapor de agua.

**Figura 4.4.47.-** DRX muestras adición rápida y temperatura de envejecido del gel (muestras sin calcinar).

**Figura 4.4.48.-** DRX efecto del pH de síntesis y la concentración de iones (muestras sin calcinar).

**Figura 4.4.49.-** DRX muestras con distintos aniones interlaminares (muestras sin calcinar).

**Figura 4.4.50.-** DRX muestras adición rápida y temperatura de envejecido del gel (muestras calcinadas).

**Figura 4.4.51.-** DRX efecto del pH de síntesis y la concentración de iones (muestras calcinadas).

**Figura 4.4.52.-** DRX muestras con distintos aniones interlaminares (muestras calcinadas).

**Figura 4.4.53.-** DRX muestras sin calcinar.

**Figura 4.4.54.-** DRX muestras calcinadas.

**Figura 4.4.55.-** Conversión de hidrocarburo en función de la temperatura. ( $P = P_{atm}$ ,  $T = 673-1073$  K,  $S/C = 3$  mol  $H_2O$ / át C, nafta/agua/ $H_2/N_2 = 2/38/5/55$ ,  $W = 0.5$  g de catalizador,  $W/F = 5.8$  g h / mol HC,  $G_{total}HSV = 225160$  h<sup>-1</sup>,  $GHSV = 88288$  h<sup>-1</sup>,  $LHSV = 24$  h<sup>-1</sup>)

**Figura 4.4.56.-** Contenido de carbono de las muestras usadas en reacción. (Condiciones de operación igual figura 4.4.55)

**Figura 4.4.57.-** DRX muestras sin calcinar.

**Figura 4.4.58.-** DRX muestras calcinadas.

**Figura 4.4.59.-** Conversión del hidrocarburo en función de la temperatura. (Condiciones de operación igual figura 4.4.55).

**Figura 4.4.60.-** Contenido de carbono de las muestras usadas en reacción. (Condiciones de operación igual figura 4.4.55).

**Figura 4.5.1.-** DRX muestras del tipo **HT-M<sup>2+</sup>/Mg/Al**. a) antes de la etapa de calcinación, b) después de calcinar.

**Figura 4.5.2.-** Curvas TPR muestras del tipo **HT-M<sup>2+</sup>/Mg/Al**.

**Figura 4.5.3.-** a) Conversión de hidrocarburo y b) contenido en carbono después del ensayo catalítico a temperatura programada,  $t_R = 270$  min; muestras de tipo **HT-M<sup>2+</sup>/Mg/Al**. ( $P = P_{atm}$ ,  $T = 673-973$  K,  $S/C = 3$  mol  $H_2O$ / át C, nafta/agua/ $H_2/N_2 = 2/38/5/55$ ,  $W = 0.5$  g de catalizador,  $W/F = 5.8$  g h / mol HC,  $G_{total}HSV = 225160$  h<sup>-1</sup>,  $GHSV = 88288$  h<sup>-1</sup>,  $LHSV = 24$  h<sup>-1</sup>)

**Figura 4.5.4.-** DRX muestras del tipo **HT-Ni/M<sup>2+</sup>/Al**. a) antes de la etapa de calcinación, b) después de calcinar.

**Figura 4.5.5.-** Curvas TPR muestras del tipo **HT-Ni/M<sup>2+</sup>/Al**.

**Figura 4.5.6.-** a) Conversión de hidrocarburo y b) contenido en carbono después del ensayo catalítico a temperatura programada,  $t_R = 270$  min; muestras de tipo **HT-Ni/M<sup>2+</sup>/Al**. (Condiciones de operación igual fig. 4.5.3)

**Figura 4.5.7.-** DRX muestras del tipo **HT-Ni/Mg/M<sup>3+</sup>** a) antes de la etapa de calcinación, b) después de calcinar.



**Figura 4.5.8.-** Curvas TPR muestras del tipo **HT-Ni/Mg/M<sup>3+</sup>**.

**Figura 4.5.9.-** a) Conversión de hidrocarburo y b) contenido en carbono después del ensayo catalítico a temperatura programada,  $t_R = 270$  min; muestras de tipo **HT-Ni/Mg/M<sup>3+</sup>**. (Condiciones de operación igual fig. 4.5.3)

**Figura 4.5.10.-** DRX muestras del tipo **HT-M<sup>2+</sup>/Mg/Al**. a) antes de la etapa de calcinación, b) después de calcinar.

**Figura 4.5.11.-** Curvas TPR muestras del tipo **HT-Ni-M<sup>2+</sup>/Mg/Al**.

**Figura 4.5.12.-** Espectros de reflectancia difusa en la región UV-visible, correspondientes a las muestras del tipo **HT-Ni-M<sup>2+</sup>/Mg/Al**.

**Figura 4.5.13.-** a) Conversión de hidrocarburo, a1) conversión que presentan los distintos materiales a la temperatura 823 K y b) contenido en carbono después del ensayo catalítico a temperatura programada,  $t_R = 270$  min; muestras de tipo **HT-Ni-M<sup>2+</sup>/Mg/Al**. (Condiciones de operación igual fig. 4.5.3)

**Figura 4.5.14.-** DRX muestras del tipo **HT-Ni/Mg-M<sup>2+</sup>/Al** a) antes de la etapa de calcinación, b) después de calcinar.

**Figura 4.5.15.-** Curvas TPR muestras del tipo **HT-Ni/Mg-M<sup>2+</sup>/Al**.

**Figura 4.5.16.-** Espectros de reflectancia difusa en la región UV-visible, correspondientes a las muestras del tipo **HT-Ni/Mg-M<sup>2+</sup>/Al**.

**Figura 4.5.17.-** a) Conversión de hidrocarburo, a1) conversión que presentan los distintos materiales a la temperatura 823 K y b) contenido en carbono después del ensayo catalítico a temperatura programada,  $t_R = 270$  min; muestras de tipo **HT-Ni/Mg-M<sup>2+</sup>/Al**. (Condiciones de operación igual fig. 4.5.3)

**Figura 4.5.18.-** DRX muestras del tipo **HT- Ni/Mg/Al-M<sup>3+</sup>** a) antes de la etapa de calcinación, b) después de calcinar.

**Figura 4.5.19.-** Curvas TPR muestras del tipo **HT- Ni/Mg/Al-M<sup>3+</sup>**.

**Figura 4.5.20.-** Espectros de reflectancia difusa en la región UV-visible, correspondientes a las muestras del tipo **HT- Ni/Mg/Al-M<sup>3+</sup>**.

**Figura 4.5.21.-** a) Conversión de hidrocarburo, a1) conversión que presentan los distintos materiales a la temperatura 823 K y b) contenido en carbono después del ensayo catalítico a temperatura programada,  $t_R = 270$  min; muestras de tipo **HT- Ni/Mg/Al-M<sup>3+</sup>**. (Condiciones de operación igual fig. 4.5.3)

**Figura 4.5.22.-** Reconstrucción de la estructura de un HDL por rehidratación del mismo después de la etapa de calcinación.

**Figura 4.5.23.-** DRX muestras sin calcinar.

**Figura 4.5.24.-** DRX muestras calcinadas.

**Figura 4.5.25.-** Conversión del hidrocarburo en función de la temperatura. ( $P = P_{atm}$ ,  $T = 673-1073$  K,  $S/C = 3$  mol  $H_2O/$  át C, nafta/agua/ $H_2/N_2 = 2/38/5/55$ ,  $W = 0.5$  g de catalizador,  $W/F = 5.8$  g h / mol HC,  $G_{total}HSV = 225160$  h<sup>-1</sup>,  $GHSV = 88288$  h<sup>-1</sup>,  $LHSV = 24$  h<sup>-1</sup>)

**Figura 4.5.26.-** Contenido de carbono de las muestras usadas en reacción. (Condiciones de operación igual fig. 4.5.25)

**Figura 4.5.27.-** Diagrama de difracción correspondiente a los materiales impregnados usando diferentes disolventes. En la figura se observa también el diagrama de difracción de rayos X correspondiente al soporte utilizado para la impregnación antes y después de la etapa de calcinación.

**Figura 4.5.28.-** Conversión de hidrocarburo en función de la temperatura. ( $P = P_{atm}$ ,  $T = 673-1073$  K,  $S/C = 3$  mol  $H_2O/$  át C, nafta/agua/ $H_2/N_2 = 2/38/5/55$ ,  $W = 0.5$  g de catalizador,  $W/F = 5.8$  g h / mol HC,  $G_{total}HSV = 225160$  h<sup>-1</sup>,  $GHSV = 88288$  h<sup>-1</sup>,  $LHSV = 24$  h<sup>-1</sup>)

**Figura 4.5.29.-** Contenido de carbono de las muestras usadas en reacción. (Condiciones de operación igual fig. 4.5.28)

**Figura 4.5.30.-** DRX de los materiales usados como soportes, a) antes de calcinar y b) después de calcinar.

**Figura 4.5.31.-** Conversión de hidrocarburo. (Condiciones de operación igual fig. 4.5.28)

**Figura 4.5.32.-** Conversión de hidrocarburo. (Condiciones de operación igual fig. 4.5.28)

**Figura 4.5.33.-** Conversión de hidrocarburo. (Condiciones de operación igual fig. 4.5.28)

**Figura 4.5.34.-** Conversión de hidrocarburo. (Condiciones de operación igual fig. 4.5.28)

**Figura 4.5.35.-** Conversión de hidrocarburo. (Condiciones de operación igual fig. 4.5.28)

**Figura 4.5.36.-** Conversión de hidrocarburo. (Condiciones de operación igual fig. 4.5.28)

**Figura 4.5.37.-** Conversión de hidrocarburo. (Condiciones de operación igual fig. 4.5.28)

**Figura 4.5.38.-** Conversión de hidrocarburo. (Condiciones de operación igual fig. 4.5.28)

**Figura 4.5.39.-** Conversión de hidrocarburo. (Condiciones de operación igual fig. 4.5.28)

**Figura 4.5.40.-** Conversión de hidrocarburo. (Condiciones de operación igual fig. 4.5.28)

**Figura 4.6.1.-** Conversión de hidrocarburo en función del tiempo de reacción. Condiciones de operación:  $P = P_{atm}$ ,  $T = 1023$  K,  $SC = 1$  mol  $H_2O/$ átomo C,  $W/F = 5$  gcat h/mol hidrocarburo,  $GHSV = 121000$  h<sup>-1</sup>,  $P_{CnHm} = 4$  kPa,  $P_{H_2O} = 27$  kPa.

**Figura 4.6.2.-** Distribución de los productos de reacción en función del tiempo de reacción. Condiciones de operación:  $P = P_{atm}$ ,  $T = 1023$  K,  $SC = 3$  mol  $H_2O/$ átomo C,  $W/F = 5$  gcat h/mol hidrocarburo,  $GHSV = 172520$  h<sup>-1</sup>,  $P_{CnHm} = 4$  kPa,  $P_{H_2O} = 82$  kPa.

**Figura 4.6.3.-** Conversión de hidrocarburo en función del tiempo de reacción. Condiciones de operación:  $P = P_{atm}$ ,  $T = 1023$  K,  $SC = 3$  mol  $H_2O/$ átomo C,  $W/F = 5$  gcat h/mol hidrocarburo,  $GHSV = 172520$  h<sup>-1</sup>,  $P_{CnHm} = 4$  kPa,  $P_{H_2O} = 82$  kPa.

**Figura 4.6.4.-** Distribución de los productos de reacción en función del tiempo de reacción. Condiciones de operación:  $P = P_{atm}$ ,  $T = 1023$  K,  $S/C = 3$  mol  $H_2O$ /átomo C,  $W/F = 5$  gcat h/mol hidrocarburo,  $G_{HSV} = 172520$  h<sup>-1</sup>,  $P_{CnHm} = 4$  kPa,  $P_{H_2O} = 82$  kPa.

**Figura 4.6.5.-** Variación de la conversión de hidrocarburo en función del tiempo de reacción. Condiciones de operación:  $P = P_{atm}$ ,  $T = 823$  K,  $S/C = 3$  mol  $H_2O$ / át C, nafta/agua/ $H_2/N_2 = 4/82/0/12$ ,  $W = 0.12$  g de catalizador,  $W/F = 2$  g h / mol HC,  $G_{totalHSV} = 304000$  h<sup>-1</sup>,  $G_{HSV} = 265000$  h<sup>-1</sup>,  $LHSV = 72$  h<sup>-1</sup>.

**Figura 4.6.6.-** Variación de la conversión relativa de hidrocarburo en función del tiempo de reacción. Condiciones de operación:  $P = P_{atm}$ ,  $S/C = 3$  mol  $H_2O$ / át C, nafta/agua/ $0/N_2 = 4/82/0/12$ ,  $W = 0.12$  g de catalizador,  $W/F = 2$  g h / mol HC,  $G_{totalHSV} = 304000$  h<sup>-1</sup>,  $G_{HSV} = 265000$  h<sup>-1</sup>,  $LHSV = 72$  h<sup>-1</sup>.

**Figura 4.6.7.-** Desactivación del catalizador en presencia de hidrógeno o no en la corriente alimento. Condiciones de operación:  $P = P_{atm}$ ,  $T = 823$  K,  $S/C = 3$  mol  $H_2O$ / át C,  $W/F = 2$  g h / mol HC,  $G_{totalHSV} = 304000$  h<sup>-1</sup>,  $G_{HSV} = 265000$  h<sup>-1</sup>,  $LHSV = 72$  h<sup>-1</sup>. Con  $H_2$ :  $P_{H_2} = 10$  kPa; sin  $H_2$ :  $P_{H_2} = 0$  kPa.

**Figura 4.6.8.-** Desactivación del catalizador en función de la relación agua/carbono. Catalizador 5-HT. Condiciones de operación:  $P = P_{atm}$ ,  $T = 823$  K,  $S/C = 3-5$  mol  $H_2O$ / át C,  $W/F = 5$  g h / mol HC,  $G_{totalHSV} = 139000$  h<sup>-1</sup>,  $LHSV = 34$  h<sup>-1</sup>,  $P_{CnHm} = 2$  kPa. ( $S/C=3$ :  $P_{H_2O} = 40$  kPa,  $S/C=4$ :  $P_{H_2O} = 54$  kPa,  $S/C=5$ :  $P_{H_2O} = 67$  kPa)

**Figura 4.6.9.-** Desactivación del catalizador en función de la relación agua/carbono. Catalizador 5-HT. Condiciones de operación:  $P = P_{atm}$ ,  $T = 823$  K,  $S/C = 3-5$  mol  $H_2O$ /átomo C,  $W/F = 5$  gcat h/mol hidrocarburo,  $G_{totalHSV} = 139000$  h<sup>-1</sup>,  $LHSV = 34$  h<sup>-1</sup>,  $P_{CnHm} = 2$  kPa. ( $S/C=3$ :  $P_{H_2O} = 40$  kPa,  $S/C=4$ :  $P_{H_2O} = 54$  kPa,  $S/C=5$ :  $P_{H_2O} = 67$  kPa)

**Figura 4.7.1.-** Conversión de hidrocarburo en función de la temperatura de reacción. Condiciones de operación  $P = P_{atm}$ ,  $T = 673-973$  K,  $S/C = 3$  mol  $H_2O$ / át C, hidrocarburo/agua/ $H_2/N_2 = 2/38/5/55$ ,  $W = 0.5$  g de catalizador,  $W/F = 5.8$  g h / mol HC,  $G_{totalHSV} = 225160$  h<sup>-1</sup>,  $G_{HSV} = 88288$  h<sup>-1</sup>,  $LHSV = 24$  h<sup>-1</sup>.

**Figura 4.7.2.** Distribución de productos obtenida en el reformado de GAS NATURAL

**Figura 4.7.3.-** Distribución de productos obtenida en el reformado de NAFTA.

**Figura 4.7.4.-** Distribución de productos obtenida en el reformado de DIESEL.

**Figura 4.8.1.-** Influencia de la presión parcial de hidrocarburo y del tiempo de contacto sobre la conversión de hidrocarburo a 773K. ( $P_B$  varía entre 37.33 y 82 kPa)

**Figura 4.8.2.-** Influencia de la presión parcial de hidrocarburo y del tiempo de contacto sobre la conversión de hidrocarburo a 773K. ( $P_A = 2.43$  kPa)

**Figura 4.8.3.-** Influencia de la presión parcial de hidrocarburo y del tiempo de contacto sobre la conversión de hidrocarburo a 823K. ( $P_B$  varía entre 37.33 y 82 kPa)

**Figura 4.8.4.-** Influencia de la presión parcial de hidrocarburo y del tiempo de contacto sobre la conversión de hidrocarburo a 823K. ( $P_A = 2.43$  kPa)

**Figura 4.8.5.-** Influencia de la presión parcial de hidrocarburo y del tiempo de contacto sobre la conversión de hidrocarburo a 873K. ( $P_B$  varía entre 37.33 y 82 kPa)

**Figura 4.8.6.-** Influencia de la presión parcial de hidrocarburo y del tiempo de contacto sobre la conversión de hidrocarburo a 873K. ( $P_A = 2.43$  kPa)

**Figura 4.8.7.-** Dependencia del tipo Arrhenius de la constante cinética en función de la temperatura de reacción.

**Figura 4.8.8.-** Energía de activación en función del número de átomos de carbono en el hidrocarburo, obtenido para catalizadores de níquel determinada por diferentes autores [\[ref\]](#).

**Figura 4.8.9.-** Velocidad de reacción observada frente a velocidad de reacción experimental obtenida para el proceso de reformado de hidrocarburos con vapor de agua.

**Figura 4.9.1.-** Adsorción de las moléculas reactantes sobre la superficie del catalizador.

**Figura 4.9.2.-** reacción entre las especies adsorbidas y disociadas.

**Figura 4.9.3.-** DRX materiales sin calcinar

**Figura 4.9.4.-** DRX materiales calcinados.

**Figura 4.9.5.-** Curvas de termorreducción programada.

**Figura 4.9.7.-** a) conversión de hidrocarburo en función de la temperatura y b) conversión de hidrocarburo a 823 K ( $P = P_{atm}$ ,  $T = 673-1073$  K,  $S/C = 3$  mol  $H_2O$ / át C, nafta/agua/ $H_2/N_2 = 2/38/5/55$ ,  $W = 0.5$  g de catalizador,  $W/F = 5.8$  g h / mol HC,  $G_{total}HSV = 225160$  h<sup>-1</sup>,  $GHSV = 88288$  h<sup>-1</sup>,  $LHSV = 24$  h<sup>-1</sup>)

**Figura 4.9.8.-** Contenido en carbono después del ensayo catalítico a temperatura programada,  $t_R = 270$  min. (cond. operación igual figura 4.9.7)

**Figura 4.9.9.-** Espectro FTIR de CO adsorbido a temperatura ambiente sobre la muestra NiMg

**Figura 4.9.10.-** Espectro FTIR de CO adsorbido a temperatura ambiente sobre la muestra NiMgAl

**Figura 4.9.11.-** Espectro FTIR de CO adsorbido a temperatura ambiente sobre la muestra NiMgAlCe

**Figura 4.9.12.-** Espectro FTIR de CO adsorbido a temperatura ambiente sobre la muestra NiAl

**Figura 4.9.13.-** Espectro FTIR de CO adsorbido a temperatura ambiente sobre la muestra NiMgCoAl

**Figura 4.9.14.-** Espectro FTIR de CO adsorbido a temperatura ambiente sobre la muestra NiLiAl

**Figura 4.9.15.-** Espectro FTIR de CO adsorbido a temperatura ambiente sobre las distintas muestras de níquel.

## Índice de tablas

**Tabla 1.3.1.-** Características, ventajas y desventajas de los distintos tipos de pilas de combustible.

**Tabla 1.5.1.-** Densidad de energía de distintos combustibles [ref].

**Tabla 1.6.1.-** Cinética del reformado de metano [i].

**Tabla 1.6.2.-** Cinética del reformado de hidrocarburos con vapor de agua [i].

**Tabla 1.6.3.-** Influencia del soporte sobre los coeficientes cinéticos en el reformado de etano con vapor de agua.

**Tabla 1.7.1.-** Entalpías de formación de los óxidos de metales de transición del grupo VIII [ref].

**Tabla 1.7.2.-** composición de algunos catalizadores comerciales [i].

**Tabla 1.7.3.-** Área activa y velocidad específica para distintos catalizadores del tipo Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

**Tabla 1.7.4.-** Relación entre forma y tamaño de partículas, caída de presión y velocidad efectiva [ref].

**Tabla 1.8.1.-** Distintos tipos de coque, parámetros críticos para que se formen y fenómenos que producen.

**Tabla 4.1.1.-** Estudio de la existencia de restricciones difusionales.

**Tabla 4.3.1.-** Caracterización de las muestras calcinadas (NiMgAl-HT, R67-7H).

**Tabla 4.3.2.-** Caracterización de las muestras reducidas (NiMgAl-HT, R67-7H).

**Tabla 4.3.3.-** Estimación de la actividad intrínseca del níquel (NiMgAl-HT, R67-7H).

**Tabla 4.3.4.-** Caracterización de materiales convencionales calcinados.

**Tabla 4.3.5.-** Caracterización de materiales convencionales después de la etapa de reducción.

**Tabla 4.3.6.-** estimación de la actividad intrínseca del níquel (materiales convencionales)

**Tabla 4.3.7.-** Caracterización de materiales convencionales preparados con área específica elevada, impregnados y calcinados.

**Tabla 4.3.8.-** Caracterización de materiales convencionales preparados con área específica elevada, después de la etapa de reducción.

**Tabla 4.3.9.-** Estimación de la actividad intrínseca del níquel (materiales convencionales preparados con elevada área superficial)

**Tabla 4.3.10.-** Caracterización de materiales de naturaleza zeolítica y otros materiales mesoporosos, impregnados y calcinados.

**Tabla 4.3.11.-** Caracterización de materiales de naturaleza zeolítica y otros materiales mesoporosos, después de la etapa de reducción.

**Tabla 4.3.12.-** Estimación de la actividad intrínseca del níquel (materiales de naturaleza zeolítica y otros materiales mesoporosos).

**Tabla 4.4.1.-** Caracterización correspondiente a las muestras preparadas para el estudio de la influencia del contenido de níquel.

**Tabla 4.4.3.-** Composición de las muestras preparadas para estudiar la relación aluminio/magnesio.

**Tabla 4.4.2.-** Caracterización correspondiente a las muestras preparadas para el estudio de la influencia del contenido de níquel después de la etapa de reducción.

**Tabla 4.4.3.-** Actividad intrínseca de las muestras con distinto contenido en níquel.

**Tabla 4.4.4.-** Composición de las muestras preparadas para estudiar la relación aluminio/magnesio.

**Tabla 4.4.5.-** Actividad intrínseca de las muestras con distinta relación aluminio/magnesio (serie 15-HT-Y).

**Tabla 4.4.6.-** Composición de las muestras preparadas para estudiar la temperatura de calcinación.

**Tabla 4.4.7.-** Actividad intrínseca de las muestras calcinadas a distintas temperaturas (serie 15-HT-cY).

**Tabla 4.4.8.-** Composición de las muestras preparadas para estudiar la temperatura de reducción.

**Tabla 4.4.9.-** Actividad intrínseca de las muestras activadas a temperaturas de reducción diferentes (serie 15-HT-rY).

**Tabla 4.4.10.-** Composición de las muestras preparadas para estudiar del método de incorporación del níquel.

**Tabla 4.4.11.-** Actividad intrínseca de las muestras con distinto contenido en níquel introducido por impregnación.

**Tabla 4.4.12.-** Caracterización de las muestras calcinadas.

**Tabla 4.4.13.-** Caracterización de las muestras reducidas.

**Tabla 4.4.14.-** Conversión de hidrocarburo y contenido en carbono de las muestras después del test catalítico. ( $P = P_{atm}$ ,  $T = 823 \text{ K}$ ,  $S/C = 3 \text{ mol H}_2\text{O}/ \text{át C}$ , nafta/agua/ $\text{H}_2/\text{N}_2 = 2/38/5/55$ ,  $W = 0.4 \text{ g}$  de catalizador,  $W/F = 4.6 \text{ g h} / \text{mol HC}$ ,  $G_{total}HSV = 281450 \text{ h}^{-1}$ ,  $GHSV = 110360 \text{ h}^{-1}$ ,  $LHSV = 30 \text{ h}^{-1}$ )

**Tabla 4.4.15.-** Caracterización muestras calcinadas.

**Tabla 4.4.16.-** Caracterización muestras reducidas.

**Tabla 4.4.17.-** Actividad intrínseca de los materiales preparados por métodos de síntesis diferentes.

**Tabla 4.4.18.-** Parámetros cristalográficos.

**Tabla 4.4.19.-** Caracterización muestras calcinadas.

**Tabla 4.4.20.-** Caracterización muestras reducidas.

**Tabla 4.4.21.-** Actividad intrínseca.

**Tabla 4.5.1.-** Composición de las muestras tipo **HT-M<sup>2+</sup>/Mg/Al**.

**Tabla 4.5.2.-** Caracterización de las muestras tipo **HT-M<sup>2+</sup>/Mg/Al** calcinadas.

**Tabla 4.5.3.-** Caracterización de las muestras tipo **HT-M<sup>2+</sup>/Mg/Al** reducidas.

**Tabla x.-** Estimación de la actividad intrínseca del níquel.

**Tabla 4.5.4.-** Composición de las muestras de tipo **HT-Ni/M<sup>2+</sup>/Al**.

**Tabla 4.5.5.-** Caracterización de las muestras de tipo **HT-Ni/M<sup>2+</sup>/Al**.

**Tabla 4.5.6.-** Estimación de la actividad intrínseca del níquel.

**Tabla 4.5.7.-** Composición de las muestras de tipo **HT-Ni/Mg/M<sup>3+</sup>**.

**Tabla 4.5.8.-** Caracterización de las muestras de tipo **HT-Ni/Mg/M<sup>3+</sup>**.

**Tabla 4.5.9.-** Estimación de la actividad intrínseca del níquel.

**Tabla 4.5.10.-** Composición de las muestras tipo **HT-Ni-M<sup>2+</sup>/Mg/Al**.

**Tabla 4.5.11.-** Caracterización de las muestras tipo **HT-Ni-M<sup>2+</sup>/Mg/Al** calcinadas.

**Tabla 4.5.12.-** Caracterización de las muestras tipo **HT-Ni-M<sup>2+</sup>/Mg/Al** reducidas.

**Tabla 4.5.13.-** Estimación de la actividad intrínseca del níquel.

**Tabla 4.5.14.-** Composición de las muestras de tipo **HT-Ni/Mg-M<sup>2+</sup>/Al**.

**Tabla 4.5.15.-** Caracterización de las muestras de tipo **HT-Ni/Mg-M<sup>2+</sup>/Al** calcinadas.

**Tabla 4.5.16.-** Caracterización de las muestras de tipo **HT-Ni/Mg-M<sup>2+</sup>/Al** reducidas.

**Tabla 4.5.17.-** Estimación de la actividad intrínseca del níquel.

**Tabla 4.5.18.-** Composición de las muestras de tipo **HT- Ni/Mg/Al-M<sup>3+</sup>**.

**Tabla 4.5.19.-** Caracterización de las muestras de tipo **HT- Ni/Mg/Al-M<sup>3+</sup>** calcinadas.

**Tabla 4.5.20.-** Caracterización de las muestras de tipo **HT- Ni/Mg/Al-M<sup>3+</sup>** reducidas.

**Tabla 4.5.21.-** Estimación de la actividad intrínseca del níquel.

**Tabla 4.5.22.-** Caracterización de las muestras calcinadas.

**Tabla 4.5.23.-** Caracterización muestras reducidas.

**Tabla 4.5.24.-** Estimación de la actividad intrínseca.

**Tabla 4.5.25.-** Caracterización de las muestras calcinadas.

**Tabla 4.5.26.-** Caracterización de las muestras reducidas.

**Tabla 4.5.27.-** Estimación de la actividad intrínseca del níquel.

**Tabla 4.5.28.-** Composición de los materiales utilizados como soportes sobre los cuales se han introducido las especies activas y/o promotores por impregnación.



**Tabla 4.5.29.-** Caracterización de los soportes calcinados.

**Tabla 4.8.1.-** Valores de la velocidad de reacción obtenido para distintas composiciones de la mezcla reactante y temperatura de reacción.

**Tabla 4.8.2.-** Parámetros cinéticos obtenidos para distintas composiciones de la mezcla reactante y temperaturas de reacción estudiadas.

**Tabla 4.8.3.-** parámetros cinéticos estimados para el proceso de reformado de hidrocarburos con vapor de agua.

**Tabla 4.9.1.-** Composición másica de los materiales.

**Tabla 4.9.2.-** Caracterización correspondiente a las muestras calcinadas.

**Tabla 4.9.3.-** Caracterización muestras reducidas.

**Tabla 4.9.4.-** estimación de la actividad intrínseca del níquel

## Índice de esquemas

**Esquema 1.6.1.-** Secuencia de reacciones, reformado de metano.

**Esquema 1.6.2.-** Secuencia de reacciones, reformado de metano.

**Esquema 1.6.3.-** Formación de centros activos en una superficie de  $\text{NiAl}_2\text{O}_4$ .

**Esquema 1.6.4.-** Secuencia de reacciones en el reformado de hidrocarburos con 2 o más átomos de carbono.

**Esquema 1.6.5.-** Adsorción de hidrocarburo sobre centros metálicos.

**Esquema 1.6.6.-** Formación de intermedios o productos.

**Esquema 1.6.7.-** Formación de intermedios o productos.

**Esquema 1.6.8.-** Formación de especies  $\text{C}_1$ .

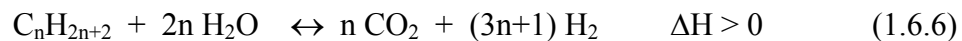
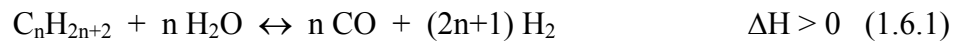
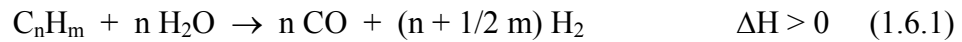
**Esquema 1.6.9.-** Formación de productos en el reformado de metano con vapor de agua sobre catalizadores  $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$ .

**Esquema 1.6.10.-** Formación de productos en la reacción de transformación de CO con agua.

**Esquema 1.8.1.-** Mecanismo de desactivación por formación de coque.

**Esquema 1.8.2.-** Relaciones entre actividad y mecanismos de desactivación que tienen lugar durante el proceso de reformado.

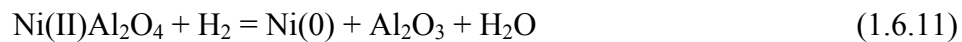
## Lista de reacciones



$$K_{p1} = \frac{(2n+1)^{2n+1} \alpha^{3n+1} p^{2n}}{(1+\alpha)^{n+1} (1+n+2n\alpha)^{2n}} \quad (1.6.8)$$

$$r = \frac{1.1 \cdot 10^9 \exp(-15.6 \cdot 10^3 / T)}{1 + a A/H + b CO} \quad (1.6.9)$$

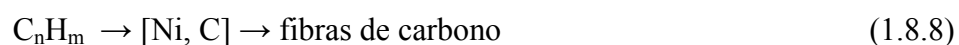
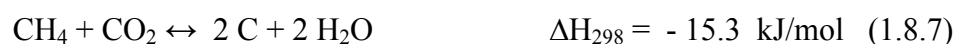
$$r = \frac{KM}{(1 + K_H^{0.5} + K_W A/H)^n} \quad (1.6.10)$$



$$r = cte hc^{0.54} A^{-0.33} H^{0.2} \quad (1.6.12)$$



$$D_{ef} = \frac{\varepsilon p}{\tau} \frac{1}{1/D_B + 1/D_K} \quad (1.7.3)$$



$$r = k P_A^a \cdot P_B^b \quad (4.11.1)$$

$$k = k_0 \cdot \exp (-E_a/RT) \quad (4.11.2)$$

## Lista de acrónimos y abreviaturas

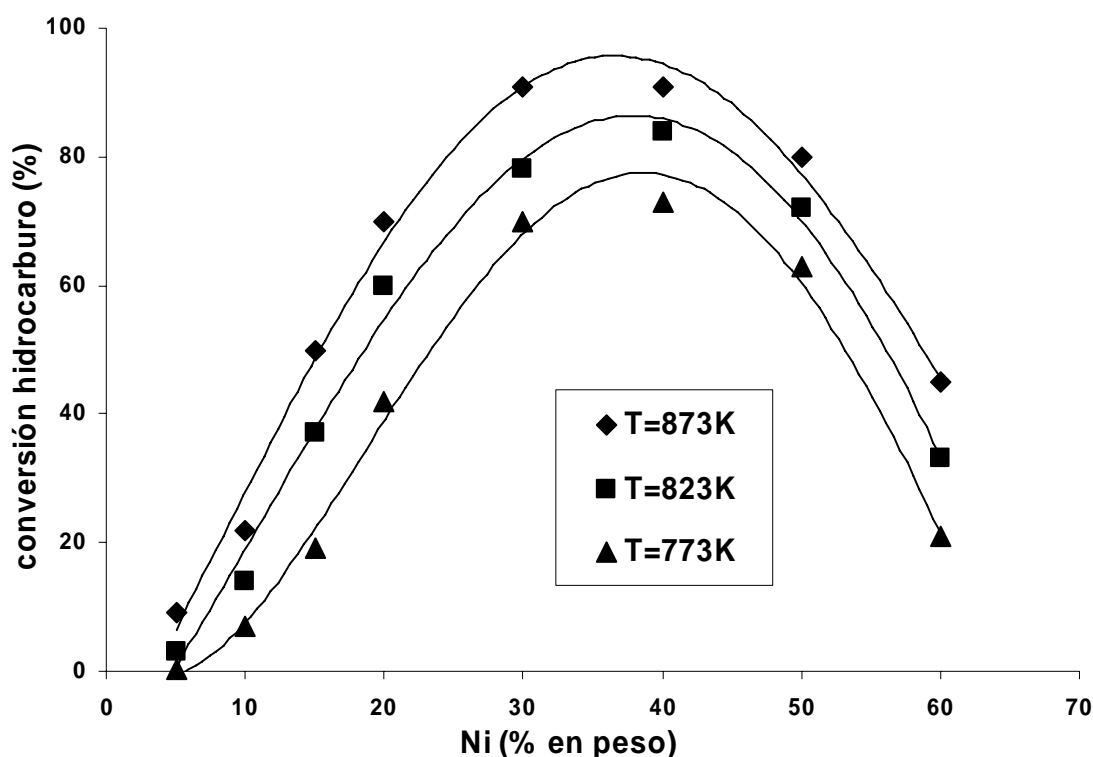
- AFC: Pilas de combustible alcalinas (Alkaline Fuel Cell)
- PAFC: Pilas de combustible de ácido fosfórico (Phosphoric Acid Fuel Cell)
- PEMFC: Pilas de combustible de polímeros sólidos (Proton Exchange Membrane Fuel Cell)
- MCFC: Pilas de combustible de carbonatos fundidos (Molten Carbonate Fuel Cell)
- SOFC: Pilas de combustible de óxidos sólidos (Solid Oxide Fuel Cell)
- SR: Reformado con vapor (Steam reforming)
- P : presión total del sistema
- T : temperatura del lecho catalítico; temperatura de reacción
- W: masa de catalizador
- S/C: relación agua/carbono en el alimento expresada en moles de agua/átomo gramo de carbono
- GHSV: velocidad espacial del gas con respecto al lecho catalítico
 
$$\text{GHSV} = \frac{\text{caudal de gas total (ml / h)}}{\text{volumen ocupado por el catalizador (ml)}}$$
- W/F: tiempo de contacto expresado por la relación catalizador/hidrocarburo,
 
$$\text{W/F} = \frac{\text{masa de catalizador (g)}}{\text{caudal molar de hidrocarburo (mol } C_n H_m \text{ / h)}}$$
- $Q_{\text{gas total}}$ : caudal total de alimento ( $C_n H_m$ ,  $H_2 O_{\text{vapor}}$ ,  $H_2$ ,  $N_2$ ) medido en condiciones normales.
- WGS: reacción de Water Gas Shift
- HT: hidrotalcita
- HDL: hidróxido doble laminar
- TPR : termoreducción programada
- DRX: difracción de rayos X
- $d_{Ni}$  : diámetro de las partículas de níquel (Å)
- $A_{Ni}$  : área total de las partículas de níquel, área activa ( $m^2 Ni/g_{\text{cat}}$ )
- r: velocidad de reacción (mol de hidrocarburo convertido/ $g_{\text{cat}}/h$ )

- actividad intrínseca (mol de hidrocarburo convertido/m<sup>2</sup> Ni/h)
- $k_0$  factor pre-exponencial (mol g<sub>cat</sub><sup>-1</sup> h<sup>-1</sup> atm<sup>-2</sup>)
- $E_a$  energía de activación (kJ/mol)
- $k$  constante de velocidad para la reacción de reformado (mol g<sub>cat</sub><sup>-1</sup> h<sup>-1</sup> atm<sup>-(a+b)</sup>)
- $k_A$  constante de velocidad para la adsorción del hidrocarburo
- $k_B$  constante de velocidad para la adsorción del vapor de agua
- $K_A$  constante de equilibrio para la adsorción del hidrocarburo
- $K_B$  constante de equilibrio para la adsorción del vapor de agua
- $a$  orden de reacción para el hidrocarburo
- $b$  orden de reacción para el vapor de agua
- $P_A$  presión parcial de hidrocarburo (atm)
- $P_B$  presión parcial del vapor de agua (atm)
- $P_{CO}$  presión parcial de CO (atm)
- $P_{CO_2}$  presión parcial de CO<sub>2</sub> (atm)
- $P_{H_2}$  presión parcial de H<sub>2</sub> (atm)
- $P_{H_2O}$  presión parcial de H<sub>2</sub>O (atm)
- $P_{iC_8}$  presión parcial de H<sub>2</sub>O (atm)
- $P_{C_nH_m}$  presión parcial de hidrocarburo C<sub>n</sub>H<sub>m</sub> (atm)
- $R$  constante de los gases (J/mol K)
-

## Comparación de los resultados obtenidos en ensayos isotermos con los obtenidos en ensayos a temperatura programada

### ENSAYOS ISOTERMOS

En la figura A.1 podemos ver la conversión que alcanza el hidrocarburo en un ensayo isoterma realizado en las mismas condiciones de operación para distintas muestras preparadas con distinto contenido de níquel.

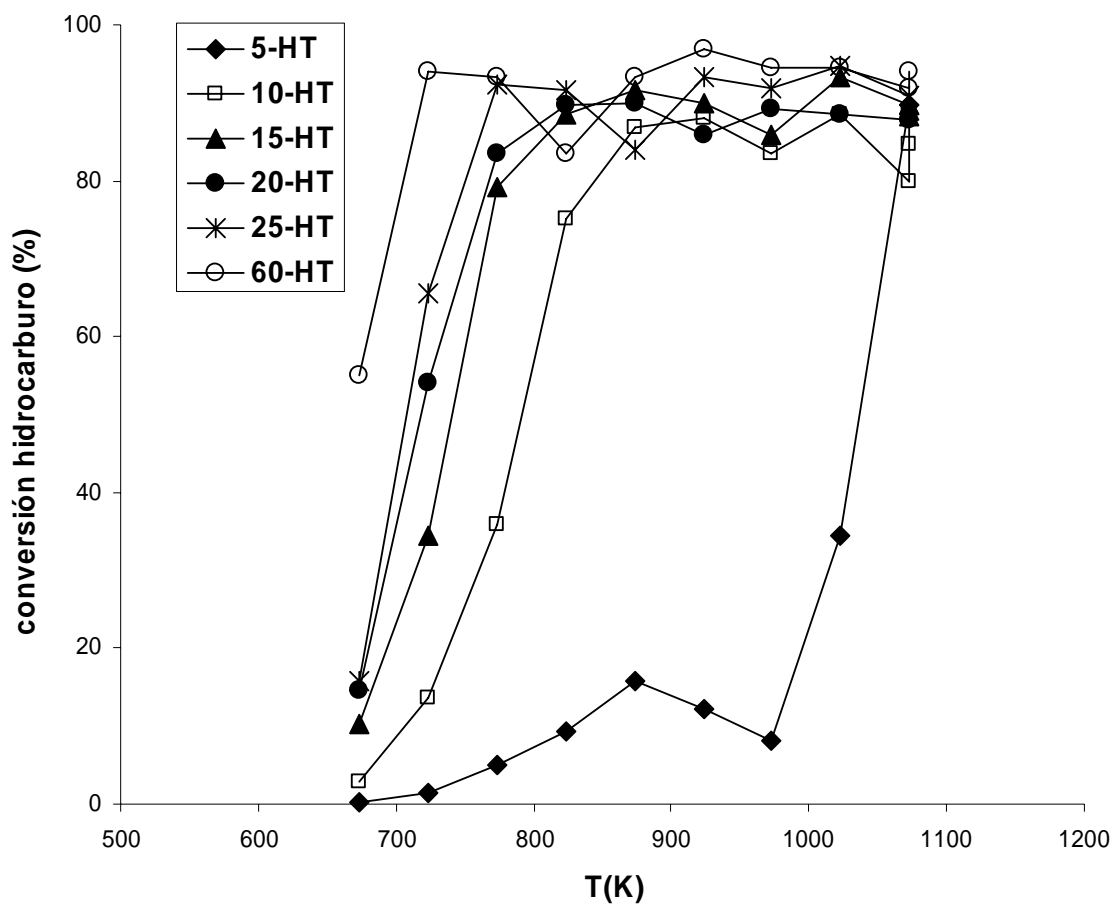


**Figura A.1.-** Conversión de hidrocarburo en función de la carga de níquel Condiciones de operación:  $P = P_{atm}$ ,  $T = 823 \text{ K}$ ,  $S/C = 3 \text{ mol H}_2\text{O}/ \text{át C}$ , nafta/agua/ $\text{H}_2/\text{N}_2 = 4/82/10/2$ ,  $W = 0.25 \text{ g}$  de catalizador,  $W/F = 2 \text{ g h} / \text{mol HC}$ ,  $G_{total}HSV = 304000 \text{ h}^{-1}$ ,  $GHSV = 265000 \text{ h}^{-1}$ ,  $LHSV = 72 \text{ h}^{-1}$ .

El resultado de conversión que aparece en la figura es el que corresponde a un tiempo de reacción de 45 minutos. En la figura vemos que la conversión aumenta con el contenido de níquel hasta un 40% de níquel en peso, a partir de este valor vemos que la conversión disminuye al aumentar el contenido de níquel.

## ENSAYOS A TEMPERATURA PROGRAMADA

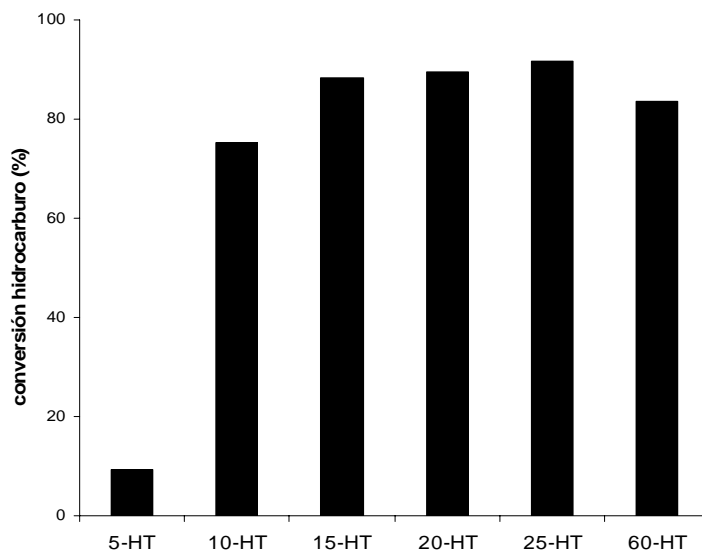
En la figura A.2 vemos como varía la conversión de hidrocarburo en función de la temperatura de reacción para muestras con distinto contenido en níquel, obtenida durante un ensayo a temperatura programada.



**Figura A.2.-** conversión de hidrocarburo que presentan las muestras preparadas con diferente contenido de níquel, ensayo a temperatura programada, condiciones de operación:  $P = P_{atm}$ ,  $T = 673-1073$  K,  $S/C = 3$  mol  $H_2O$ / át C, nafta/agua/ $H_2/N_2 = 2/38/4/56$ ,  $W = 0.5$  g de catalizador,  $W/F = 5.8$  g h / mol HC,  $G_{total}HSV = 225160$   $h^{-1}$ ,  $GHSV = 88288$   $h^{-1}$ ,  $LHSV = 24$   $h^{-1}$ .

En la figura A.2 podemos ver como la conversión de hidrocarburo aumenta con el contenido en níquel a temperaturas por debajo de 823 K, a partir de esta temperatura podemos ver que la conversión para muestras con contenido de níquel elevado puede ser menor que para muestras con menor contenido de níquel.





**Figura A.3.-** comparación de la conversión de hidrocarburo para las distintas muestras, a  $T = 773$  K, de los resultados obtenidos en el ensayo a temperatura programada. Condiciones de operación igual que en figura A.2.

La disminución de la conversión observada en las curvas de conversión a temperatura programada está relacionada con la resistencia a la deposición de carbono que presentan las distintas muestras estudiadas. En la tesis de Ohio, en la que se estudia la naturaleza de los centros activos para la reacción de reformado de hidrocarburos con vapor de agua, más concretamente de n-butano, se presenta un estudio en el cual se estima la velocidad de formación de carbono de muestras con distinto contenido en níquel, a partir del aumento de peso de la muestra. El ensayo se ha realizado en unas condiciones de operación determinadas, a temperatura programada y en una termobalanza. En este ensayo se pone de manifiesto que en las muestras con mayor contenido en níquel se empieza a detectar el aumento de peso a temperatura más baja, a igualdad del resto de condiciones de operación; y que la temperatura a la cual comienza a detectarse el aumento de peso aumenta cuanto menor es el contenido de níquel. También nosotros vemos como la disminución de la conversión tiene lugar a temperatura más baja cuanto mayor es el contenido de níquel en la muestra.

En la figura A.4 podemos ver la temperatura a la cual se observa la disminución de la conversión para las distintas muestras estudiadas:

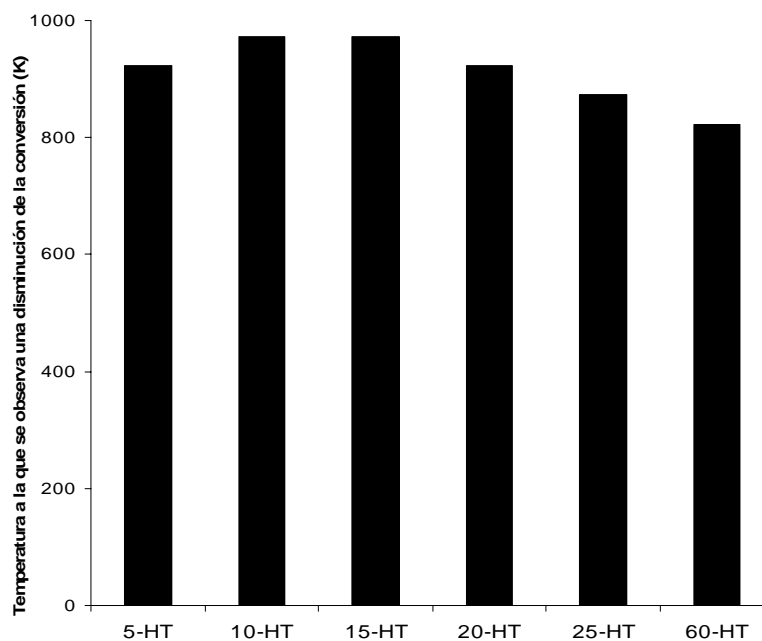


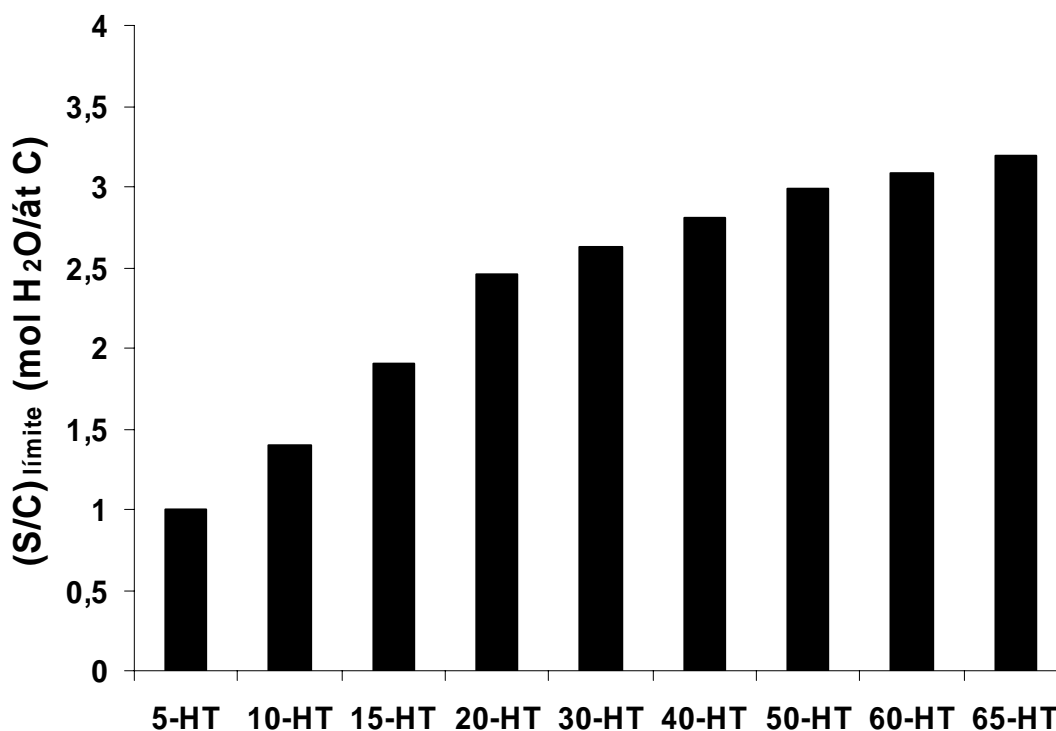
Figura A.4.- Temperatura a la cual se observa una disminución de la conversión durante el ensayo realizado a temperatura programada. Condiciones de operación igual que en figura A.2

El posterior aumento de la conversión a temperaturas mayores, puede estar relacionado con aspectos cinéticos de la reacción de reformado, siendo a temperatura más elevada más rápida la etapa de gasificación con respecto a la de escisión de los enlaces C-C en el carbono terminal.

## Comparación de la resistencia a la formación de carbono estudiada mediante diferentes tipos de ensayos

### DETERMINACIÓN DE LA FORMACIÓN DE CARBONO A PARTIR DEL CUMPLIMIENTO DEL BALANCE DE CARBONO

Se ha determinado la relación límite agua/carbono ( $S/C = \text{mol H}_2\text{O} / \text{át C}$ ) a partir de la cual comienza a formarse carbono en unas condiciones de operación de terminadas, para muestras preparadas con distinto contenido en níquel. El ensayo se ha realizado a conversión completa disminuyendo la relación agua/hidrocarburo y comprobando el balance de carbono. La relación límite agua/carbono que se presenta en la gráfica B.1 es la correspondiente cuando comienza a disminuir el balance de carbono por debajo del 95%. Las muestras estudiadas de este modo son la serie de HDL NiMgAl preparados para estudiar el efecto del contenido de níquel entre 5 y 65% en peso. ( $\text{Al}/(\text{Al}+\text{Mg}+\text{Ni}) = 0.25$ ,  $T_c = 923 \text{ K}$ ,  $T_r = 873 \text{ K}$ , síntesis por precipitación).



**Figura B.1.-** relación límite agua carbono, ( $S/C_{\text{límite}}$ ) para muestras con distinto contenido en níquel. Condiciones de operación:  $P = P_{\text{atm}}$ ,  $T = 823 \text{ K}$ , nafta/agua/ $\text{H}_2/\text{N}_2 = 4/86/8/2$ ,  $W = 1 \text{ g}$  de catalizador,  $W/F = 8 \text{ g h} / \text{mol HC}$ ,  $G_{\text{totalHSV}} = 74200 \text{ h}^{-1}$ ,  $\text{GHSV} = 66700 \text{ h}^{-1}$ ,  $\text{LHSV} = 18 \text{ h}^{-1}$ .

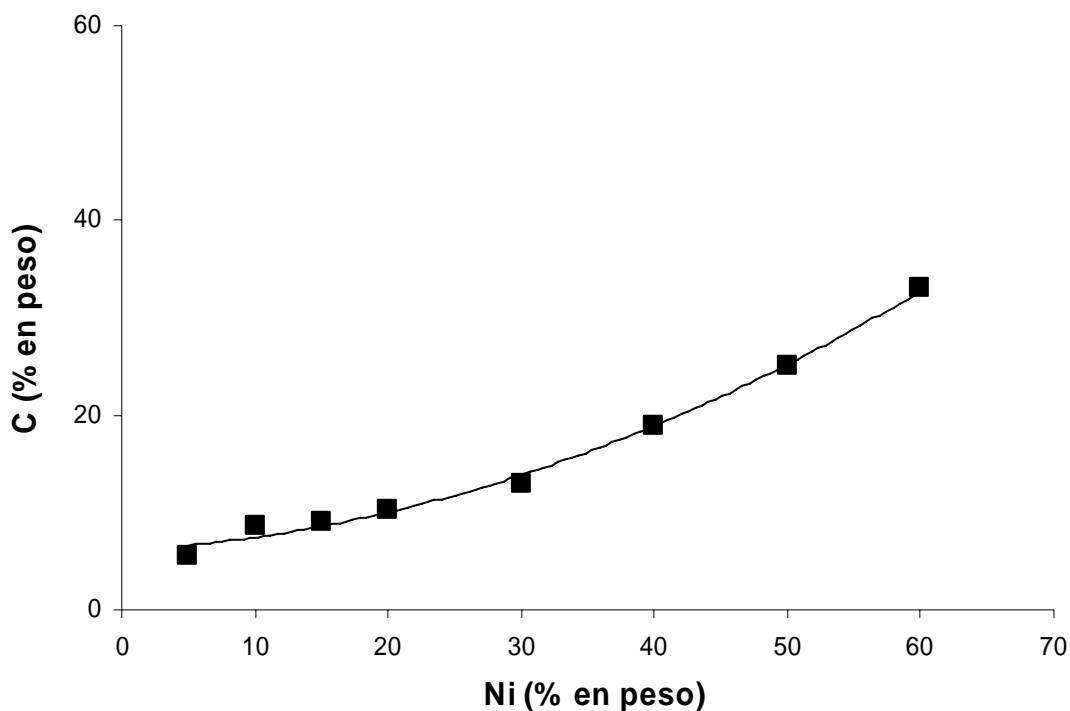
En la figura B.1 podemos ver que los catalizadores con menor contenido en níquel presentan una resistencia a la formación de carbono mayor, y ésta disminuye conforme aumenta el contenido de níquel en el catalizador. Esto es debido a la dispersión y tamaño de partícula del níquel. En los catalizadores con menor contenido en níquel la interacción con el soporte es mayor, y al reducir se obtiene una mayor dispersión y un menor tamaño de partícula, estas propiedades pueden ser las adecuadas para inhibir la escisión de los enlaces C-C el tiempo suficiente para que tenga lugar la gasificación de las especies  $C_1$  previamente formadas. Un tamaño de partícula pequeño y una dispersión elevada causan una disminución en la velocidad de formación de carbono, puesto que aumenta el periodo de inducción para la nucleación de las fibras de carbono (12). En esta referencia también se indica que cuanto menor es el tamaño de partícula del níquel, menor es la concentración de vapor requerida a su alrededor para asegurar la gasificación de la especie  $C_1$  adsorbida. Esto corrobora el que los catalizadores con mayor tamaño de partícula favorezcan la reacción de escisión del enlace C-C con respecto a la gasificación.

## **DETERMINACIÓN DE LA FORMACIÓN DE CARBONO MEDIANTE ANÁLISIS ELEMENTAL DE LAS MUESTRAS USADAS EN REACCIÓN**

### **Ensayo isoterma**

En la figura B.2 vemos la medida del contenido en carbono presente en las muestras después del ensayo isoterma de actividad catalítica, concretamente, después de 8 horas de estar el catalizador expuesto a la mezcla de reacción. Se presentan los resultados obtenidos para los HDL preparados con distinto contenido en níquel, entre 5 y 65 % en peso. ( $Al/(Al+Mg+Ni) = 0.25$ ,  $T_c = 923$  K,  $T_r = 873$  K, síntesis por precipitación).

En la figura vemos como el contenido en carbono aumenta con la carga de níquel.

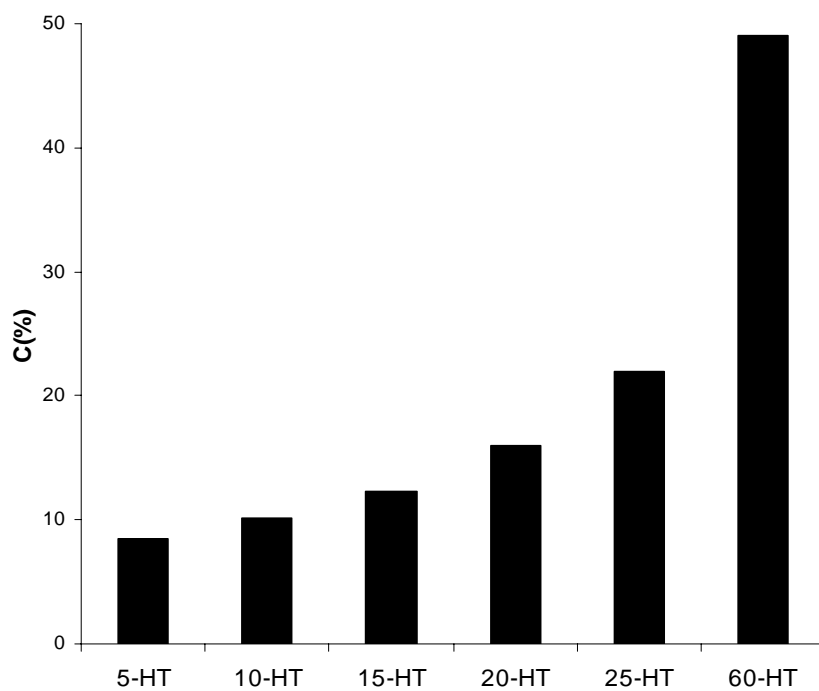


**Figura B.2.-** contenido de carbono presente en las muestras preparadas con distinto contenido de níquel, determinado después del ensayo isoterma de actividad catalítica, Condiciones de operación:  $P = P_{atm}$ ,  $T = 823 \text{ K}$ ,  $S/C = 3 \text{ mol H}_2\text{O}/ \text{át C}$ , nafta/agua/ $\text{H}_2/\text{N}_2 = 4/82/10/2$ ,  $W = 0.25 \text{ g}$  de catalizador,  $W/F = 2 \text{ g h} / \text{mol HC}$ ,  $G_{totalHSV} = 304000 \text{ h}^{-1}$ ,  $GHSV = 265000 \text{ h}^{-1}$ ,  $LHSV = 72 \text{ h}^{-1}$ .

### Ensayo a temperatura programada

En la figura B.3 vemos la medida del contenido en carbono presente en las muestras después del ensayo a temperatura programada de actividad catalítica desde 673 hasta 1073 K. Se presentan los resultados obtenidos para los HDL preparados con distinto contenido en níquel, entre 5 y 65 % en peso. ( $Al/(Al+Mg+Ni) = 0.25$ ,  $T_c = 923 \text{ K}$ ,  $T_r = 873 \text{ K}$ , síntesis por precipitación).

También en esta figura podemos comprobar como la tendencia encontrada en cuanto a la resistencia a la deposición de carbono en las muestras es la misma, es decir, la resistencia disminuye a medida que el contenido de níquel aumenta.



**Figura B.3.-** contenido de carbono presente en las muestras preparadas con distinto contenido de níquel, determinado después del ensayo de actividad catalítica a temperatura programada, condiciones de operación:  $P = P_{\text{atm}}$ ,  $T = 673\text{-}1073\text{ K}$ ,  $S/C = 3\text{ mol H}_2\text{O/át C}$ , nafta/agua/ $\text{H}_2/\text{N}_2 = 2/38/5/55$ ,  $W = 0.5\text{ g}$  de catalizador,  $W/F = 5.8\text{ g h / mol HC}$ ,  $G_{\text{total}}\text{HSV} = 225160\text{ h}^{-1}$ ,  $\text{GHSV} = 88288\text{ h}^{-1}$ ,  $\text{LHSV} = 24\text{ h}^{-1}$ .

## COMPORTAMIENTO CATALÍTICO DE UN MATERIAL EN CONDICIONES ISOTERMAS Y A TEMPERATURA PROGRAMADA.

Para validar los resultados experimentales, en este apéndice se comparan los datos obtenidos para el catalizador **10-HT** (10% de níquel en peso,  $Al/(Al+Mg+Ni) = 0.25$ ,  $T_c = 923$  K,  $T_r = 873$  K, síntesis por precipitación), trabajando en las mismas condiciones de operación, pero realizando el ensayo de forma isoterma o a temperatura programada. Se ha realizado la comparación de la conversión, distribución de productos y contenido en carbono después del ensayo catalítico.

La descripción de los ensayos realizados de forma isoterma y los realizados a temperatura programada se puede ver en el apartado 3.6, del capítulo 3, correspondiente al procedimiento experimental.

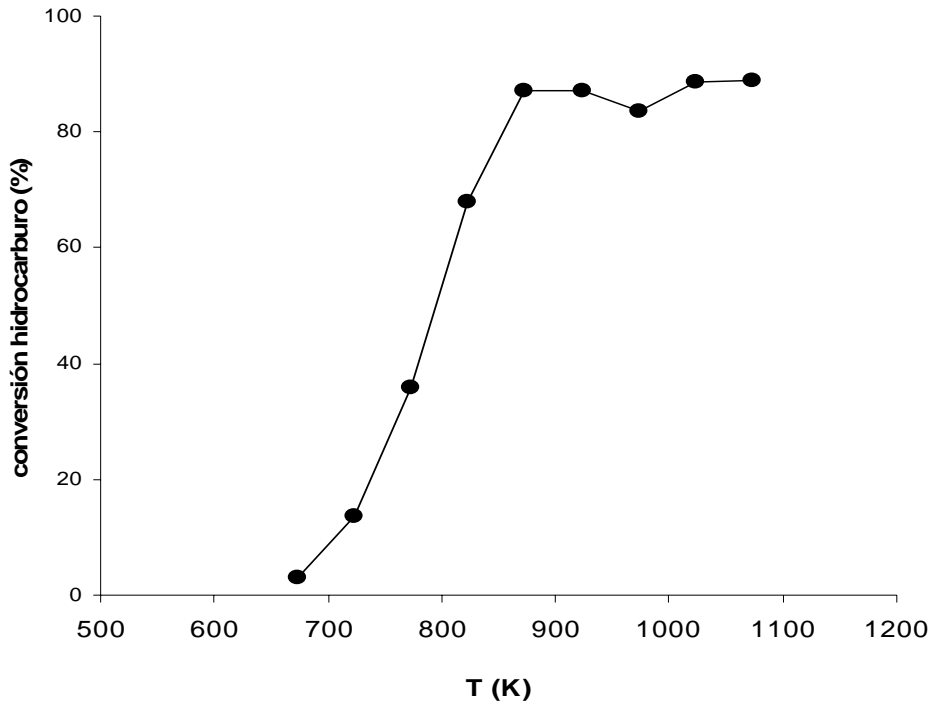
### ENSAYO A TEMPERATURA PROGRAMADA

En la figura C.1 vemos la conversión de hidrocarburo a diferentes temperaturas de reacción.

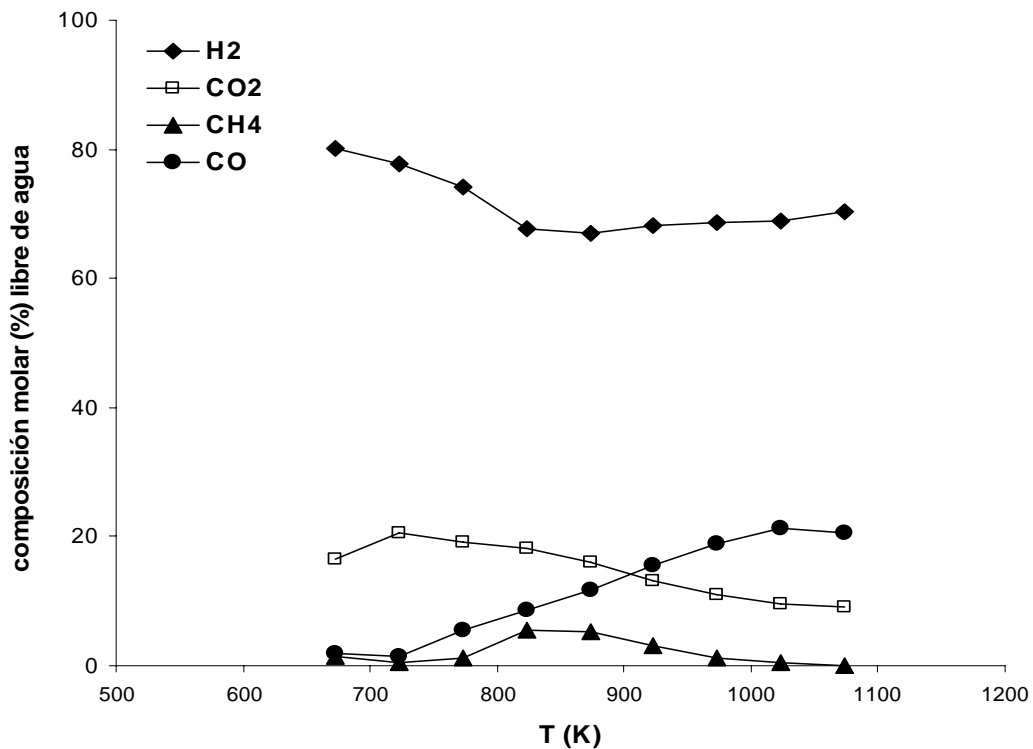
En la figura C.2 se puede observar la distribución de productos correspondiente a la conversión alcanzada para las distintas temperaturas de reacción estudiadas en el ensayo a temperatura programada.

El contenido en carbono que presenta la muestra 10-HT después del ensayo a temperatura programada es:

$$C = 10.1 \% \text{ en peso}$$



**Figura C.1.-** Conversión de hidrocarburo obtenida con el catalizador 10-HT durante el ensayo a temperatura programada. Condiciones de operación:  $P = P_{atm}$ ,  $T = 673-1073$  K,  $S/C = 3$  mol  $H_2O/$  át C, nafta/agua/ $H_2/N_2 = 2/38/5/55$ ,  $W = 0.5$  g de catalizador,  $W/F = 5.8$  g h / mol HC,  $G_{total}HSV = 225160$  h<sup>-1</sup>,  $GHSV = 88288$  h<sup>-1</sup>,  $LHSV = 24$  h<sup>-1</sup>.



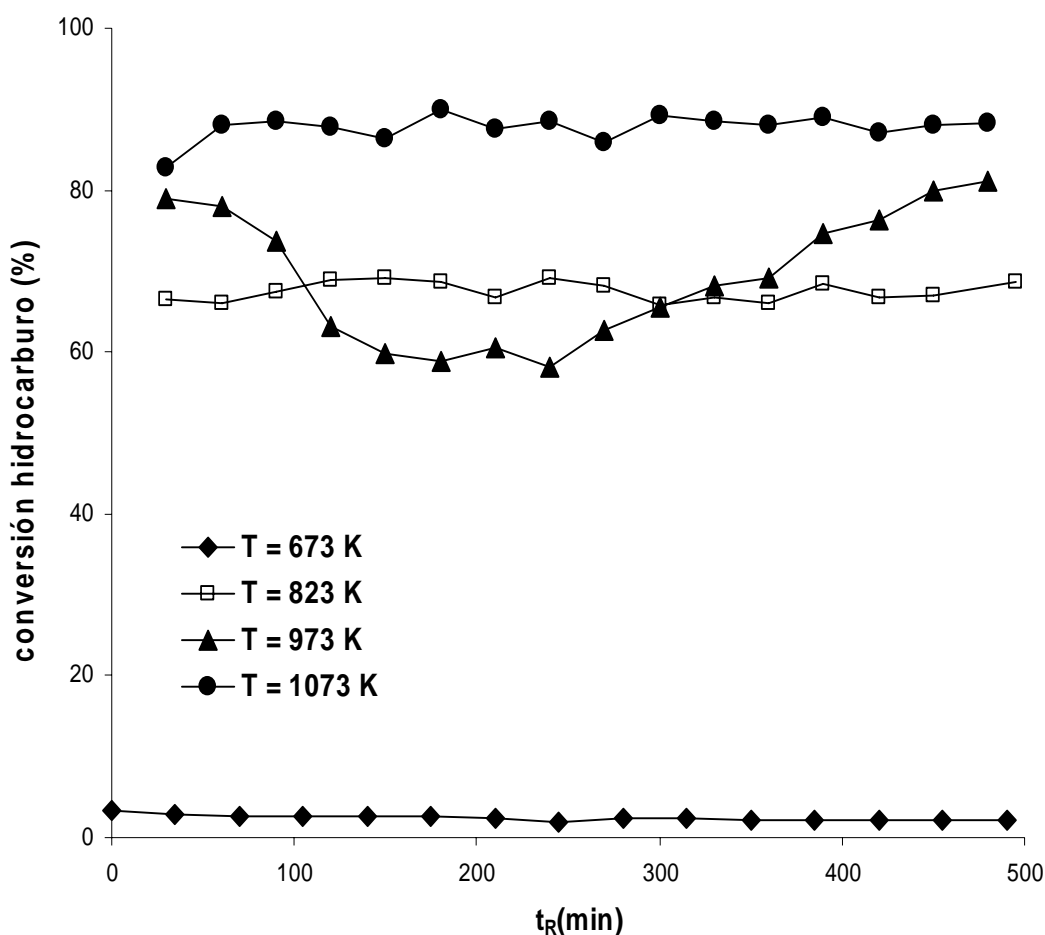
**Figura C.2.-** Distribución de los productos de reacción durante el ensayo a temperatura programada. Condiciones de operación igual a que en la figura C.1.



## ENSAYO ISOTERMO

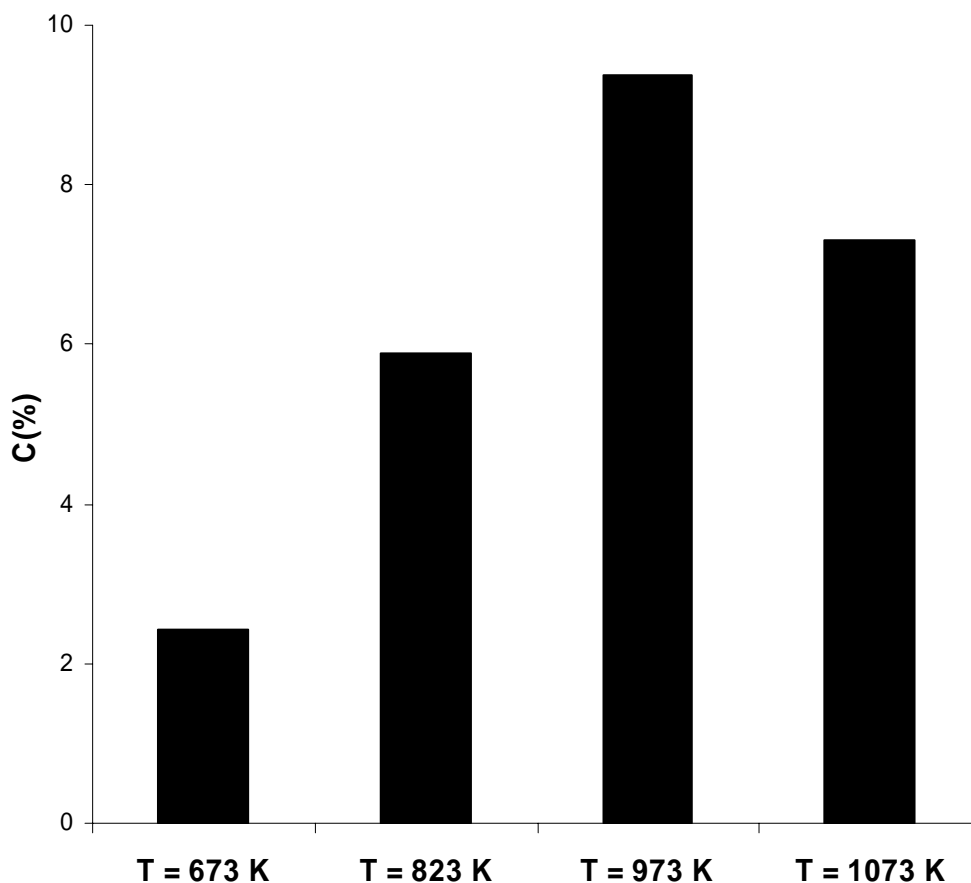
En la figura C.3 vemos la conversión de hidrocarburo en función del tiempo de reacción, obtenida con el catalizador 10-HT durante ensayos isotermos realizado a temperaturas diferentes.

En la figura C.4 se puede observar el contenido en carbono que presentan las muestras después de 8 horas de reacción en condiciones de operación isotermas, para las distintas temperaturas estudiadas.



**Figura C.3.-** Conversión de hidrocarburo en función del tiempo de reacción durante ensayos isotermos realizados a diferentes temperaturas (indicadas en la leyenda). Condiciones de operación:  $P = P_{atm}$ ,  $S/C = 3 \text{ mol H}_2\text{O}/ \text{át C}$ , nafta/agua/ $\text{H}_2/\text{N}_2 = 2/38/5/55$ ,  $W = 0.5 \text{ g}$  de catalizador,  $W/F = 5.8 \text{ g h} / \text{mol HC}$ ,  $G_{total}HSV = 225160 \text{ h}^{-1}$ ,  $GHSV = 88288 \text{ h}^{-1}$ ,  $LHSV = 24 \text{ h}^{-1}$ .

La disminución de la conversión en función del tiempo de reacción observada a 973 K debe estar relacionada con la disminución de la conversión observada a esta temperatura en el ensayo a temperatura programada (figura C.1) y sobre la cual hemos comentado la posible causa en el apéndice A.

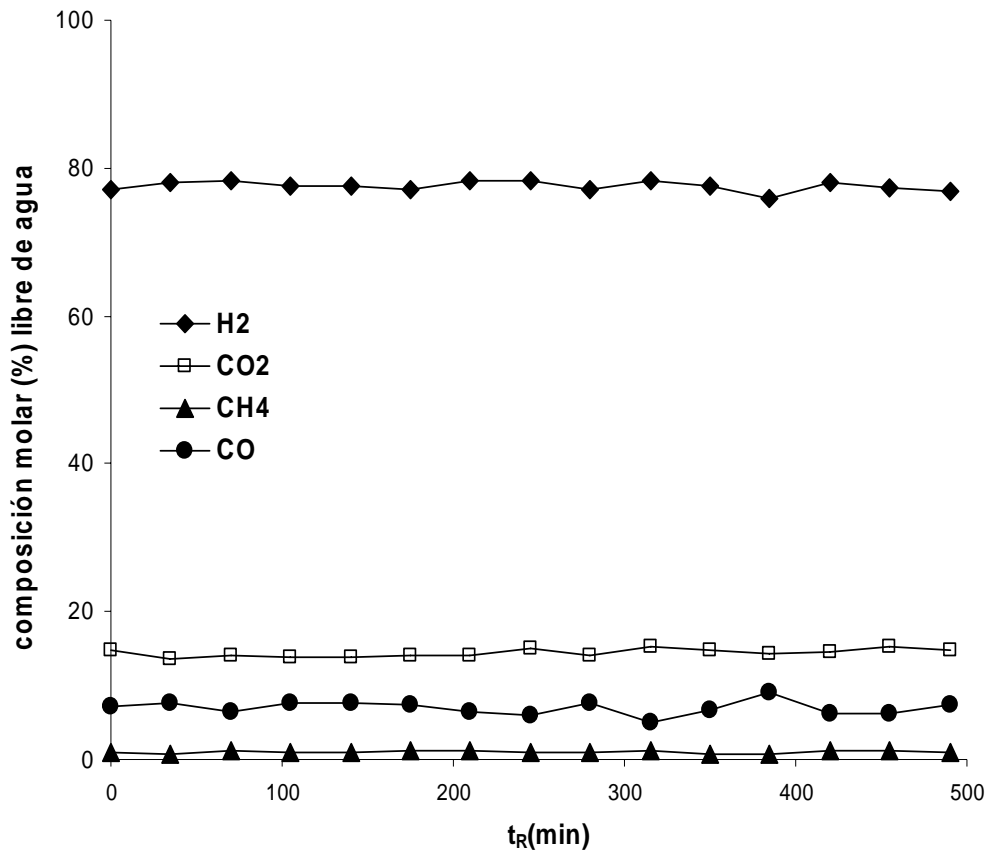


**Figura C.4.-** Contenido en carbono presente en las muestras después del ensayo isoterma de actividad catalítica, para diferentes temperaturas de reacción. Condiciones de operación igual que en figura C.3.

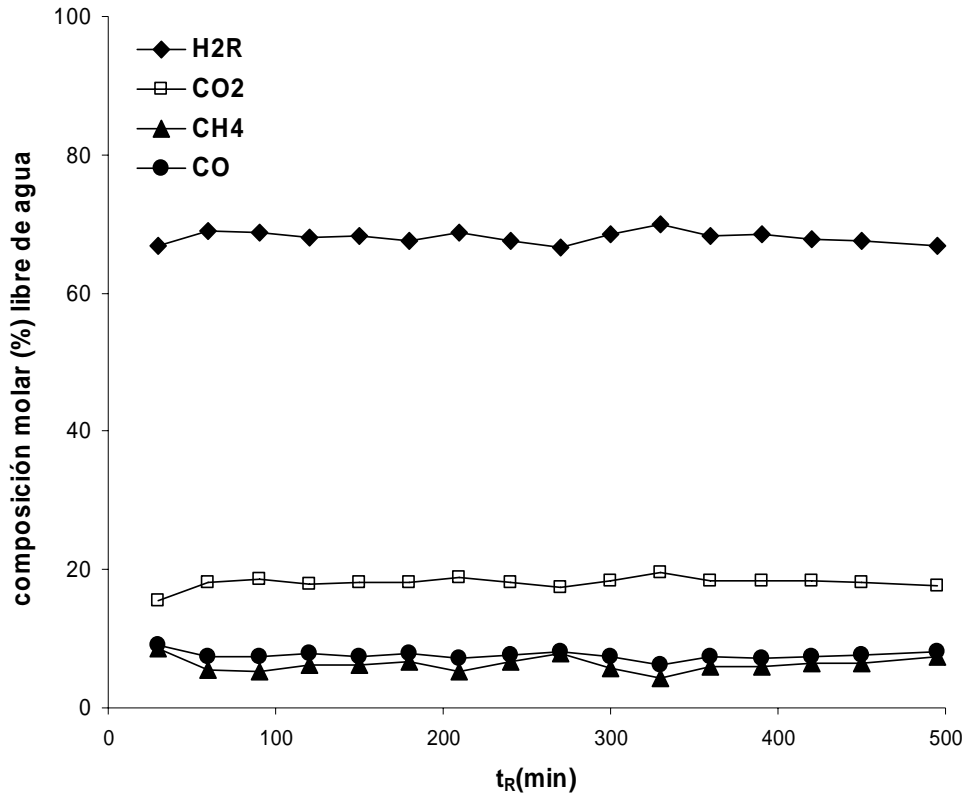
En las figuras C.5- C.8 podemos observar la distribución de los productos de reacción obtenida en función del tiempo de reacción para las distintas temperaturas estudiadas, que son 673, 823, 973 y 1073 K respectivamente.

Comparando las figuras C.1 y C.2 con las figuras C.3 y C.5-C.8, podemos comprobar la validez de los resultados experimentales obtenidos durante los ensayos realizados a temperatura programada.

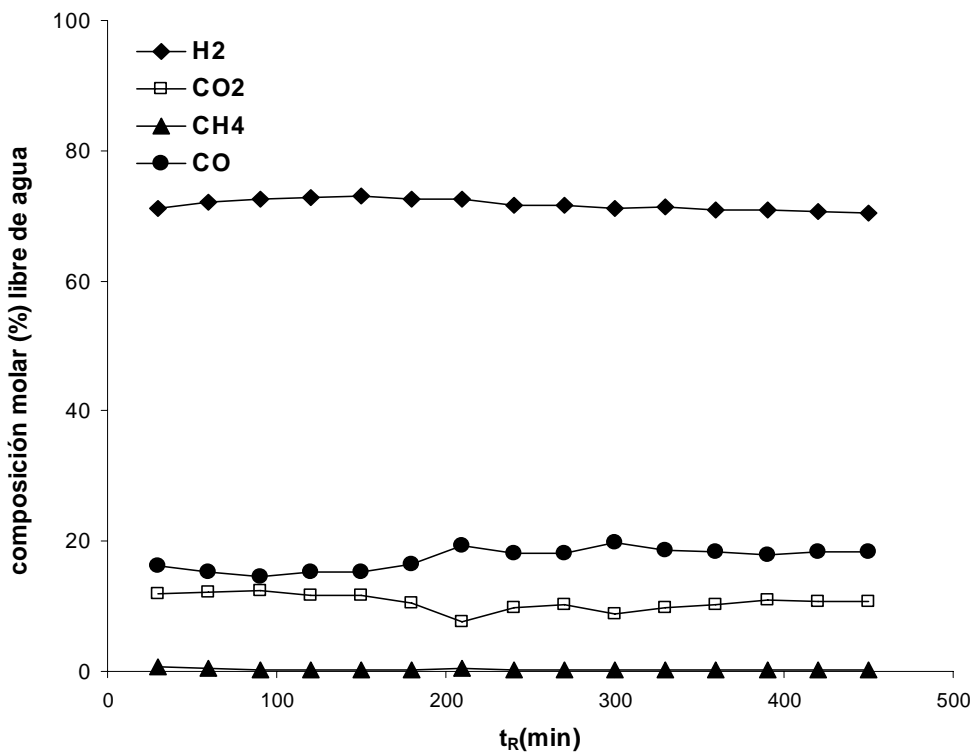
Finalmente, en la figura C.4 vemos el contenido de carbono obtenidos en el ensayo isoterma realizado a 973 K es similar al obtenido en el ensayo a temperatura programada.



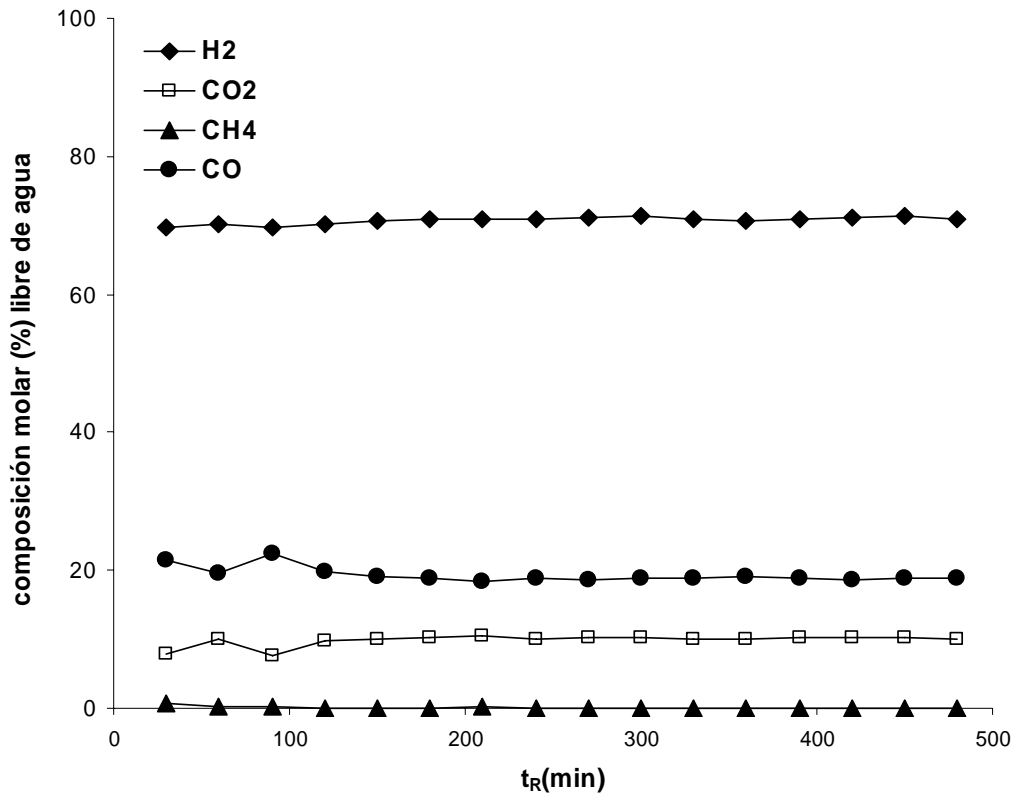
**Figura C.5.-** Distribución de los productos de reacción en función del tiempo de reacción, durante el ensayo isoterma a  $T = 673$  K. Condiciones de operación igual que en figura C.3.



**Figura C.6.-** Distribución de los productos de reacción en función del tiempo de reacción, durante el ensayo isoterma a T = 823 K. Condiciones de operación igual que en figura C.3.



**Figura C.7.-** Distribución de los productos de reacción en función del tiempo de reacción, durante el ensayo isoterma a T = 973 K. Condiciones de operación igual que en figura C.3.



**Figura C.8.-** Distribución de los productos de reacción en función del tiempo de reacción, durante el ensayo isoterma a  $T = 1073$  K. Condiciones de operación igual que en figura C.3.

### CONTENIDO EN CARBONO A DISTINTO TIEMPO DE REACCIÓN

Puesto que no se observa desactivación durante el ensayo catalítico, al menos durante el tiempo de reacción estudiado, pero sí vemos que la muestra después del ensayo de actividad catalítica, hemos determinado el contenido en carbono que presentan dos muestras sometidas a las mismas condiciones de operación, pero que han estado expuestas a la mezcla reactante tiempos de reacción diferentes. Una se ha determinado el carbono después de estar en condiciones de reacción durante 30 minutos y otra durante 8 horas.

*(me faltan los datos)*

## Programa de optimización en TURBO BASIC

```

REM Programa auxiliar para calcular la conversiçns en ecuaciones de
velocidad
REM en reformado con vapor de nafta (1/3 hexano + 2/3 heptano)
REM Reacciones: (1) CnH(2n+2) + n H2O --> n CO + (2n+1)H2 n=20/3
REM (2) CO + H2O --> CO2 + H2
REM (3) CO + 3 H2 --> CH4 + H2O
REM Se introduce una relaciçn entre conversiçn de nafta y alcance
REM de la reacciçn WGS (2) y para la de formaciçn de metano (3)
REM Modelos cineticos:
REM (1): v1 = k1 P(HC)^A P(AG)^B
REM (2): v1 = k1 P(HC) P(AG) / (1 + K(HC) P(HC) + K(AG) P(AG))^2
REM (3): v1 = k1 P(HC) P(AG) / ((1 + K(HC) P(HC)) (1 + K(AG) P(AG)))

REM NOMENCLATURA: 1: nafta; 2: H2O; 3: H2; 4: CO; 5: CO2; 6: CH4; 7:
N2

REM Entrada de datos

DIM YT(6,20), P(7), P0(6,7), PT(7,6,20), T(6,20)

DIM YE(6,20), K(4), NT(18), WG(6,2), ME(6,2)
DIM X(4), G(4), XX(4), H(4), SI(4,4), XT(4), XF(4), OO(4), XO(4)
DIM XS(4), R(4), DE(4), E(4), W(4), GF(10), HF(10), XY(10),
XA(4)
DIM EE(4), CW(20), LW(9), NO(4), MT(4), MF(4), MO(4), MS(4)
DIM DM(4), RM(4), XC(4), BM(4), FI(4), A(4,4), AX(4,4), B(4,4)
DIM AY(4,4), XI(4), X1(4), X2(4), XN(4), XP(4)
DIM TEMP(3), CTE(3,3,3), PUNT(3)

10 PR = 1 : NI = 5 : TS=0.005
FOR U= 1 TO NI
FOR V = 4 TO 6 : P0(U,V)=0 : NEXT V,U
P0(1,1)=0.0186 : P0(1,2)=0.3733 : P0(1,3)=0.0467 :
P0(1,7)=0.5614
P0(2,1)=0.0243 : P0(2,2)=0.4885 : P0(2,3)=0.0611 :
P0(2,7)=0.4261
P0(3,1)=0.04 : P0(3,2)=0.82 : P0(3,3)=0.1025 :
P0(3,7)=0.0375
P0(4,1)=0.0243 : P0(4,2)=0.1628 : P0(4,3)=0.0204 :
P0(4,7)=0.7925
P0(5,1)=0.0243 : P0(5,2)=0.3256 : P0(5,3)=0.0407 :
P0(5,7)=0.6094
FOR U=1 TO NI : T(U,1)=0.5 : T(U,2)= 0.6 : T(U,3)=0.7 :
T(U,4)=0.8
T(U,5)=1 : T(U,6)=1.2 : T(U,7)=1.3 : T(U,8)=2 : T(U,9)=4 :
T(U,10)=6
T(U,11)=8 : T(U,12)=10 : T(U,13)=12 : T(U,14)=14 : T(U,15)=15
T(U,16)=16 : T(U,17)=18 : T(U,18)=20 : NEXT U

12 TEMP(1)=773 : TEMP(2)=823 : TEMP(3)=873
PUNT(1)=18 : PUNT(2)=12 : PUNT(3)=8

```

```
14   FOR B=1 TO 3

      TR=TEMP(B)

      IF TR < 775 GOTO 16
      IF TR < 825 GOTO 18
      IF TR < 875 GOTO 20

16   YE(1,1)=0.0430 : YE(1,2)=0.0524 : YE(1,3)=0.0647 :
YE(1,4)=0.0723
      YE(1,5)=0.0916 : YE(1,6)=0.1071 : YE(1,7)=0.1184 :
YE(1,8)=0.1810
      YE(1,9)=0.4131 : YE(1,10)=0.6213 : YE(1,11)=0.7121:
YE(1,12)=0.7816
      YE(1,13)=0.8142: YE(1,14)=0.8582 : YE(1,15)=0.8702:
YE(1,16)=0.8892
      YE(1,17)=0.8902: YE(1,18)=0.9002
      YE(2,1)=0.0600 : YE(2,2)=0.0723 : YE(2,3)=0.0831 :
YE(2,4)=0.0950
      YE(2,5)=0.1203 : YE(2,6)=0.1510 : YE(2,7)=0.1623 :
YE(2,8)=0.2601
      YE(2,9)=0.5511 : YE(2,10)=0.7498 : YE(2,11)=0.8401:
YE(2,12)=0.8903
      YE(2,13)=0.9311: YE(2,14)=0.9412 : YE(2,15)=0.9502:
YE(2,16)=0.9589
      YE(2,17)=0.9697: YE(2,18)=0.9723
      YE(3,1)=0.0903 : YE(3,2)=0.1101 : YE(3,3)=0.1303 :
YE(3,4)=0.1454
      YE(3,5)=0.1784 : YE(3,6)=0.2139 : YE(3,7)=0.2359 :
YE(3,8)=0.3808
      YE(3,9)=0.7515 : YE(3,10)=0.9022 : YE(3,11)=0.9583:
YE(3,12)=0.9685
      YE(3,13)=0.9719: YE(3,14)=0.9810 : YE(3,15)=0.9909:
YE(3,16)=0.9908
      YE(3,17)=0.9996: YE(3,18)=0.9989
      YE(4,1)=0.0341 : YE(4,2)=0.0400 : YE(4,3)=0.0470 :
YE(4,4)=0.0572
      YE(4,5)=0.0721 : YE(4,6)=0.0890 : YE(4,7)=0.0929 :
YE(4,8)=0.1603
      YE(4,9)=0.3908 : YE(4,10)=0.5395 : YE(4,11)=0.6089:
YE(4,12)=0.6690
      YE(4,13)=0.7014: YE(4,14)=0.7608 : YE(4,15)=0.7707:
YE(4,16)=0.7806
      YE(4,17)=0.8097: YE(4,18)=0.8289
      YE(5,1)=0.0512 : YE(5,2)=0.0591 : YE(5,3)=0.0721 :
YE(5,4)=0.0832
      YE(5,5)=0.1052 : YE(5,6)=0.1240 : YE(5,7)=0.1329 :
YE(5,8)=0.2204
      YE(5,9)=0.4910 : YE(5,10)=0.7094 : YE(5,11)=0.8085:
YE(5,12)=0.8687
      YE(5,13)=0.8918: YE(5,14)=0.9109 : YE(5,15)=0.9208:
YE(5,16)=0.9307
      YE(5,17)=0.9496: YE(5,18)=0.9489
      FOR U=1 TO NI : WG(U,0) = 4.9035 : NEXT U
      WG(1,1)=0.013911 : WG(1,2)=1.85842 : ME(1,1)=0.00040672 :
ME(1,2)=2.59638
      WG(2,1)=0.136477 : WG(2,2)=1.38656 : ME(2,1)=0.00018199 :
ME(2,2)=2.70815
      WG(3,1)=0.173144 : WG(3,2)=1.38751 : ME(3,1)=0.00059627 :
ME(3,2)=2.46882
```

WG(4,1)=0.246370 : WG(4,2)=1.28928 : ME(4,1)=0.03602802 :  
 ME(4,2)=1.60626  
 WG(5,1)=0.089435 : WG(5,2)=1.34446 : ME(5,1)=0.35586809 :  
 ME(5,2)=1.06412

CTE(1,1,1)=2.59 : CTE(1,1,2)= 0.65027 : CTE(1,1,3)=0.392135  
 CTE(2,1,1)=0.86381 : CTE(2,1,2)=0.3878 : CTE(2,1,3)=0.355  
 CTE(3,1,1)=1 : CTE(3,1,2)=0.4673 : CTE(3,1,3)= 0.462

CTE(1,2,1)=136.2 : CTE(1,2,2)=31.6 : CTE(1,2,3)=2.7  
 CTE(2,2,1)=232.6 : CTE(2,2,2)=58.8 : CTE(2,2,3)=3.5  
 CTE(3,2,1)=43.3 : CTE(3,2,2)=11.3 : CTE(3,2,3)=1.5

CTE(1,3,1)=136.6 : CTE(1,3,2)=50.5 : CTE(1,3,3)=6.8  
 CTE(2,3,1)=208.5 : CTE(2,3,2)=100 : CTE(2,3,3)=7.2  
 CTE(3,3,1)=48.7 : CTE(3,3,2)=24.25 : CTE(3,3,3)=3.7

GOTO 22

18 YE(1,1)=0.0946 : YE(1,2)=0.1159 : YE(1,3)=0.1321 :  
 YE(1,4)=0.1555  
 YE(1,5)=0.1894 : YE(1,6)=0.2299 : YE(1,7)=0.2599 :  
 YE(1,8)=0.3909  
 YE(1,9)=0.6313 : YE(1,10)=0.7194 : YE(1,11)=0.7686 :  
 YE(1,12)=0.8188  
 YE(1,13)=0.8517 : YE(1,14)=0.8809 : YE(1,15)=0.9108 :  
 YE(1,16)=0.9207  
 YE(1,17)=0.9396 : YE(1,18)=0.9488  
 YE(2,1)=0.1324 : YE(2,2)=0.1602 : YE(2,3)=0.1851 :  
 YE(2,4)=0.2207  
 YE(2,5)=0.2806 : YE(2,6)=0.3799 : YE(2,7)=0.4297 :  
 YE(2,8)=0.5812  
 YE(2,9)=0.7315 : YE(2,10)=0.7993 : YE(2,11)=0.8684 :  
 YE(2,12)=0.8987  
 YE(2,13)=0.9319 : YE(2,14)=0.9409 : YE(2,15)=0.9509 :  
 YE(2,16)=0.9608  
 YE(2,17)=0.9696 : YE(2,18)=0.9787  
 YE(3,1)=0.2207 : YE(3,2)=0.2603 : YE(3,3)=0.3002 :  
 YE(3,4)=0.3511  
 YE(3,5)=0.4269 : YE(3,6)=0.5198 : YE(3,7)=0.5597 :  
 YE(3,8)=0.7715  
 YE(3,9)=0.9018 : YE(3,10)=0.9292 : YE(3,11)=0.9483 :  
 YE(3,12)=0.9586  
 YE(3,13)=0.9719 : YE(3,14)=0.9810 : YE(3,15)=0.9909 :  
 YE(3,16)=0.9908  
 YE(3,17)=0.9996 : YE(3,18)=0.9987  
 YE(4,1)=0.0731 : YE(4,2)=0.0849 : YE(4,3)=0.1018 :  
 YE(4,4)=0.1158  
 YE(4,5)=0.1483 : YE(4,6)=0.2002 : YE(4,7)=0.2302 :  
 YE(4,8)=0.3203  
 YE(4,9)=0.4898 : YE(4,10)=0.5992 : YE(4,11)=0.6520 :  
 YE(4,12)=0.7007  
 YE(4,13)=0.7605 : YE(4,14)=0.8124 : YE(4,15)=0.8417 :  
 YE(4,16)=0.8597  
 YE(4,17)=0.8895 : YE(4,18)=0.9018  
 YE(5,1)=0.0952 : YE(5,2)=0.1139 : YE(5,3)=0.1328 :  
 YE(5,4)=0.1518  
 YE(5,5)=0.1904 : YE(5,6)=0.2282 : YE(5,7)=0.2803 :  
 YE(5,8)=0.4003  
 YE(5,9)=0.6497 : YE(5,10)=0.7490 : YE(5,11)=0.8325 :  
 YE(5,12)=0.8709



```

      YE(5,13)=0.9006 : YE(5,14)=0.9328 : YE(5,15)=0.9419 :
YE(5,16)=0.9497
      YE(5,17)=0.9594 : YE(5,18)=0.9719
      FOR U=1 TO NI : WG(U,0) = 3.4586 : NEXT U
      WG(1,1)=0.013679 : WG(1,2)=1.82629 : ME(1,1)=0.37382 :
ME(1,2)=0.98432
      WG(2,1)=0.023740 : WG(2,2)=1.76163 : ME(2,1)=0.56236 :
ME(2,2)=0.84479
      WG(3,1)=0.033616 : WG(3,2)=1.74165 : ME(3,1)=0.18936 :
ME(3,2)=1.11353
      WG(4,1)=0.021200 : WG(4,2)=1.74069 : ME(4,1)=1.28776 :
ME(4,2)=0.79893
      WG(5,1)=0.008359 : WG(5,2)=1.90497 : ME(5,1)=0.27124 :
ME(5,2)=1.06538

```

```

      CTE(1,1,1)=18.9 : CTE(1,1,2)=0.956 : CTE(1,1,3)=0.6029
      CTE(2,1,1)=13.03 : CTE(2,1,2)=0.851 : CTE(2,1,3)=0.61
      CTE(3,1,1)=2.57 : CTE(3,1,2)=0.43 : CTE(3,1,3)=0.676

```

```

      CTE(1,2,1)=67.23 : CTE(1,2,2)=3.04 : CTE(1,2,3)=0.88
      CTE(2,2,1)=72.2 : CTE(2,2,2)=7.14 : CTE(2,2,3)=0.81
      CTE(3,2,1)=88.7 : CTE(3,2,2)=19.3 : CTE(3,2,3)=0.6694

```

```

      CTE(1,3,1)=71.07 : CTE(1,3,2)=6.24 : CTE(1,3,3)=2.266
      CTE(2,3,1)=74.16 : CTE(2,3,2)=13.55 : CTE(2,3,3)=1.88
      CTE(3,3,1)=88.6 : CTE(3,3,2)=41.63 : CTE(3,3,3)=1.23

```

```

      GOTO 22

```

```

20      YE(1,1)=0.1253 : YE(1,2)=0.1499 : YE(1,3)=0.1747 :
YE(1,4)=0.1997
      YE(1,5)=0.2505 : YE(1,6)=0.3003 : YE(1,7)=0.3253 :
YE(1,8)=0.4704
      YE(1,9)=0.6297 : YE(1,10)=0.7091 : YE(1,11)=0.7924 :
YE(1,12)=0.8509
      YE(1,13)=0.8818 : YE(1,14)=0.9018 : YE(1,15)=0.9092 :
YE(1,16)=0.9183
      YE(1,17)=0.9286 : YE(1,18)=0.9519
      YE(2,1)=0.1754 : YE(2,2)=0.2098 : YE(2,3)=0.2446 :
YE(2,4)=0.2796
      YE(2,5)=0.3507 : YE(2,6)=0.4204 : YE(2,7)=0.4554 :
YE(2,8)=0.6505
      YE(2,9)=0.8325 : YE(2,10)=0.9018 : YE(2,11)=0.9292 :
YE(2,12)=0.9583
      YE(2,13)=0.9685 : YE(2,14)=0.9820 : YE(2,15)=0.9890 :
YE(2,16)=0.9909
      YE(2,17)=0.9908 : YE(2,18)=0.9930
      YE(3,1)=0.2997 : YE(3,2)=0.3594 : YE(3,3)=0.4194 :
YE(3,4)=0.4810
      YE(3,5)=0.6006 : YE(3,6)=0.7206 : YE(3,7)=0.7806 :
YE(3,8)=0.8996
      YE(3,9)=0.9687 : YE(3,10)=0.9991 : YE(3,11)=1.0030 :
YE(3,12)=1.0012
      YE(3,13)=1.0023 : YE(3,14)=1.0007 :
YE(3,15)=0.9997 : YE(3,16)=0.9994
      YE(3,17)=1.0020 : YE(3,18)=1.0030
      YE(4,1)=0.0953 : YE(4,2)=0.1141 : YE(4,3)=0.1331 :
YE(4,4)=0.1525
      YE(4,5)=0.1904 : YE(4,6)=0.2279 : YE(4,7)=0.2598 :
YE(4,8)=0.4208

```

```

      YE(4,9)=0.5912 : YE(4,10)=0.6794 : YE(4,11)=0.7487 :
YE(4,12)=0.8188
      YE(4,13)=0.8717 : YE(4,14)=0.9009 : YE(4,15)=0.9108 :
YE(4,16)=0.9207
      YE(4,17)=0.9296 : YE(4,18)=0.9289
      YE(5,1)=0.1603 : YE(5,2)=0.1898 : YE(5,3)=0.2196 :
YE(5,4)=0.2496
      YE(5,5)=0.3006 : YE(5,6)=0.3704 : YE(5,7)=0.4004 :
YE(5,8)=0.5805
      YE(5,9)=0.7797 : YE(5,10)=0.8689 : YE(5,11)=0.9027 :
YE(5,12)=0.9409
      YE(5,13)=0.9507 : YE(5,14)=0.9729 : YE(5,15)=0.9820 :
YE(5,16)=0.9797
      YE(5,17)=0.9894 : YE(5,18)=0.9920
      FOR U=1 TO NI : WG(U,0) = 2.55 : NEXT U
      WG(1,1)=0.0058874 : WG(1,2)=2.05870 : ME(1,1)=1.30646 :
ME(1,2)=0.65719
      WG(2,1)=0.0061824 : WG(2,2)=2.04733 : ME(2,1)=0.52711 :
ME(2,2)=0.84831
      WG(3,1)=0.0050625 : WG(3,2)=2.14285 : ME(3,1)=0.32628 :
ME(3,2)=0.86933
      WG(4,1)=0.1086480 : WG(4,2)=1.39549 : ME(4,1)=0.46280 :
ME(4,2)=0.99004
      WG(5,1)=0.0229317 : WG(5,2)=1.73698 : ME(5,1)=0.48140 :
ME(5,2)=0.94350

```

```

      CTE(1,1,1)=38.9 : CTE(1,1,2)=0.97 : CTE(1,1,3)=0.59
      CTE(2,1,1)=29.6 : CTE(2,1,2)=1.05 : CTE(2,1,3)=0.565
      CTE(3,1,1)=6.6 : CTE(3,1,2)=0.57 : CTE(3,1,3)=0.73

```

```

      CTE(1,2,1)=92.3 : CTE(1,2,2)=0.00036 : CTE(1,2,3)=0.932
      CTE(2,2,1)=89.97 : CTE(2,2,2)=1.36 : CTE(2,2,3)= 0.826
      CTE(3,2,1)=89.05 : CTE(3,2,2)=9.19 : CTE(3,2,3)=0.51

```

```

      CTE(1,3,1)=105.3 : CTE(1,3,2)=0.000001 : CTE(1,3,3)=2.9
      CTE(2,3,1)=98.05 : CTE(2,3,2)=2.64 : CTE(2,3,3)=2.33
      CTE(3,3,1)=92.25 : CTE(3,3,2)=20.99 : CTE(3,3,3)=1.03

```

```

      GOTO 22

```

```

22      M = -1 : K2 = 1 : NF = 0.000001 : NW = 0 : L1 = 1

```

```

24      FOR Z=1 TO 3

```

```

          NT(U)= PUNT(Z)

```

```

26      FOR Q=1 TO 3

```

```

          MD=Q

```

```

              IF MD = 1 GOTO 30

```

```

              IF MD = 2 GOTO 40

```

```

              IF MD = 3 GOTO 40

```

```

30      K(1)=CTE(Z,Q,1) : K(2)=CTE(Z,Q,2) : K(3)=CTE(Z,Q,3)

```

```

          N=3 : X(1)=K(1) : X(2)=EXP(K(2)) : X(3)=EXP(K(3))

```

```

          GOTO 100

```

```

40      K(1)=CTE(Z,Q,1) : K(2)=CTE(Z,Q,2) : K(3)=CTE(Z,Q,3)

```

```

          N=3 : X(1)=K(1) : X(2)=K(2) : X(3)=K(3)

```

```

          GOTO 100

```

```

100   K1 = N : NZ = 1500*N

REM   Impresión de los datos

      LPRINT " CATALIZADOR "; E$ ;
      LPRINT " Temperatura: "; : LPRINT USING "####"; TR;
      LPRINT " Presión total: "; : LPRINT USING "##.#"; PR
      LPRINT " MODELO: "; MD
      LPRINT "N DE PUNTOS:" ; NT(U)
rem   FOR U=1 TO NI : LPRINT "Ec. WGS: ";
rem   LPRINT USING "#####.#####"; WG(U,1); WG(U,2) ; WG(U,0)
rem   LPRINT "Ec. CH4: "; : LPRINT USING "#####.#####"; ME(U,1);
ME(U,2)
rem   LPRINT "Comp. entrada HC, H2O, H2, CO, CO2, CH4, N2: ";
rem   FOR Y=1 TO 7 : LPRINT USING "##.####"; P0(U,Y); : NEXT Y
rem   LPRINT : LPRINT "W/FHC      Conv total"
rem   FOR V=1 TO NT(U)
rem   LPRINT USING "#####.#####"; T(U,V); YE(U,V) : NEXT V
rem   NEXT U
REM   LPRINT "Modelo "; MD
      LPRINT "Par metros de entrada del modelo: ";
      FOR Y=1 TO 3 : LPRINT USING "#####.#####"; K(Y); : NEXT Y
      LPRINT

          GOSUB 1020
          GOSUB 8120

      IF MD = 1 THEN X(2) = LOG(X(2))
      IF MD = 1 THEN X(3) = LOG(X(3))
      LPRINT "MODELO : "; MD; " Inc T "; TS
      LPRINT "Par metros : "; X(1); "      "; X(2); "      "; X(3)
      LPRINT : SCR = 0
      FOR U=1 TO NI : SCR = SCR + NT(U) : NEXT U
      SCR = F/SCR : LPRINT "SCR/N: "; SCR
      LPRINT

rem   LPRINT "W/F(HC)  Conv  P(HC)  P(H2O)  P(H2)  P(CO)  P(CO2)
P(He)"
rem   FOR U=1 TO NI : FOR V=1 TO NT(U)
rem   LPRINT USING "#####.#####"; T(U,V); YT(U,V)
rem   FOR Y=1 TO 7 : LPRINT USING"#####.#####"; PT(Y,U,V); : NEXT Y
rem   LPRINT
rem   NEXT V,U
rem   LPRINT

      NEXT Q
      NEXT Z
      NEXT B

      END

REM   SUBRUTINA OPTNOV
1020  IF NW = 0 THEN NV=100000
      CW(1) = 0.0001 : CW(2) = 0.001 : CW(3) = 0.001 : CW(4) = 2
      CW(5) = 0.01 : CW(6) = 1.2 : CW(7) = 0.2 : CW(8) = 0.5 : CW(9) =
0.01
      CW(10) = 0.00001 : CW(11) = -0.3 : CW(12) = 1.8 : CW(13) = 0.7
      CW(14) = 0.1 : LW(1) = 10000 : LW(2) = 1
      PO = LW(1) * N : NY = 0 : NP = 0
      IF N > 2 THEN CW(7) = CW(7)/2

```

```

IF NZ > 300*N THEN CW(7) = CW(7)/2
IF NZ > 600*N THEN CW(7) = CW(7)/5: CW(8) = CW(8)*3
IF NZ > 1500*N THEN CW(7) = CW(7)/2
PV = 0 : XM = M : LC = 1 : FR = CW(1) : WW = CW(5) : AF = CW(6)
AL = AF : LN = 0 : NO = 1
  GOSUB 7020

  IF NO = 0 GOTO 3290
  CT = FC : LN = 1
FOR L=1 TO N : XO(L) = X(L) : NO(L) = X(L) : XT(L) = X(L) : NEXT
L
LPRINT " Valor inicial de la función : F = "; OT
LPRINT " Par metros : ";
FOR L=1 TO N : LPRINT USING "#####.###"; XF(L); : NEXT L
LPRINT
FOR L=1 TO N : FOR LL=1 TO N : SI(L,LL) = 0
IF L = LL THEN SI(L,LL) = 1
NEXT LL,L
NP = 0 : LW(3) = 1 : LW(4) = 0 : CO = CT : LP = 0
FOR L=1 TO N : OO(L) = XT(L) : NEXT L

  FOR I=1 TO N : FOR L=1 TO N : XO(L) = XT(L) : NEXT L
GOSUB 5020
GOSUB 6020
IF NZ <= NY OR NV <= PV GOTO 3320
NEXT I
FOR L=1 TO N : MT(L) = XT(L) : MF(L) = XF(1) : MO(L) = OO(L)
MS(L) = XS(L) : DM(L) = DE(L) : RM(L) = R(L) : NEXT L
MT = OT : MF = FT : MC = CT : MO = CO
IF NZ <= NY+60*N OR NV <= PV+30*N GOTO 1440
EE = 1E30

FOR L=1 TO N
IF MT(L) = NO(L) GOTO 1360
EW = ABS(MT(L)/(MT(L)-NO(L))) * 0.15
IF EW < EE THEN EE = EW
1360 NEXT L
IF EE < 0.001 THEN EE = 0.001
FOR L=1 TO N : XO(L) = MT(L) + EE * (MT(L)-NO(L))
X(L) = XO(L) : NEXT L
NO = 1 : LN = 0
GOSUB 7020
IF NO <> 0 GOTO 1480

FOR L=1 TO N : XO(L) = MT(L) + 0.5 * EE * (MT(L)-NO(L))
X(L) = XO(L) : NEXT L
NO = 1 : LN = 0
GOSUB 7020
IF NO <> 0 GOTO 1480
1440 LN = 1
FOR L=1 TO N : OO(L) = MO(L) : XT(L) = MT(L) : XF(L) = MF(L)
XS(L) = MS(L) : DE(L) = DM(L) : R(L) = RM(L) : NO(L) = XT(L) :
NEXT L
OT = MT : FT = MF : CT = MC : CO = MO
GOTO 1740

1480 FOR L=1 TO N : W(L) = MT(L) - NO(L)
FOR LL=1 TO N : SI(L,LL) = 0
IF L = LL THEN SI(L,LL) = 1
NEXT LL,L
FOR L=1 TO N : OO(L) = XO(L) : XT(L) = XO(L) : NEXT L

```

```

CT = FC : LN = 1 : LP = 0 : LA = 0 : CO = CT
GOSUB 4020
LW(3) = 1 : LW(4) = 0
FOR II=1 TO N : I = N-II+1
IF I = 1 THEN LW(4) = 1
FOR L=1 TO N : XO(L) = XT(L) : NEXT L
GOSUB 5020
GOSUB 6020
IF NZ <= NY OR NV <= PV GOTO 3330
NEXT II
IF CT < MC GOTO 1650

1630 FOR L=1 TO N : OO(L) = MT(L) : NEXT L
CO = MO
GOTO 1670

1650 LA = 1
FOR L=1 TO N : OO(L) = XT(L) : XT(L) = MT(L) : XF(L) = MF(L) :
NEXT L

OT = MT : FT = MF : CO = CT : CT = MC
1670 FOR L=1 TO N : W(L) = XT(L) - OO(L) : NO(L) = OO(L)
DE(L) = -0.1 : XS(L) = W(L)
IF LA = 1 THEN NO(L) = XT(L)
FOR LL=1 TO N : SI(L,LL) = 0
IF L = LL THEN SI(L,LL) = 1
NEXT LL,L
IF LA = 1 GOTO 1820
GOTO 1980

1740 AU = 0
FOR L=1 TO N
IF R(L) = 0 GOTO 3280
AU = AU + DE(L) / R(L)
IF DE(L) <= 0 GOTO 3280
NEXT L
IF AU = 0 GOTO 3280
FOR I=1 TO N : W(I) = XS(I) * (CW(4)-DE(I)/R(I)/AU) : NEXT I

1820 IF K2 = 0 GOTO 1870
LPRINT " F = "; OT; " NP = "; NY; " NV = "; PV
LPRINT " PARAMETROS :";
FOR L=1 TO N : LPRINT USING "#####.###"; XF(L); : NEXT L
LPRINT

1870 GOSUB 4020
LP = 1 : I = 1 : LW(3) = 0 : LW(4) = 0
GOSUB 5020
CO = CT
FOR L=1 TO N : OO(L) = XT(L) : XO(L) = XT(L) : NEXT L
GOSUB 6020
IF NZ <= NY OR NV <= PV GOTO 3320

FOR I=2 TO N : FOR L=1 TO N : XO(L) = XT(L) : NEXT L
GOSUB 5020
GOSUB 6020
IF NZ <= NY OR NV <= PV GOTO 3320
IF PO <= NP GOTO 2060
NEXT I

1980 IF NZ <= NY+50*N OR NV <= PV+30*N GOTO 2020
FOR L=1 TO N
IF ABS((XT(L)-NO(L)) / WW) > ABS(XT(L)) GOTO 2870

```

```

NEXT L
2020 FOR L=1 TO N
      IF ABS((XT(L)-OO(L)) / CW(9)) > ABS(XT(L)) GOTO 1740
      NEXT L
      IF ABS((CT-CO) / CW(9)) > ABS(CO) GOTO 1740
2060 NP = 0

      FOR L=1 TO N : FOR LL=1 TO N : SI(L,LL) = 0
      IF L = LL THEN SI(L,LL) = 1
      NEXT LL,L
      FOR L=1 TO N : OO(L) = XT(L) : XO(L) = XT(L) : NEXT L
      CO = CT : LW(3) = 0 : LW(4) = 0 : LP = 0
      FOR I=1 TO N : FOR L=1 TO N : XO(L) = XT(L) : NEXT L
      GOSUB 5020
      E(I) = 0.1 * E(I)
      GOSUB 6020
      IF NZ <= NY OR NV <= PV GOTO 3320
      NEXT I

      FOR L=1 TO N
      IF ABS((XT(L)-OO(L)) / CW(9)) > ABS(XT(L)) GOTO 1740
      NEXT L
      IF ABS((CT-CO) / CW(9)) > ABS(CO) GOTO 1740
      IF NZ <= NY+10 OR NV <= PV+10 GOTO 1740
      FOR L=1 TO N : MT(L) = XT(L) : MF(L) = XF(L) : MO(L) = OO(L) :
NEXT L
      MT = OT : MF = FT : MC = CT : MO = CO

      IF LC = 2 GOTO 2310
      IF LC = 3 GOTO 2350
      IF LC = 4 GOTO 2380
      LC = 2 : OC = CT : XC(1) = MT(1) : XO(1) = MT(1) * (1+CW(3))
      X(1) = XO(1)
      FOR L=2 TO N : XO(L) = MT(L) : XC(L) = MT(L) : X(L) = XO(L) :
NEXT L
      NO = 1 : LN = 0
      GOSUB 7020
      IF NO <> 0 GOTO 2540
2310 LC = 3 : XO(1) = MT(1) * (1-CW(3)) : X(1) = XO(1)
      FOR L=2 TO N : XO(L) = MT(L) : X(L) = XO(L) : NEXT L
      NO = 1 : LN = 0
      GOSUB 7020
      IF NO <> 0 GOTO 2540
2350 LC = 4
      FOR L=1 TO N : XO(L) = MT(L) * (1+CW(3)*0.01) : X(L) = XO(L) :
NEXT L
      NO = 1 : LN = 0
      GOSUB 7020
      IF NO <> 0 GOTO 2540
2380 LC = 1
      FOR L=1 TO N : XO(L) = MT(L) * (1-CW(3)*0.01) : X(L) = XO(L) :
NEXT L
      NO = 1 : LN = 0
      GOSUB 7020
      IF NO <> 0 GOTO 2540
      LN = 1
      FOR L=1 TO N : XT(L) = MT(L) : XF(L) = MF(L) : OO(L) = MO(L) :
NEXT L
      OT = MT : FT = MF : CT = MC : CO = MO

2430 FOR L=1 TO N

```

```

IF ABS((XT(L)-OO(L)) / CW(10)) > ABS(XT(L)) GOTO 1740
NEXT L
IF ABS((CT-CO) / CW(10)) > ABS(CO) GOTO 1740
FOR L=1 TO N : X(L) = XF(L) : NEXT L
IF LC > 1 GOTO 2060
IF ABS((CT-OC) / CW(10)) > ABS(CT) GOTO 1740
FOR L=1 TO N
IF ABS((XC(L)-XT(L)) / CW(10)) > ABS(XT(L)) GOTO 1740
NEXT L
GOTO 3350

2540 FOR L=1 TO N : W(L) = XO(L) - MT(L)
FOR LL=1 TO N : SI(L,LL) = 0
IF L = LL THEN SI(L,LL) = 1
NEXT LL,L
IF LC = 4 OR LC = 1 THEN GOSUB 4020
FOR L=1 TO N : OO(L) = XO(L) : XT(L) = XO(L) : NEXT L
CT = FC : LN = 1 : LW(3) = 1 : LW(4) = 0 : LP = 0 : CO = CT
FOR II=1 TO N : I = N-II+1
IF I = 1 THEN LW(4) = 1
FOR L=1 TO N : XO(L) = XT(L) : NEXT L
GOSUB 5020
GOSUB 6020
IF NZ <= NY OR NV <= PV GOTO 3330
NEXT II
IF CT < MC GOTO 2690

FOR L=1 TO N : OO(L) = MT(L) : NEXT L
CO = MO
GOTO 2710

2690 FOR L=1 TO N : OO(L) = XT(L) : XT(L) = MT(L) : XF(L) = MF(L) :
NEXT L
OT = MT : FT = MF : CO = CT : CT = MC

2710 FOR L=1 TO N : W(L) = XT(L) - OO(L)
FOR LL=1 TO N : SI(L,LL) = 0
IF L = LL THEN SI(L,LL) = 1
NEXT LL,L
GOSUB 4020
LP = 0 : LW(3) = 0 : I = 1
GOSUB 5020
E(I) = 0.1 * E(I) : CO = CT : LW(3) = 1 : LW(4) = 1
FOR L=1 TO N : OO(L) = XT(L) : XO(L) = XT(L) : NEXT L
GOSUB 6020
IF NZ <= NY OR NV <= PV GOTO 3320
LW(3) = 0 : LW(4) = 0

FOR I=2 TO N : FOR L=1 TO N : XO(L) = XT(L) : NEXT L
GOSUB 5020
E(I) = 0.1 * E(I)
GOSUB 6020
IF NZ <= NY OR NV <= PV GOTO 3320
NEXT I
GOTO 2430

2870 AL = AF
2880 IF NZ <= NY+50*N OR NV <= PV+30*N GOTO 1740
FOR L=1 TO N : MT(L) = XT(L) : MF(L) = XF(L) : MO(L) = OO(L)
MS(L) = XS(L) : DM(L) = DE(L) : RM(L) = R(L) : NEXT L
MT = OT : MF = FT : MC = CT : MO = CO
FOR L=1 TO N : XO(L) = MT(L) + AL*(MT(L)-NO(L)) : X(L) = XO(L) :
NEXT L
NO = 1 : LN = 0

```

```

GOSUB 7020
IF NO <> 0 GOTO 2990

FOR L=1 TO N : XO(L) = MT(L) + 0.5 * AL * (MT(L)-NO(L))
X(L) = XO(L) : NEXT L
NO = 1 : LN = 0
GOSUB 7020
LN = 1
IF NO = 0 GOTO 1440
2990 FOR L=1 TO N : W(L) = MT(L) - NO(L) : OO(L) = XO(L) : XT(L) =
XO(L)
FOR LL=1 TO N : SI(L,LL) = 0
IF L = LL THEN SI(L,LL) = 1
NEXT LL,L
CT = FC : LN = 1 : LP = 0 : LW(3) = 1 : LW(4) = 0 : CO = CT
GOSUB 4020
FOR II=1 TO N : I = N-II+1
IF I = 1 THEN LW(4) = 1
FOR L=1 TO N : XO(L) = XT(L) : NEXT L
GOSUB 5020
GOSUB 6020
IF NZ <= NY OR NV <= PV GOTO 3330
NEXT II
IF MC > CT THEN WW = CW(7) : AF = CW(8) : GOTO 1650

FOR L=1 TO N
IF ABS((MT(L)-XT(L)) / (0.5*CW(9))) > ABS(XT(L)) GOTO 3160
NEXT L
AF = CW(8) : WW = CW(7) : LA = 1
GOTO 1630
3160 IF K2 = 0 GOTO 3210
LPRINT " F = "; OT; "    NP = "; NY; "    NY = "; PV
LPRINT " PARAMETROS :";
FOR L=1 TO N : LPRINT "    "; XF(L); : NEXT L
LPRINT

3210 AF = CW(6) : WW = CW(5) : C1 = 0 : C2 = 0 : C3 = 0
FOR L=1 TO N : C1 = C1 + (MT(L)-NO(L)) * (XT(L)-MT(L))
C2 = C2 + (MT(L)-NO(L))^2 : C3 = C3 + (XT(L)-MT(L))^2 : NEXT L
CB = C1 / SQR(C2*C3)
IF CB < 2 AND CB > CW(13) GOTO 3270
FOR L=1 TO N : NO(L) = MT(L) : NEXT L
AL = 0.3
GOTO 2880
3270 AL = CB^2 * (CW(11)+CW(12)*CB^2)
FOR L=1 TO N : NO(L) = MT(L) : NEXT L
GOTO 2880
3280 FOR L=1 TO N : W(L) = XS(L) : NEXT L
GOTO 1820

3290 LPRINT " EL PUNTO DE PARTIDA NO SATISFACE EL CONTORNO"
GOTO 3450
3320 FOR L=1 TO N : X(L) = XF(L) : NEXT L
GOTO 3350
3330 IF XM*(OT-MT) => 0 GOTO 3320
FOR L=1 TO N : X(L) = MF(L) : NEXT L
OT = MT : CT = MC : FT = MF
3350 FOR J=1 TO K1
GOSUB 8020
NEXT J

```



```

      IF NZ <= NY THEN LPRINT " RESULTADO PARA EL N° DE PASOS DADO"
      IF NV <= PV THEN LPRINT " RESULTADO PARA EL N° DE CONTORNOS
DADO"
      IF NZ > NY AND NV > PV THEN LPRINT " OPTIMO ALCANZADO"
      LPRINT
      LPRINT " F = "; OT; "      NP = "; NY; "      NV = "; PV
      LPRINT " PARAMETROS : ";
      FOR L=1 TO N : LPRINT X(L); : NEXT L
      LPRINT
3450 RETURN

REM  SUBROUTINA ROTAZ
4020 FOR L=1 TO N : BM(L) = 0
      FOR I=1 TO N : BM(L) = BM(L) + W(I) * SI(I,L) : NEXT I,L
      FOR L=1 TO N
      IF ABS(BM(L)) > 1E-15 GOTO 4070
      NEXT L
      FOR L=1 TO N : BM(L) = 1 : NEXT L
4070 FOR L=1 TO N : A(1,L) = BM(L) : NEXT L
      BM = 0
      FOR L=1 TO N
      IF ABS(BM(L)) => BM THEN BM = ABS(BM(L)): LM = L
      NEXT L
      FOR L=1 TO N
      IF ABS(BM(L)) < 1E-15 THEN BM(L) = 1E-15
      NEXT L

      FOR LL=2 TO N
      FOR L=1 TO N
      IF L = LM THEN BM(L) = 0
      A(LL,L) = BM(L) : NEXT L
      BM = 0
      FOR L=1 TO N
      IF ABS(BM(L)) => BM THEN BM = ABS(BM(L)): LM = L
      NEXT L,LL
      BE = 0
      FOR L=1 TO N : BE = BE + A(1,L)^2 : NEXT L
      BE = 1 / SQR(BE)
      FOR L=1 TO N : SI(1,L) = A(1,L) * BE : NEXT L

      FOR LK=2 TO N
      FOR LL=1 TO LK-1 : AX(LK,LL) = 0
      FOR L=1 TO N : AX(LK,LL) = AX(LK,LL) + A(LK,L) * SI(LL,L) : NEXT
L,LL
      FOR L=1 TO N : AY(LK,L) = 0
      FOR LL=1 TO LK-1 : AY(LK,L) = AY(LK,L) + AX(LK,LL) * SI(LL,L) :
NEXT LL
      B(LK,L) = A(LK,L) - AY(LK,L) : NEXT L
      BE = 0
      FOR L=1 TO N : BE = BE + B(LK,L)^2 : NEXT L
      BE = 1 / SQR(BE)
      FOR L=1 TO N : SI(LK,L) = B(LK,L) * BE : NEXT L,LK
      RETURN

REM  SUBROUTINA PASSOI
5020 EE = NY : EW = NZ : EE = EE / EW : CD = CW(2) * (1-0.9*EE)
      IF LW(3) = 1 THEN CD = 10 * CW(2)
      IF LP = 1 AND I = 1 GOTO 5180
5050 EE = 1E30
      FOR L=1 TO N
      IF ABS(SI(I,L)) < 1E-10 GOTO 5100

```

```

      EW = ABS(XT(L) * CD / SI(I,L))
      IF EW < EE THEN EE = EW
5100  NEXT L
      IF EE < 1E-5 THEN EE = 1E-5
          E(I) = EE
      IF LP = 1 AND I = 1 GOTO 5220
      FOR L=1 TO N
      IF ABS(SI(I,L)) < 0.05 GOTO 5160
          IF ABS(E(I)*SI(I,L))<ABS(XT(L)*1E-6) THEN E(I)=ABS(XT(L)*1E-
6/SI(I,L))
5160  NEXT L
      RETURN

5180  FOR L=1 TO N
      IF ABS(SI(I,L)) > 0.2 THEN E1 = 0.3 * ABS((XT(L)-OO(L))/SI(I,L))
      NEXT L
      GOTO 5050
5220  IF E(1) < E1 THEN E(1) = E1
      RETURN

REM  SUBROUTINA AURNOV
6020  TA = 1.618034 : UT = 1 / TA : TB = TA + TA^2 : KA = 0
      P1 = LW(2) : PA = 0
      IF LW(4) = 1 THEN P1 = P1+1
      FOR L=1 TO N : XI(L) = XO(L) : XP(L) = XO(L)
      X(L) = XO(L) + E(I) * SI(I,L) : NEXT L
      CI = CT : CP = CT : NO = 1
      GOSUB 7020
      IF NZ <= NY OR NV <= PV GOTO 6760
      IF NO = 0 GOTO 6100
      IF FC => CT GOTO 6200
      FOR L=1 TO N : XP(L) = X(L) : NEXT L
      CP = FC

6100  E(I) = E(I) * UT

      FOR L=1 TO N : XN(L) = X(L) : X(L) = XO(L) - E(I) * SI(I,L) :
NEXT L
      NO = 1
      GOSUB 7020
      IF NZ <= NY OR NV <= PV GOTO 6760
      IF NO = 0 GOTO 6180
      IF FC < CT GOTO 6160
      FOR L=1 TO N : SI(I,L) = -SI(I,L) : NEXT L
      GOTO 6200

6160  IF FC > CP GOTO 6180
      CP = FC
      FOR L=1 TO N : XP(L) = X(L) : NEXT L
6180  FOR L=1 TO N : XO(L) = X(L) : X1(L) = XI(L) : NEXT L
      CY = CT : KA = 1 : EA = E(I) * TA : F1 = FT
      GOTO 6410
6200  CT = FC : FT = F : E(I) = E(I) * TB : CY = FC : F1 = F
      FOR L=1 TO N : XT(L) = X(L) : X1(L) = X(L)
      X(L) = X(L) + E(I) * SI(I,L) : NEXT L
      GOSUB 7020
      IF NZ <= NY OR NV <= PV GOTO 6760
      IF NO = 0 GOTO 6310
      IF FC < CT GOTO 6290
      FOR L=1 TO N : XO(L) = X1(L) : NEXT L
      CX = CY

```

```

        IF LW(3) = 0 THEN PA = PA + 1
        GOTO 6200

6290  IF FC > CP GOTO 6310
        CP = FC
        FOR L=1 TO N : XP(L) = X(L) : NEXT L
6310  FOR L=1 TO N : XN(L) = X(L)
        X(L) = X1(L)+ E(I) / (1+TA) * SI(I,L) : NEXT L
        NO = 1
        GOSUB 7020
        IF NZ <= NY OR NV <= PV GOTO 6760
        IF NO = 0 GOTO 6380
        IF FC => CT GOTO 6390
        IF FC => CP GOTO 6380
        CP = FC
        FOR L=1 TO N : XP(L) = X(L) : NEXT L

6380  FOR L=1 TO N : XN(L) = X(L) : NEXT L
        EA = E(I) / (1+TA)
        GOTO 6410
6390  CT = FC : FT = F : CY = FC : F1 = F
        FOR L=1 TO N : XT(L) = X(L) : XO(L) = X1(L) : X1(L) = X(L) :
NEXT L
        EA = E(I) * TA / (1+TA)
6410  NA = -1
6420  IF KA <> 0 GOTO 6450
        IF P1 <= PA GOTO 6700
        PA = PA + 1
6450  IF NA = 1 GOTO 6550
        FOR L=1 TO N : X2(L) = X1(L) + EA * (1-UT) * SI(I,L)
        X(L) = X2(L) : NEXT L
        FOR L=1 TO N
        IF ABS((XT(L)-X(L)) / 1E-7) > ABS(X(L)) GOTO 6510
        NEXT L
        GOTO 6700

6510  NO = 1
        GOSUB 7020
        IF NZ <= NY OR NV <= PV GOTO 6760
        IF NO = 0 GOTO 6680
        CZ = FC : F2 = F
        GOTO 6640
6550  FOR L=1 TO N : X1(L) = X2(L) - EA * (1-UT) * SI(I,L)
        X(L) = X1(L) : NEXT L
        FOR L=1 TO N
        IF ABS((XT(L)-X(L)) / 1E-7) > ABS(X(L)) GOTO 6600
        NEXT L
        GOTO 6700

6600  NO = 1
        GOSUB 7020
        IF NZ <= NY OR NV <= PV GOTO 6760
        IF NO = 0 GOTO 6660
        CY = FC : F1 = F
6640  IF FC => CT THEN KA = 0
        IF CY > CZ GOTO 6680
6660  CT = CZ : CY = CZ : F1 = F2 : FT = F2 : NA = -1
        FOR L=1 TO N : XO(L) = X1(L) : XT(L) = X2(L) : X1(L) = X2(L) :
NEXT L
        EA = EA / TA
        GOTO 6420

```

```

6680 CZ = CY : F2 = F1 : FT = F1 : CT = CY : NA = 1
      FOR L=1 TO N : XN(L) = X2(L) : XT(L) = X1(L) : X2(L) = X1(L) :
NEXT L
      EA = EA / TA
      GOTO 6420
6700 FOR L=1 TO N
      IF ABS(SI(I,L)) > 0.02 GOTO 6740
      NEXT L
      L = N
6740 XS(I) = (XT(L)-XI(L)) / SI(I,L) : R(I) = ABS((XP(L)-XT(L)) /
SI(I,L))
      DE(I) = ABS(CT-CP)
6760 RETURN

REM SUBROUTINA FUNNOV
7020 IF NZ <= NY GOTO 7410
      IF NF = 0 GOTO 7100
7040 GOSUB 8120
      NP = NP + 1 : NY = NY + 1 : FM = F * XM
      IF LN = 0 GOTO 7090
      IF FM => CT GOTO 7310
      FC = FM
      GOTO 7410
7090 CT = FM
      GOTO 7310

7100 FOR J=1 TO K1
      GOSUB 8020
          IF J = NW THEN PV = PV + 1
          GM = G(J) - XX(J) : XX = XX(J) - H(J)
          IF GM => 0 OR XX => 0 GOTO 7240
          FD = H(J) - G(J) : FG = ABS(G(J)) * FR + 1E-8
          IF FD <= FG THEN FG = FD * 0.2
          GM = GM + FG
          IF GM > 0 GOTO 7230
          FH = ABS(H(J)) * FR + 1E-8
          IF FD <= FH THEN FH = FD * 0.2
          XX = XX + FH
          IF XX > 0 GOTO 7250
          FI(J) = 1
          GOTO 7280
7230 ET = GM / FG
      GOTO 7260
7240 NO = 0
      GOTO 7410
7250 ET = XX / FH
7260 FI(J) = 1 - ET^2
      IF LN = 0 GOTO 7240
7280 NEXT J

          IF NF = 0 GOTO 7040
          GOTO 7320
7310 IF NF = 1 GOTO 7100
7320 IF NV <= PV GOTO 7410
          IF LN = 0 GOTO 7350
          IF XM*(F-OT) < 0 GOTO 7370
7350 OT = F
          FOR L=1 TO N : XF(L) = X(L) : NEXT L
          FOR L=1 TO K1 : GF(L) = G(L) : HF(L) = H(L) : XY(L) = XX(L) :
NEXT L
7370 FC = F * XM : FS = 1 - CW(14)

```

```

      IF CT <= 0 THEN FS = 1 + CW(14)
      DC = FC - CT * FS
      FOR L=1 TO K1 : DC = DC * FI(L) : NEXT L
      FC = DC + CT * FS
      IF LN = 0 THEN CT = FC
7410  RETURN

REM   SUBROUTINA VINNOV
8020  G(J) = 0 : XX(J) = X(J) : H(J) = X(J) * 100
      IF MD>1 GOTO 8030
      IF J>1 THEN G(J) = 1
8030  RETURN

REM   SUBROUTINA FNOV
8120  F = 0 : K(1) = X(1) : K(2) = X(2) : K(3) = X(3)
      IF MD=1 THEN K(2) = LOG(K(2))
      IF MD=1 THEN K(3) = LOG(K(3))
      FOR U=1 TO NI : T = 0 : YT = 0
      FOR Y=1 TO 7 : P(Y) = P0(U,Y) : NEXT Y
      PP = P0(U,1)
      FOR V=1 TO NT(U)
      NB = 0 : IT = TS : TTC = T(U,V)
8140  J1 = 1 : W0 = TTC - T - IT
      IF W0 > 0 GOTO 8150
      IT = TTC - T : NB = 1

      8150 IF MD=1 THEN RR = K(1) * (P(1)^K(2)) * (P(2)^K(3)) : GOTO 8170
      IF MD=2 THEN RR = K(1)*P(1)*P(2)/(1+K(2)*P(1)+K(3)*P(2))^2 :
GOTO 8170
      IF MD=3 THEN RR = K(1)*P(1)*P(2)/(1+K(2)*P(1))/(1+K(3)*P(2)) :
GOTO 8170

8170  IF J1 = 4 GOTO 8200
      IF J1 = 3 GOTO 8190
      IF J1 = 2 GOTO 8180
      IY = RR*IT/2 : R1 = RR
      J1 = J1 + 1
      GOSUB 8400
      GOTO 8150

8180      IY = (RR-R1)*IT/2 : R2 = RR
      J1 = J1 + 1
      GOSUB 8400
      GOTO 8150

8190  IY = (RR-R2/2)*IT : R3 = RR
      J1 = J1 + 1
      GOSUB 8400
      GOTO 8150

8200      IY = ((R1 + 2*R2 + 2*R3 + RR)/6 - R3) * IT
      GOSUB 8400
      T = T + IT
      IF NB = 0 GOTO 8140

      YT(U,V) = YT
      FOR Y = 1 TO 7 : PT(Y,U,V) = P(Y) : NEXT Y
      F = F + (YT(U,V) - YE(U,V))^2
      NEXT V,U
      RETURN

```

```

REM  Subrutina c lculo presiones parciales para cada paso de
integración

8400 YT = YT + IY
    IF YT > 0.9999 THEN YT = 0.9999
    WG = WG(U,0) * (WG(U,1) * ((YT*100)^WG(U,2))) / 100
    ME = ME(U,1) * ((YT*100)^(ME(U,2))) / 100
    IF ME > YT THEN ME = YT*.99
    IF WG > WG(U,0) THEN WG = WG(U,0)
    P(1) = PP * (1 - YT) : P(2) = P0(U,2) - PP * YT * 6.63
    P(3) = P0(U,3) + PP * YT * 14.26 : P(4) = P0(U,4) + PP * YT *
6.63
    P(5) = P0(U,5) : P(6) = P0(U,6) : P(7) = P0(U,7)
    P(4) = P(4) - PP * ME * 6.63 : P(3) = P(3) - 3 * PP * ME * 6.63
    P(2) = P(2) + PP * ME * 6.63 : P(6) = P(6) + PP * ME * 6.63
    IF WG = 1 THEN S = (P(4)*P(2)-P(3)*P(5)) /
(P(2)+P(3)+P(4)+P(5)): GOTO 8410
    S1 = 1 - WG: S2 = - WG*(P(4)+P(2)) - (P(3)+P(5))
    S3 = WG*P(4)*P(2) - P(3)*P(5) : S4 = S2*S2 + 4*S1*S3
    IF S4 < 0 THEN LPRINT "RAIZ NEGATIVA" : STOP
    S4 =S4^0.5
    S = (S2 + S4) / (2*S1)
8410 P(4) = P(4)-S : P(2) = P(2)-S : P(3) = P(3)+S : P(5) = P(5)+S
    P(0) = 0
    FOR Y=1 TO 7 : P(0) = P(0) + P(Y) : NEXT Y
    FOR Y=1 TO 7 : P(Y) = P(Y) * PR / P(0) : NEXT Y
RETURN

```

## Ajuste de los resultados experimentales con los modelos cinéticos estudiados

Los modelos cinéticos seleccionados son:

**Modelo 1:**  $r = k P_A^a \cdot P_B^b$

**Modelo 2:**  $r = k P_A P_B / (1 + K_A P_A + K_B P_B)^2$

**Modelo 3:**  $r = k P_A P_B / ((1 + K_A P_A)(1 + K_B P_B))$

La constante cinética depende de la temperatura de reacción según la función de Arrhenius del tipo:

$$k = k_0 \cdot \exp(-E_a/RT)$$

En las siguientes figuras se muestran los datos de conversión experimentales junto con los calculados usando cada uno de los modelos (el modelo resultante del ajuste de todos los puntos y el obtenido con los puntos correspondientes a una conversión de nafa menor del 10%) para las tres temperaturas de reacción ensayadas, 773, 823 y 873 K.

$k_0$  factor pre-exponencial ( $\text{mol g}_{\text{cat}}^{-1} \text{h}^{-1} \text{atm}^{-2}$ )

$E_a$  energía de activación (kJ/mol)

$k$  constante de velocidad para la reacción de reformado ( $\text{mol g}_{\text{cat}}^{-1} \text{h}^{-1} \text{atm}^{-(a+b)}$ )

$K_A$  constante de equilibrio para la adsorción del hidrocarburo

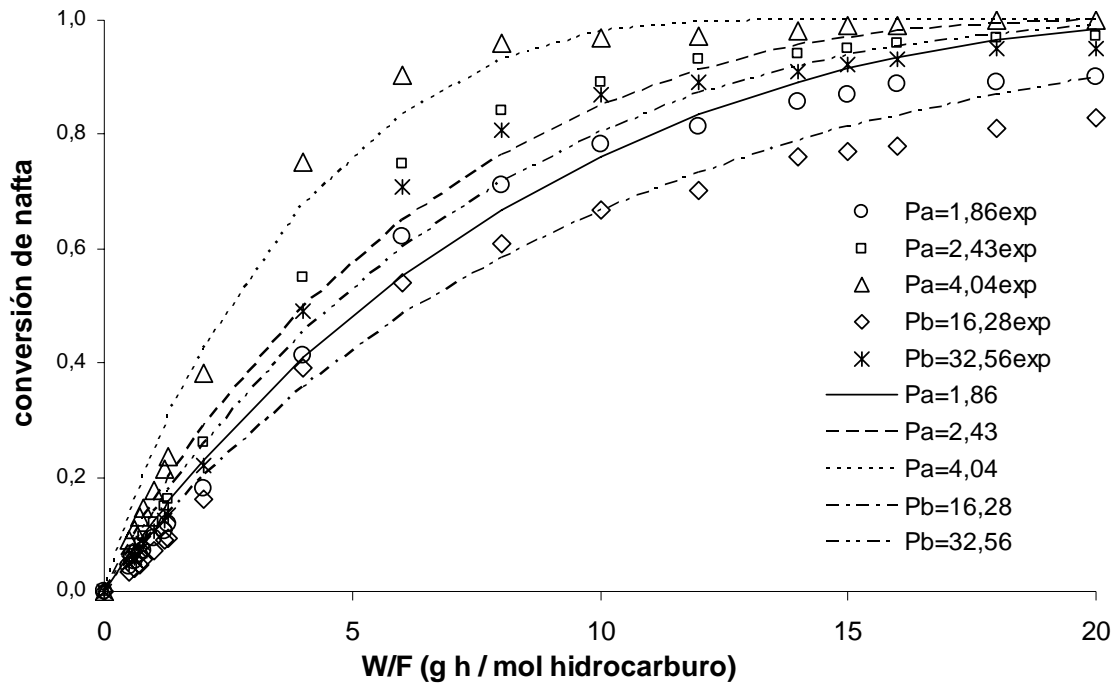
$K_B$  constante de equilibrio para la adsorción del vapor de agua

$a$  orden de reacción para el hidrocarburo

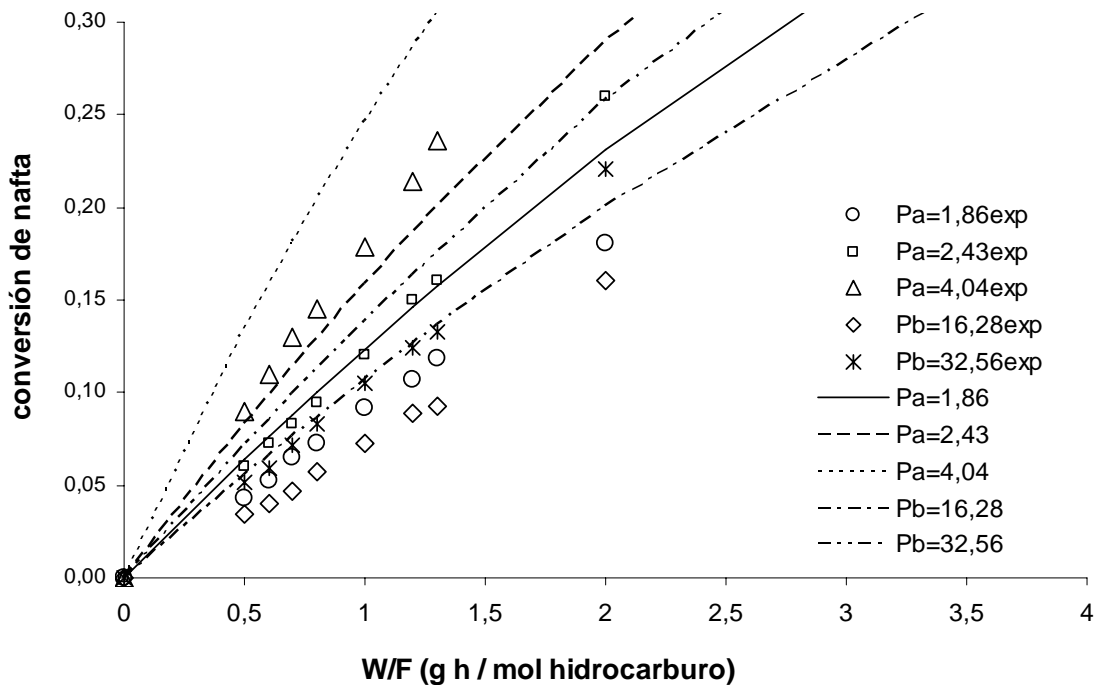
$b$  orden de reacción para el vapor de agua

$P_A$  presión parcial de hidrocarburo (atm)

$P_B$  presión parcial del vapor de agua (atm)



**Figura F.1.-** Conversión de nafta experimental y calculada con el modelo 1 (ajuste con todos los puntos)  $T = 773\text{K}$ .



**Figura F.1.bis.-** Conversión de nafta experimental y calculada con el modelo 1 (ajuste con todos los puntos)  $T = 773\text{K}$ . (AMPLIACIÓN DE LOS DATOS A CONVERSIONES BAJAS)



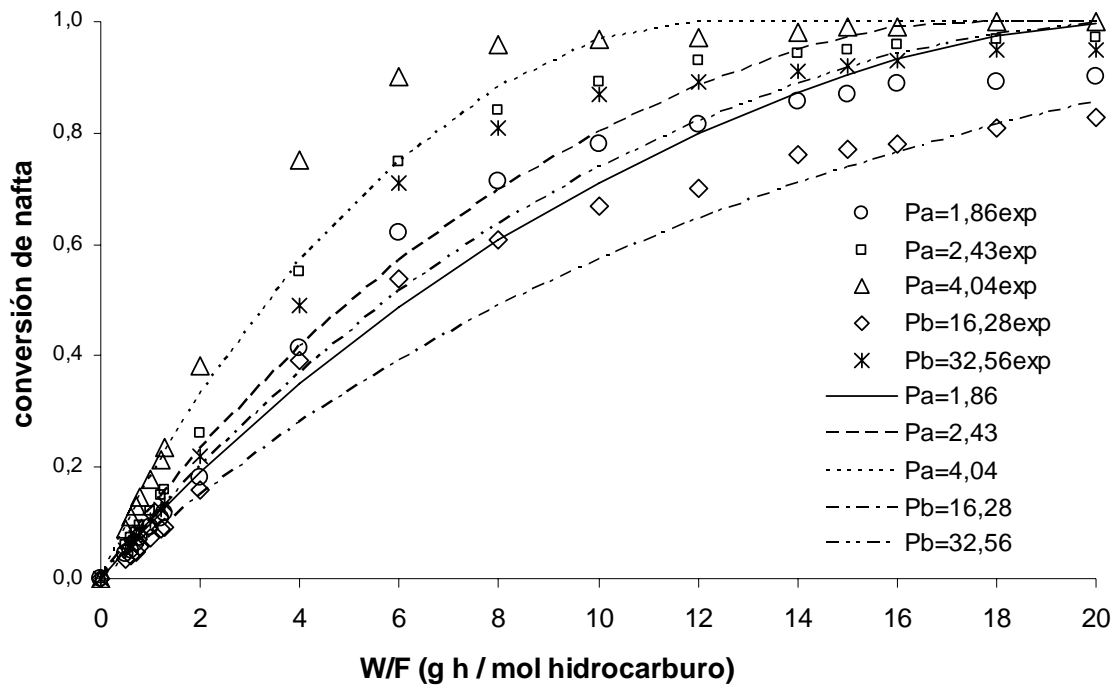


Figura F.2.- Conversión de nafta experimental y calculada con el modelo 1 (ajuste con puntos correspondientes a una conversión menor del 30%)  $T = 773\text{K}$ .

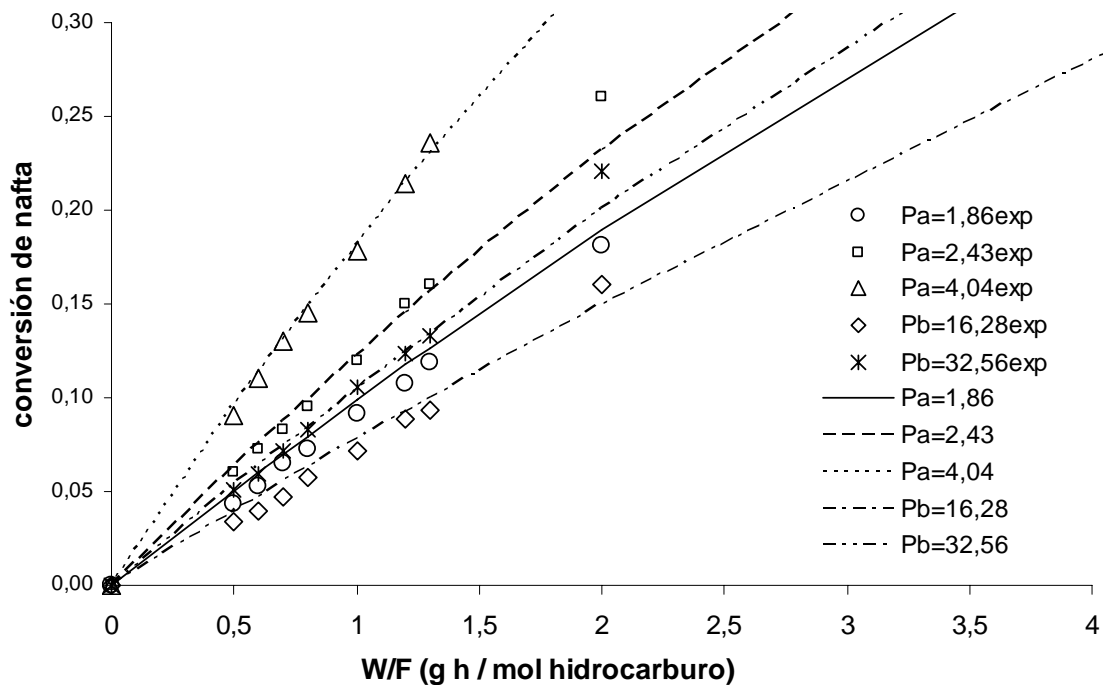


Figura F.2.bis.- Conversión de nafta experimental y calculada con el modelo 1 (ajuste con puntos correspondientes a una conversión menor del 30%)  $T = 773\text{K}$ .

(AMPLIACIÓN DE LOS DATOS A CONVERSIONES BAJAS)

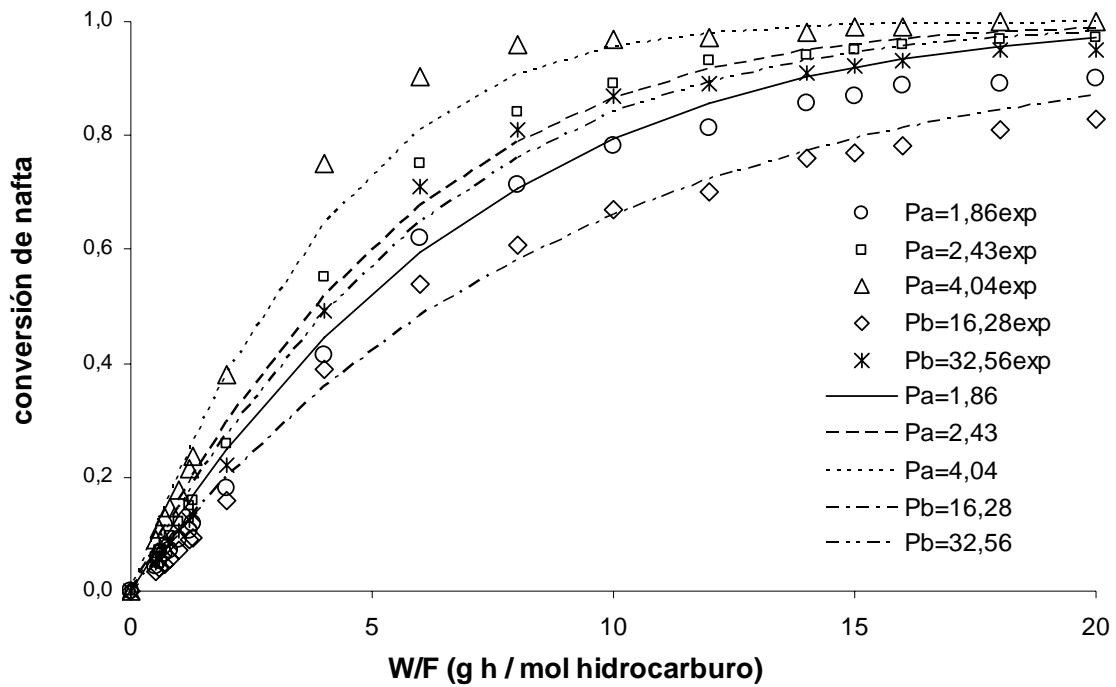


Figura F.3.- Conversión de nafta experimental y calculada con el modelo 2 (ajuste con todos los puntos)  $T = 773K$ .

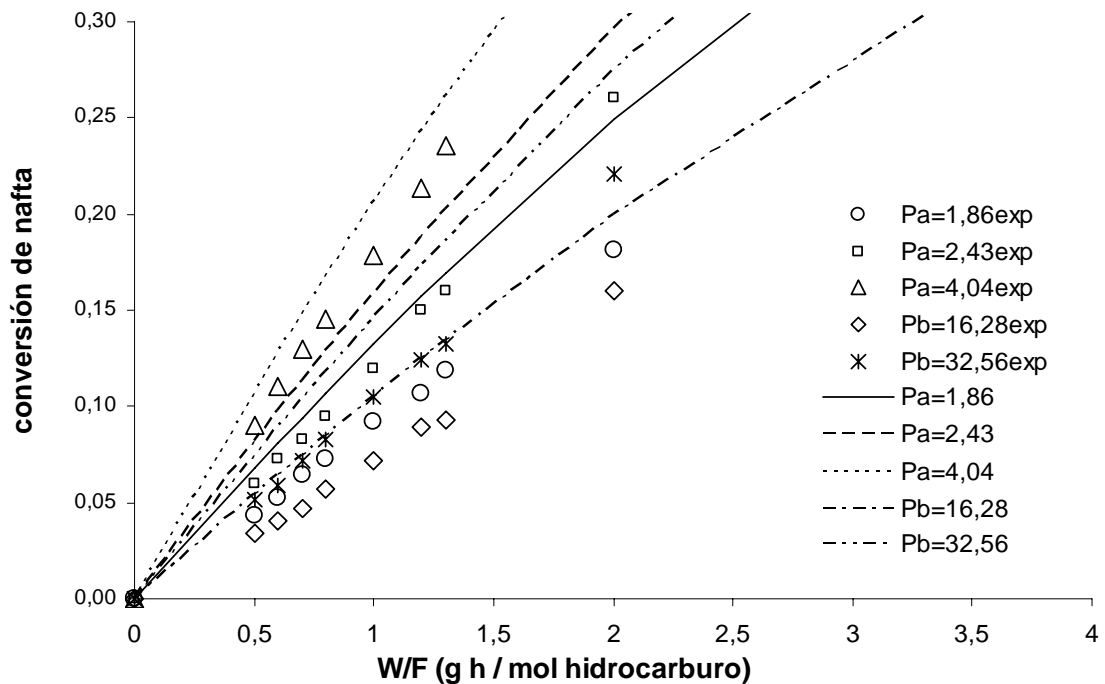


Figura F.3.bis.- Conversión de nafta experimental y calculada con el modelo 2 (ajuste con todos los puntos) (AMPLIACIÓN DE LOS DATOS A CONVERSIONES BAJAS)

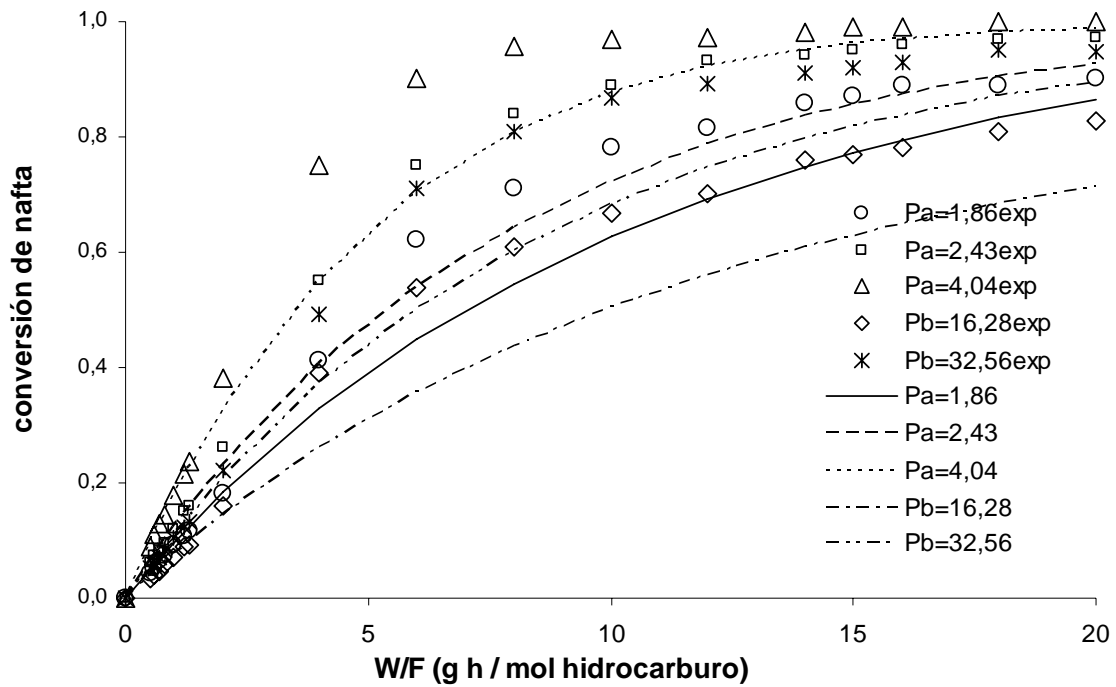


Figura F.4.- Conversión de nafta experimental y calculada con el modelo 2 (ajuste con puntos correspondientes a una conversión menor del 30%)  $T = 773\text{K}$ .

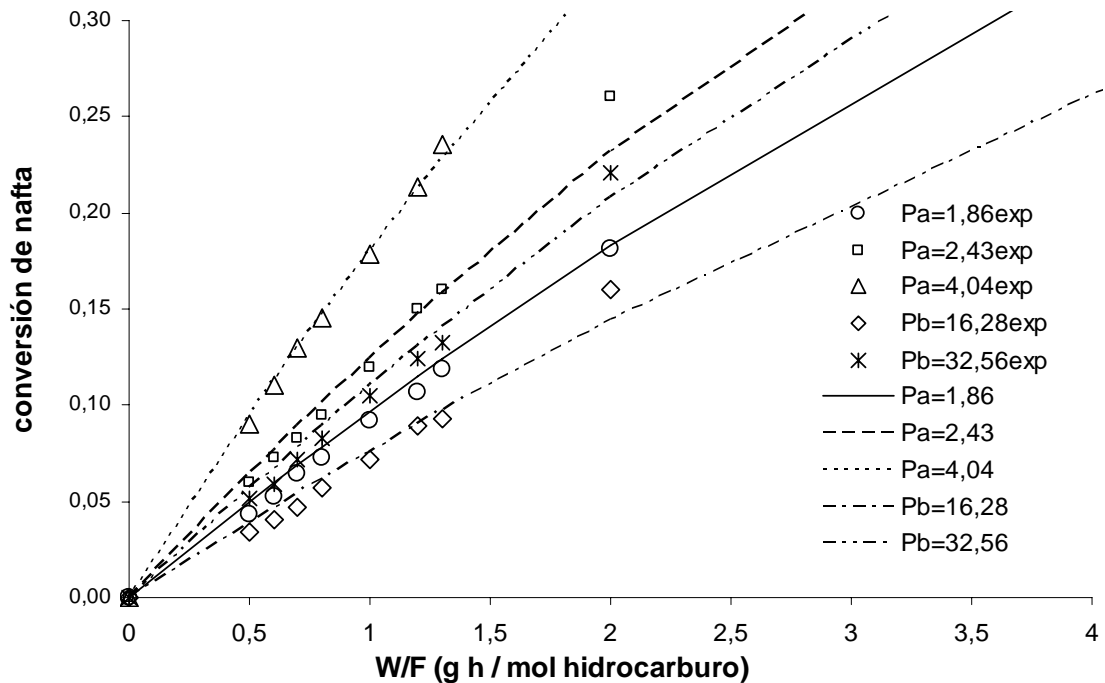


Figura F.4.bis.- Conversión de nafta experimental y calculada con el modelo 2 (ajuste con puntos correspondientes a una conversión menor del 30%)  $T = 773\text{K}$ .

(AMPLIACIÓN DE LOS DATOS A CONVERSIONES BAJAS)

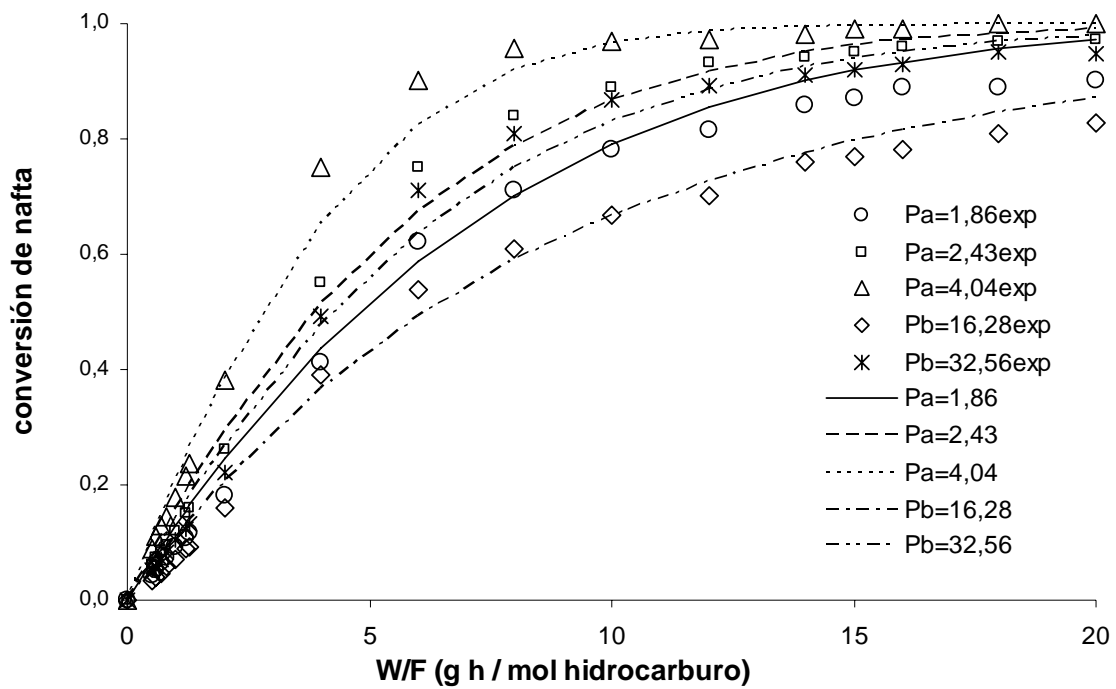


Figura F.5.- Conversión de nafta experimental y calculada con el modelo 3 (ajuste con todos los puntos)  $T = 773\text{K}$ .

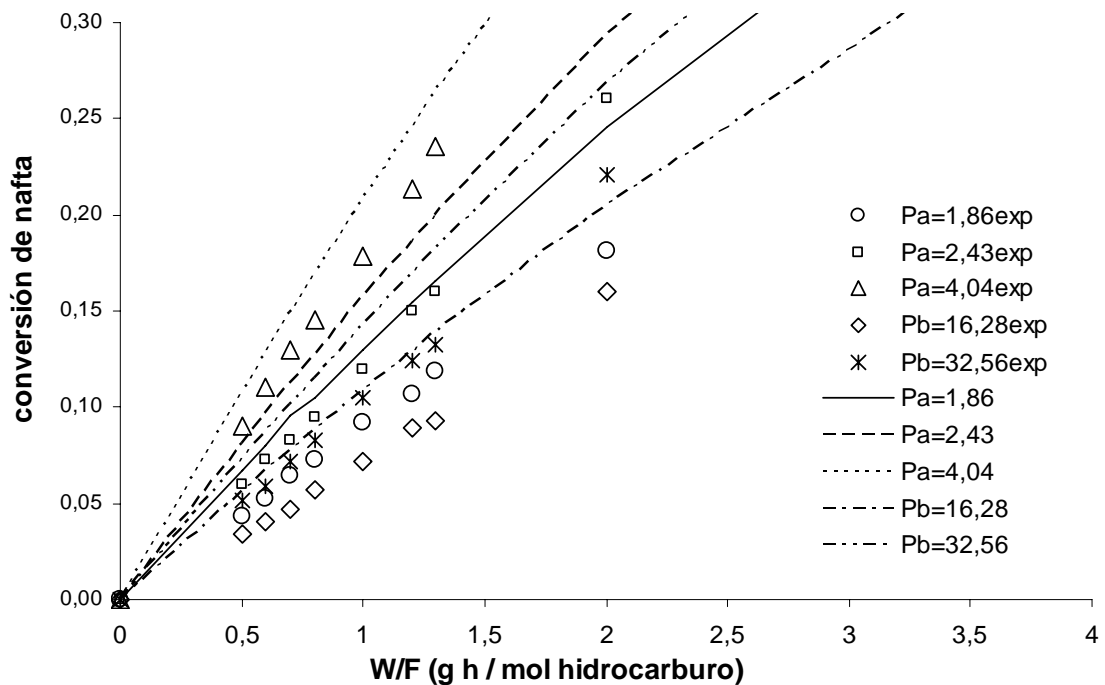


Figura F.5.bis.- Conversión de nafta experimental y calculada con el modelo 3 (ajuste con todos los puntos)  $T = 773\text{K}$ . (AMPLIACIÓN DE LOS DATOS A CONVERSIONES BAJAS)

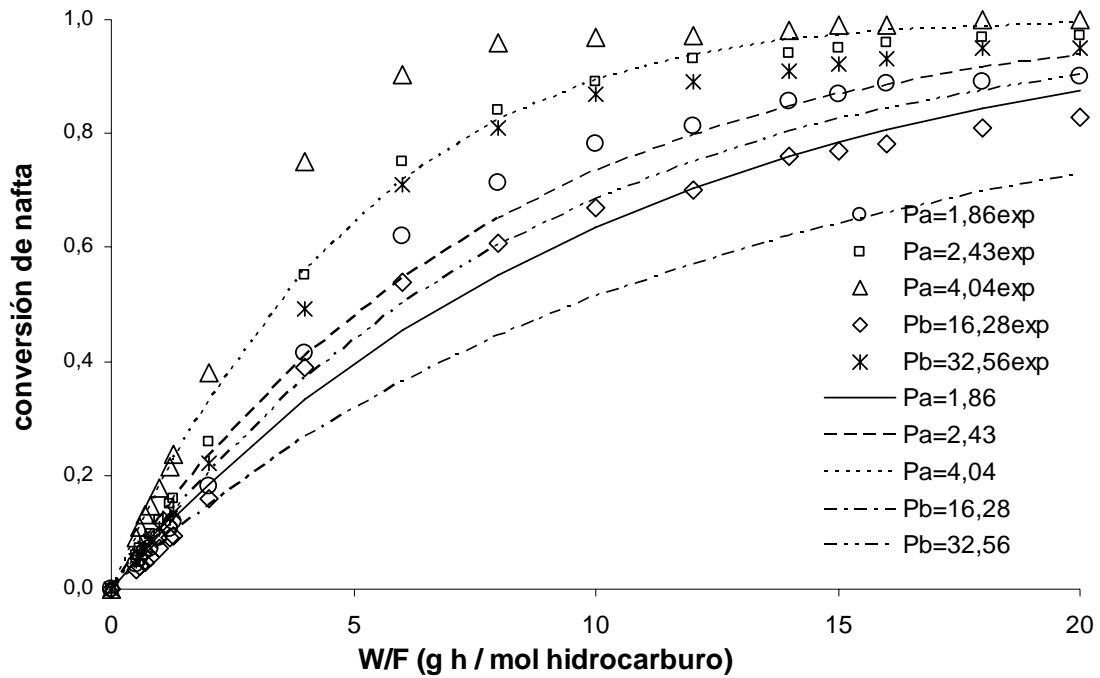


Figura F.6.- Conversión de nafta experimental y calculada con el modelo 3 (ajuste con puntos correspondientes a una conversión menor del 30%)  $T = 773\text{K}$ .

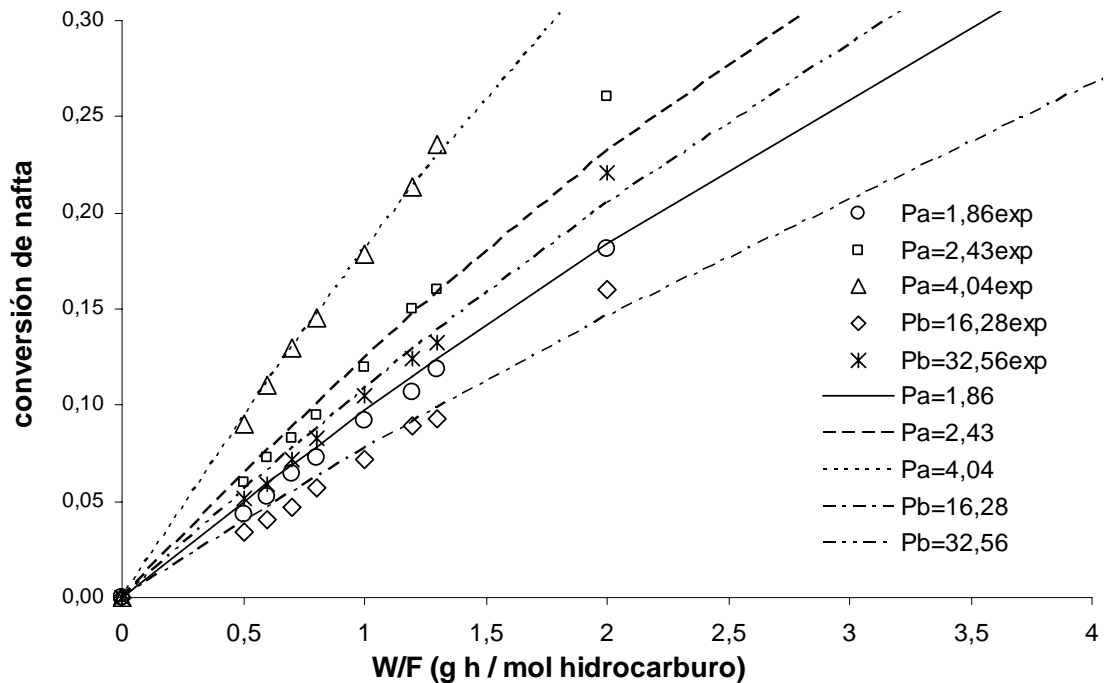


Figura F.6.bis.- Conversión de nafta experimental y calculada con el modelo 3 (ajuste con puntos correspondientes a una conversión menor del 30%)  $T = 773\text{K}$ .

(AMPLIACIÓN DE LOS DATOS A CONVERSIONES BAJAS)

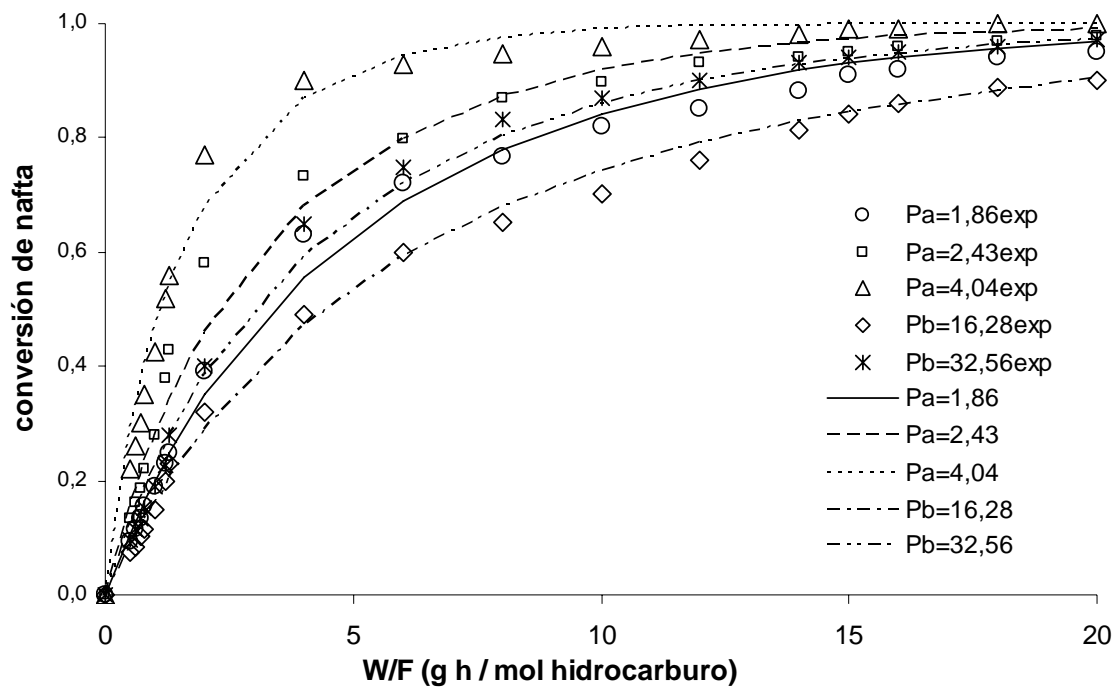


Figura F.7.- Conversión de nafta experimental y calculada con el modelo 1 (ajuste con todos los puntos) T = 823K.

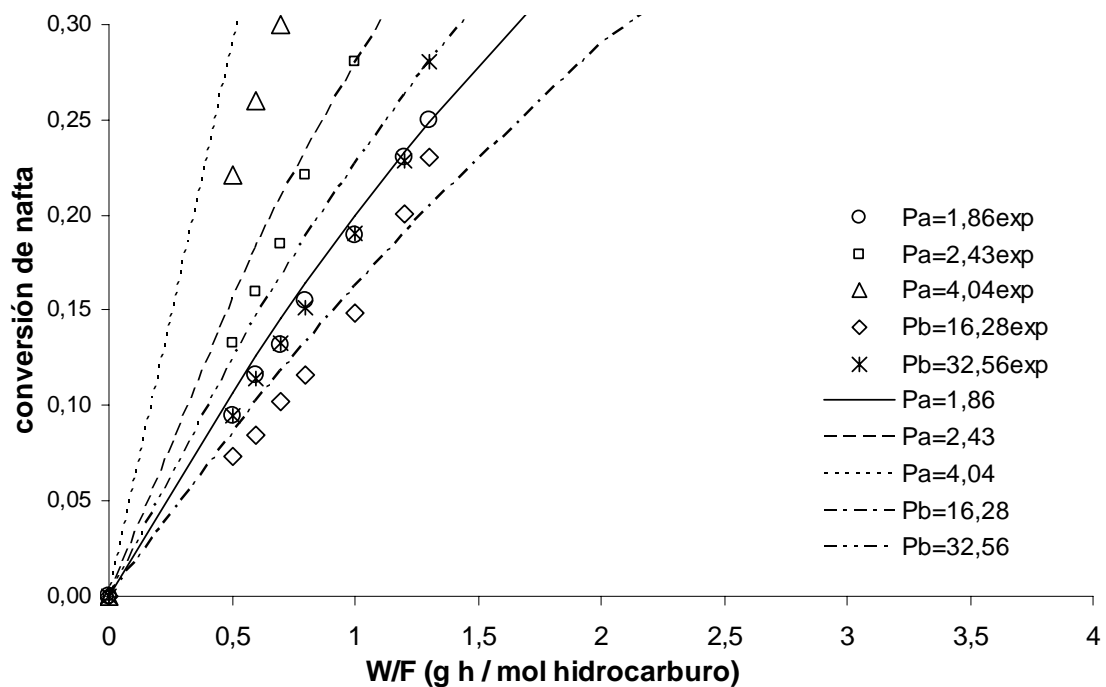


Figura F.7.bis.- Conversión de nafta experimental y calculada con el modelo 1 (ajuste con todos los puntos) T = 823K. (AMPLIACIÓN DE LOS DATOS A CONVERSIONES BAJAS)

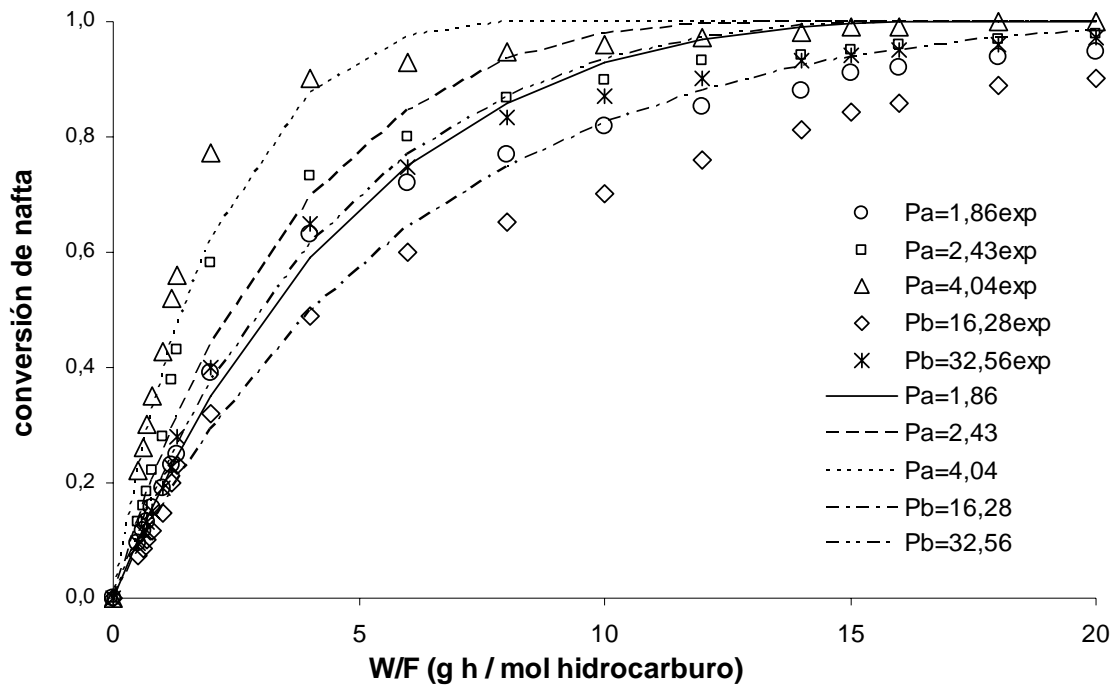


Figura F.8.- Conversión de nafta experimental y calculada con el modelo 1 (ajuste con puntos correspondientes a una conversión menor del 30%) T = 823K.

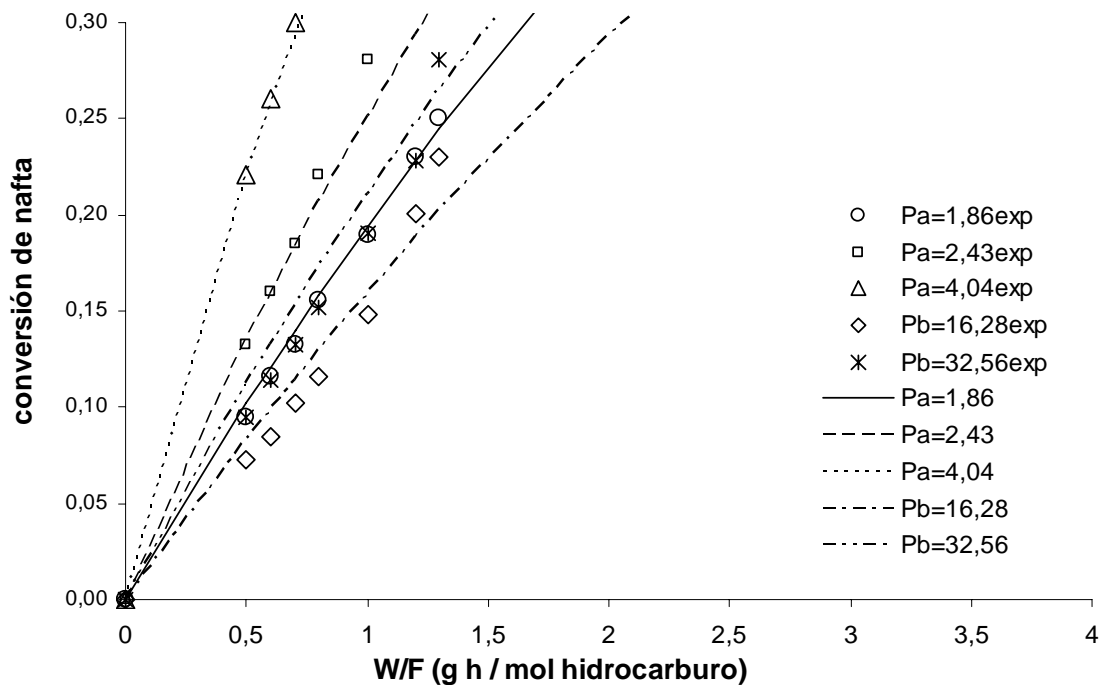


Figura F.8.bis.- Conversión de nafta experimental y calculada con el modelo 1 (ajuste con puntos correspondientes a una conversión menor del 30%) T = 823K.  
(AMPLIACIÓN DE LOS DATOS A CONVERSIONES BAJAS)

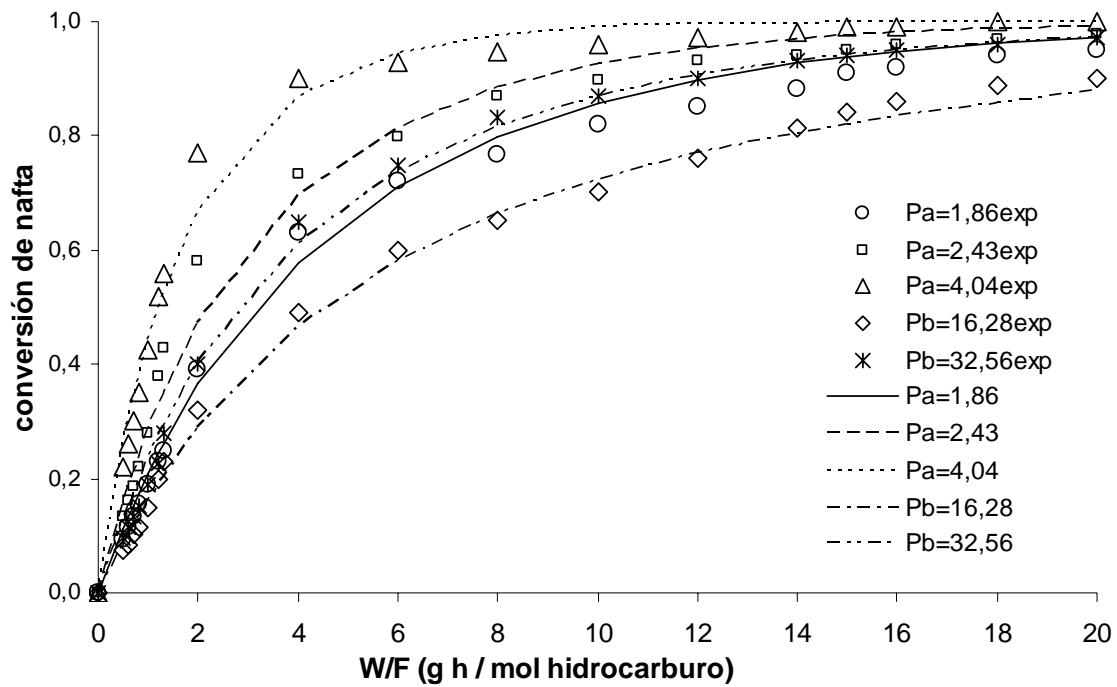


Figura F.9.- Conversión de nafta experimental y calculada con el modelo 2 (ajuste con todos los puntos) T = 823K.

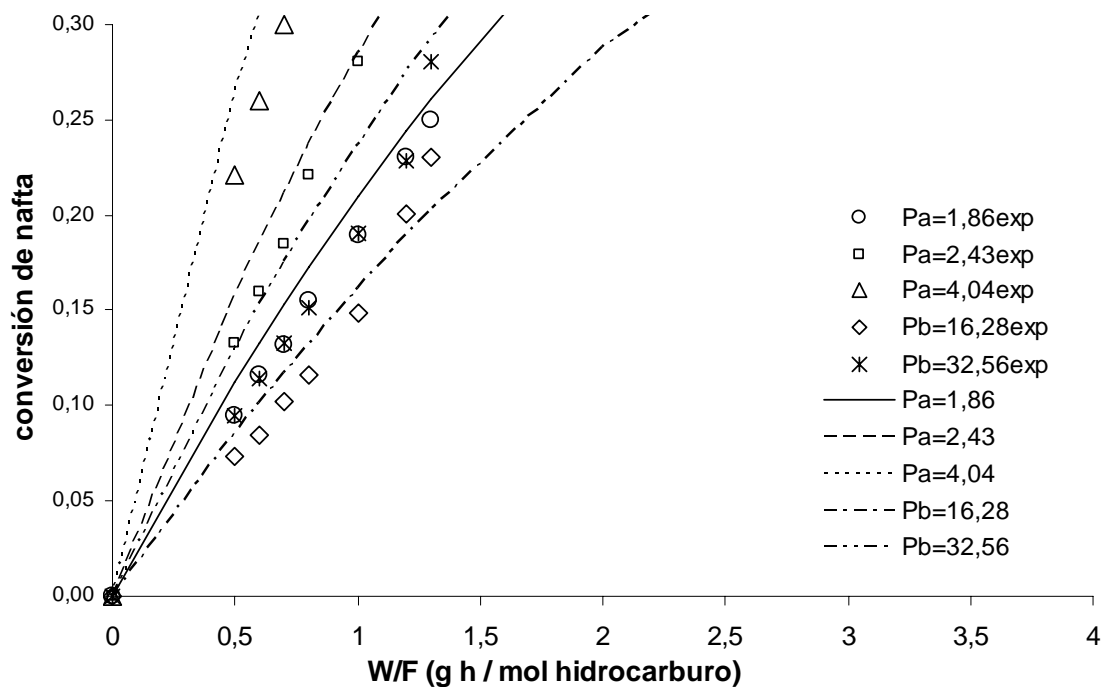


Figura F.9.bis.- Conversión de nafta experimental y calculada con el modelo 2 (ajuste con todos los puntos) T = 823K. (AMPLIACIÓN DE LOS DATOS A CONVERSIONES BAJAS)



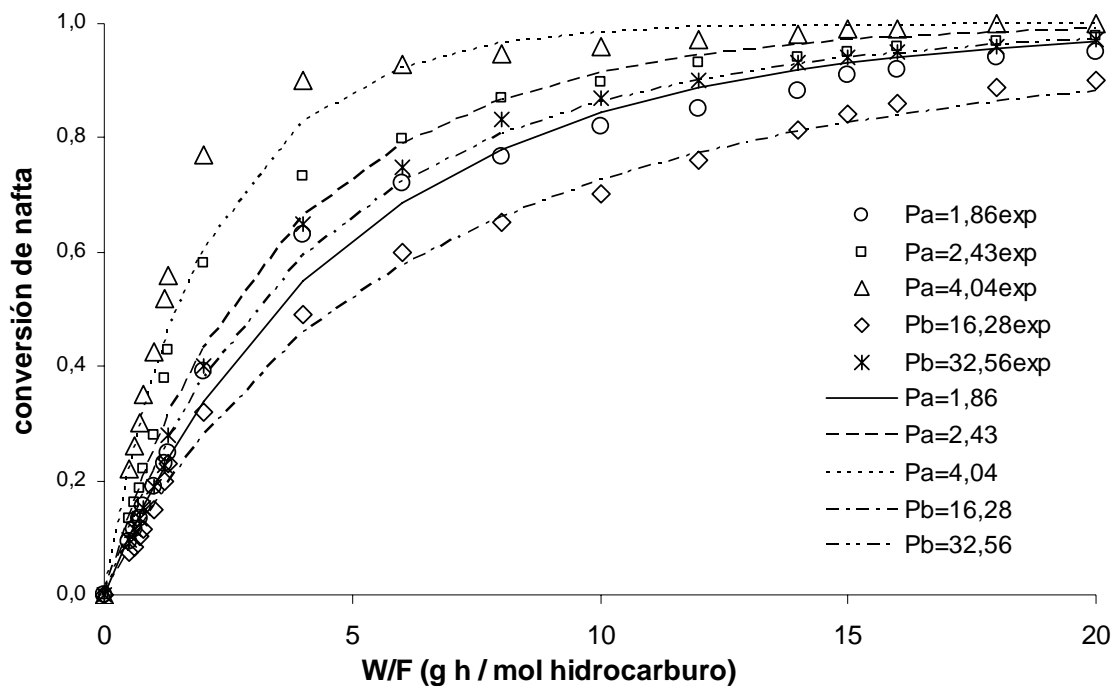


Figura F.10.- Conversión de nafta experimental y calculada con el modelo 2 (ajuste con puntos correspondientes a una conversión menor del 30%)  $T = 823\text{K}$ .

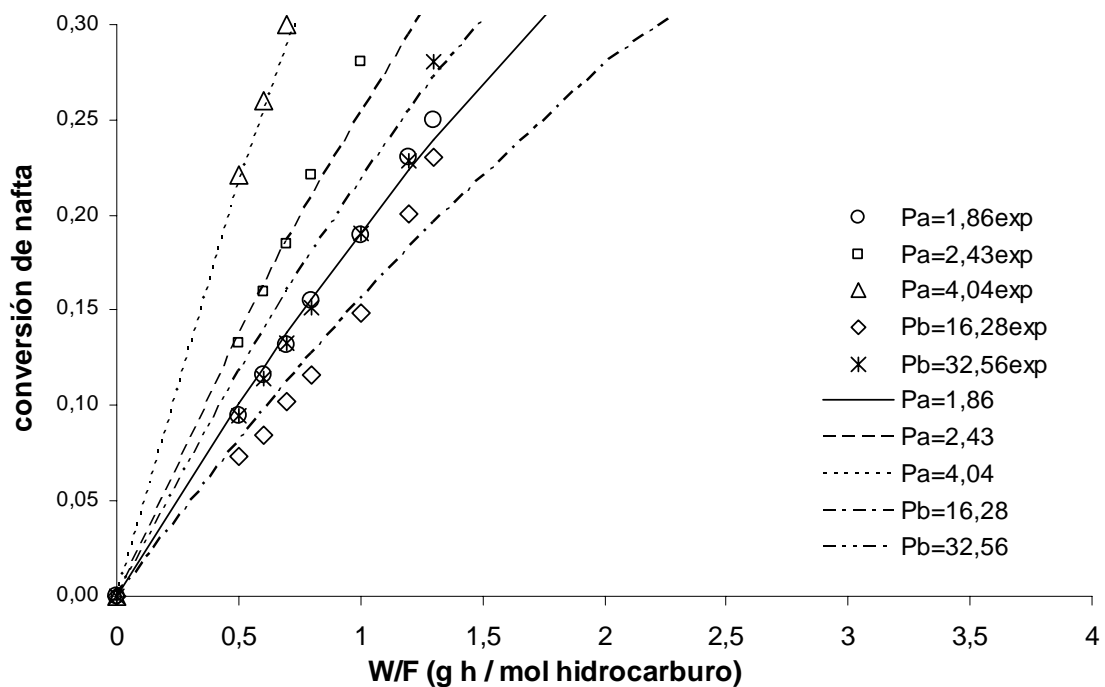


Figura F.10.bis.- Conversión de nafta experimental y calculada con el modelo 2 (ajuste con puntos correspondientes a una conversión menor del 30%)  $T = 823\text{K}$ .

(AMPLIACIÓN DE LOS DATOS A CONVERSIONES BAJAS)

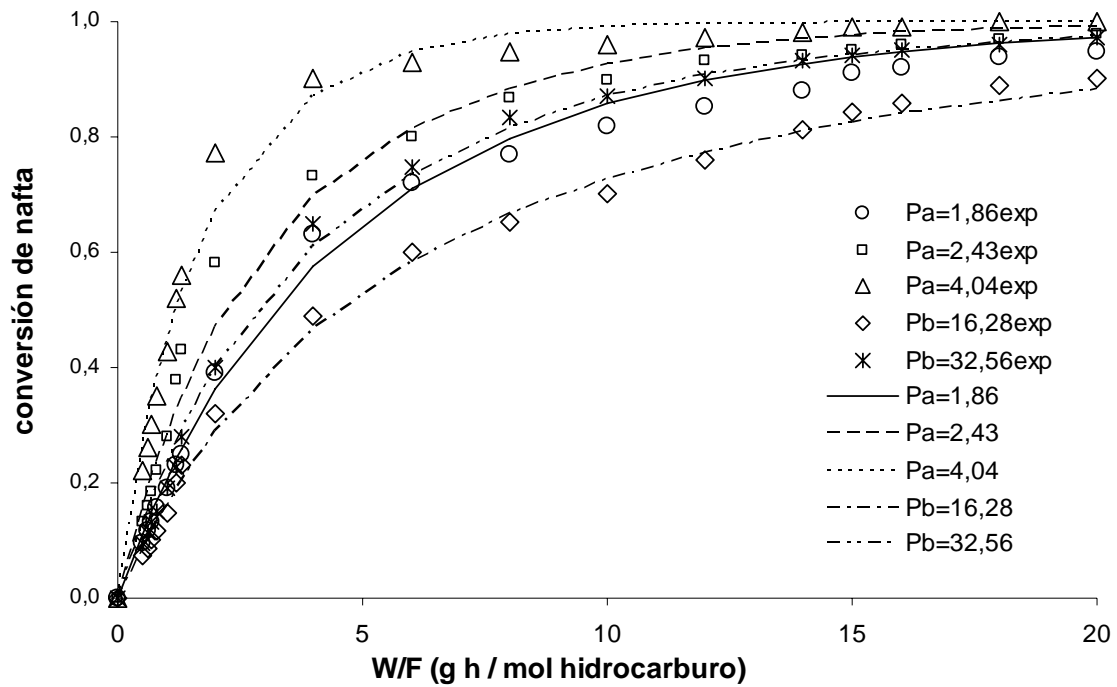


Figura F.11.- Conversión de nafta experimental y calculada con el modelo 3 (ajuste con todos los puntos) T = 823K.

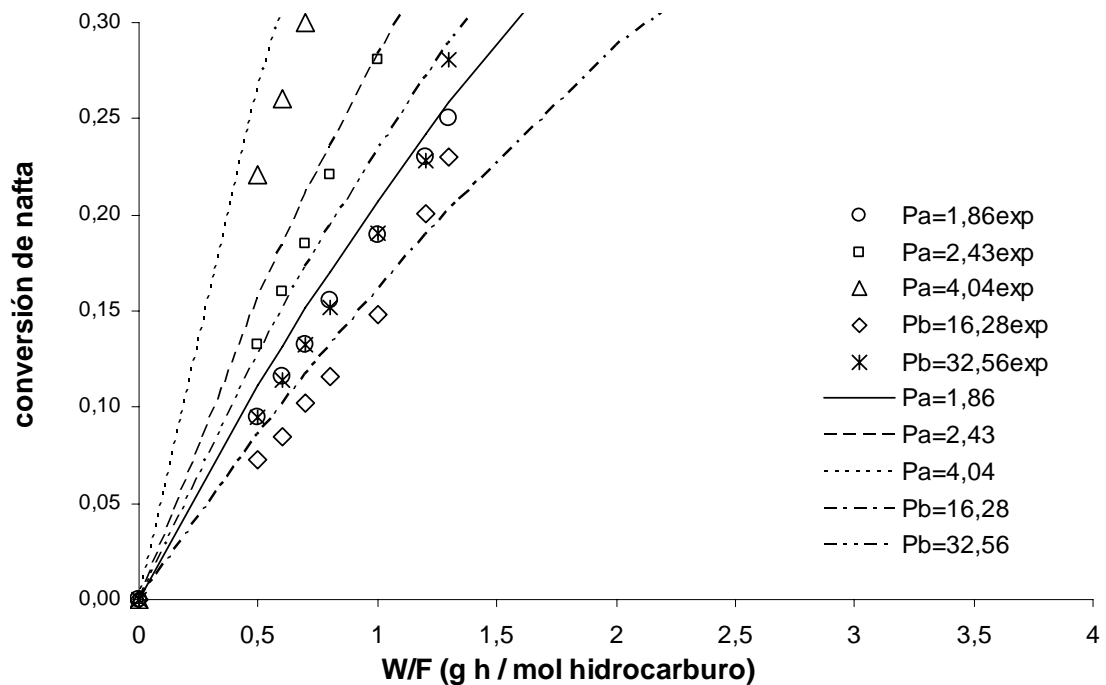


Figura F.11.bis.- Conversión de nafta experimental y calculada con el modelo 3 (ajuste con todos los puntos) T = 823K. (AMPLIACIÓN DE LOS DATOS A CONVERSIONES BAJAS)

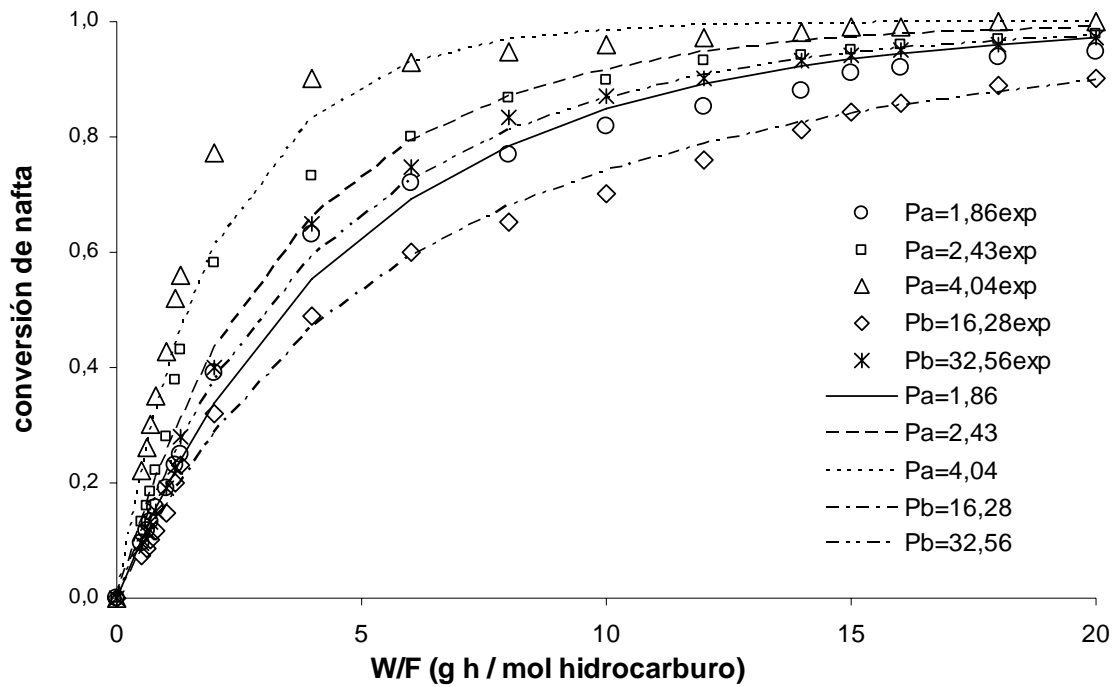


Figura F.12.- Conversión de nafta experimental y calculada con el modelo 3 (ajuste con puntos correspondientes a una conversión menor del 30%)  $T = 823\text{K}$ .

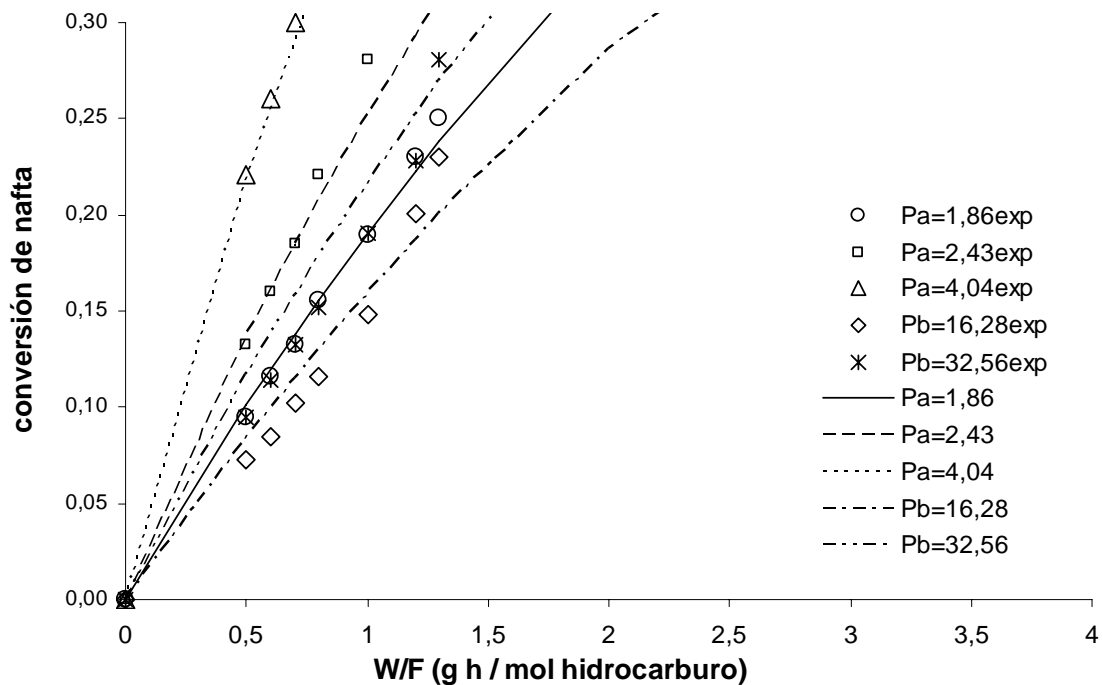


Figura F.12.bis.- Conversión de nafta experimental y calculada con el modelo 3 (ajuste con puntos correspondientes a una conversión menor del 30%)  $T = 823\text{K}$ .  
(AMPLIACIÓN DE LOS DATOS A CONVERSIONES BAJAS)

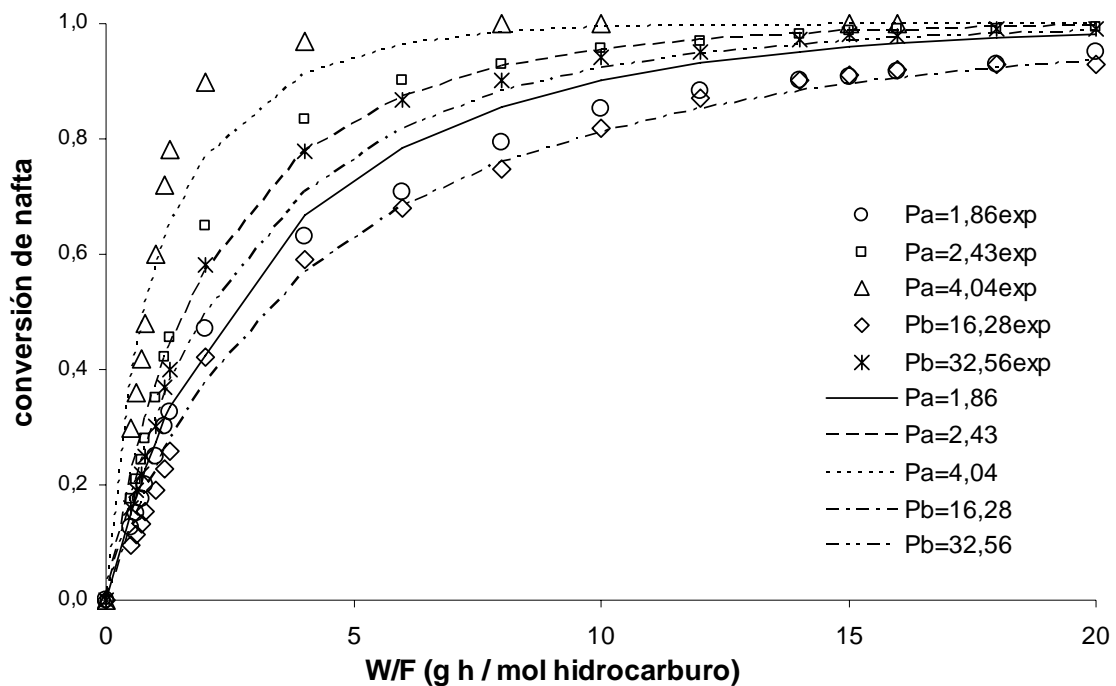


Figura F.13.- Conversión de nafta experimental y calculada con el modelo 1 (ajuste con todos los puntos) T = 873K.

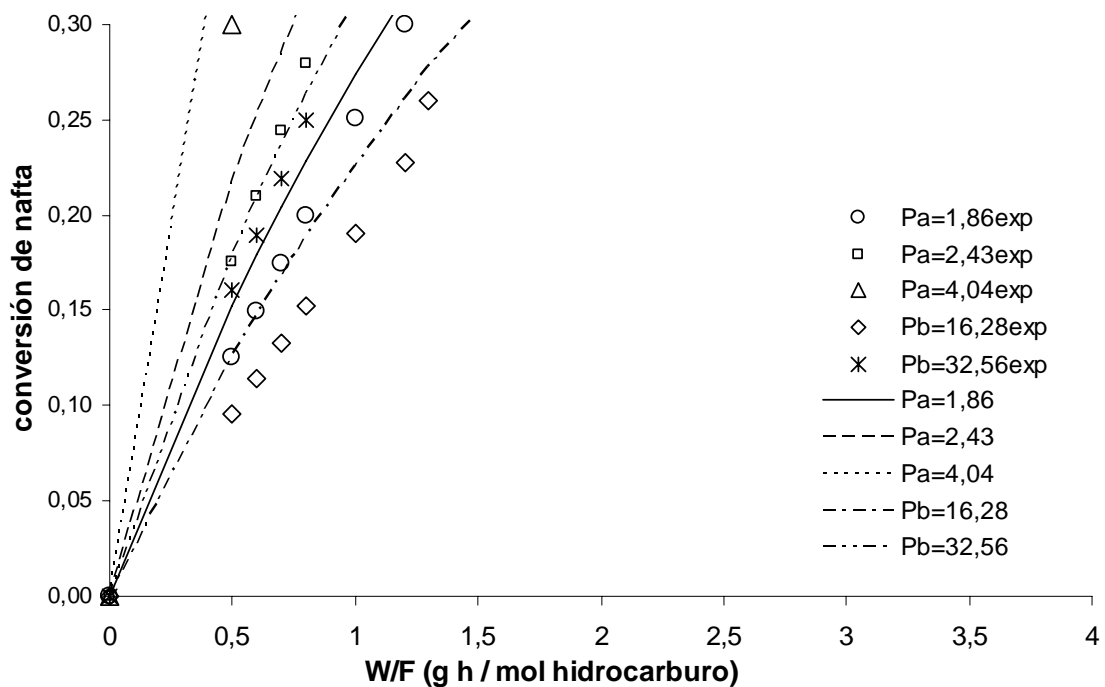


Figura F.13.bis.- Conversión de nafta experimental y calculada con el modelo 1 (ajuste con todos los puntos) T = 873K. (AMPLIACIÓN DE LOS DATOS A CONVERSIONES BAJAS)

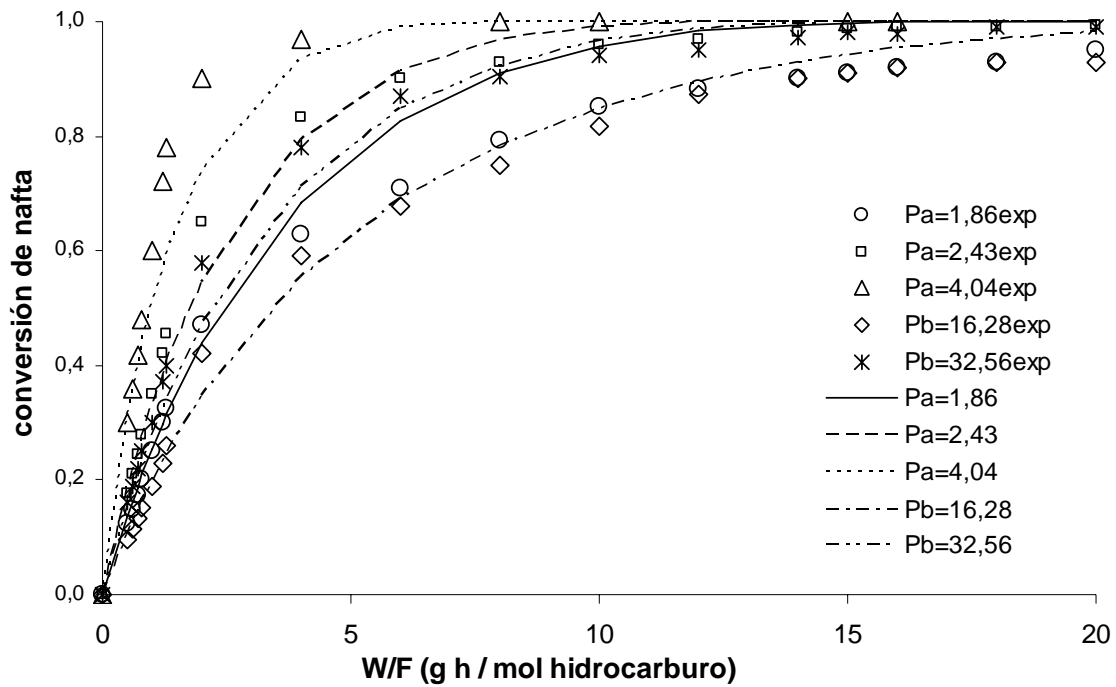


Figura F.14.- Conversión de nafta experimental y calculada con el modelo 1 (ajuste con puntos correspondientes a una conversión menor del 30%)  $T = 873\text{K}$ .

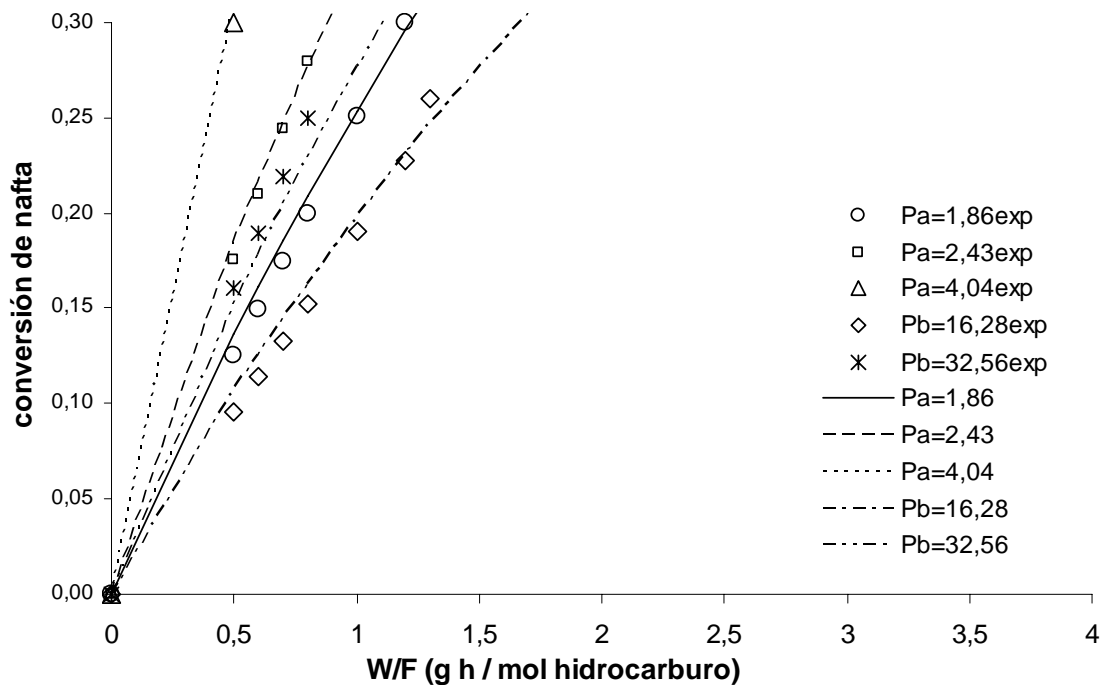


Figura F.14.bis.- Conversión de nafta experimental y calculada con el modelo 1 (ajuste con puntos correspondientes a una conversión menor del 30%)  $T = 873\text{K}$ .

(AMPLIACIÓN DE LOS DATOS A CONVERSIONES BAJAS)

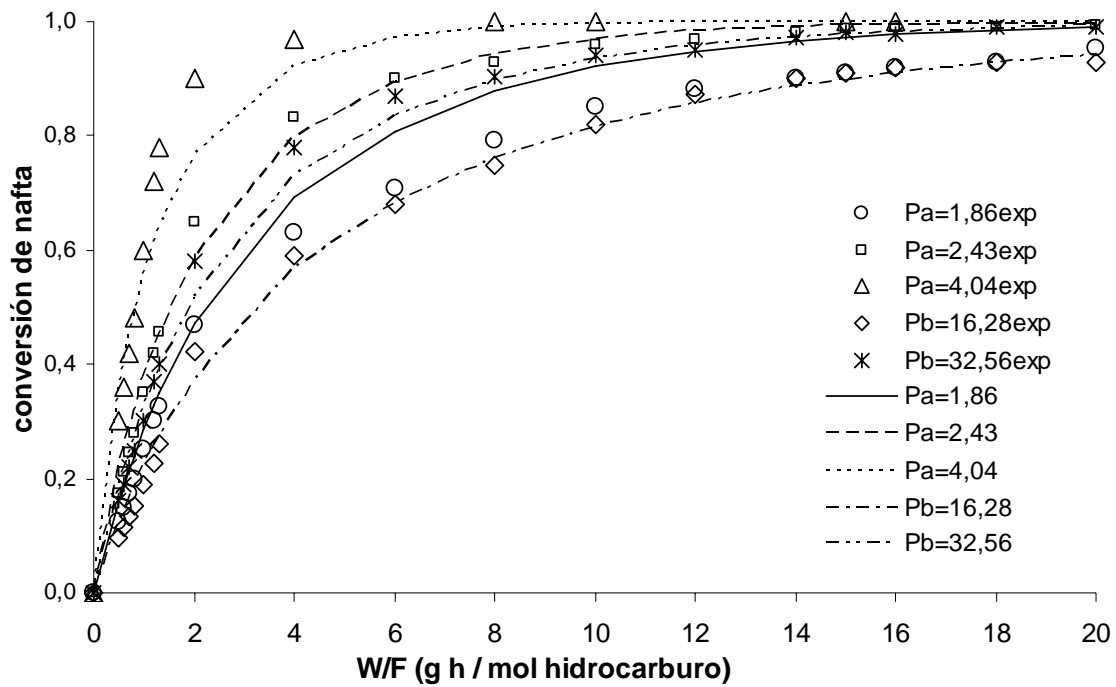


Figura F.15.- Conversión de nafta experimental y calculada con el modelo 2 (ajuste con todos los puntos) T = 873K.

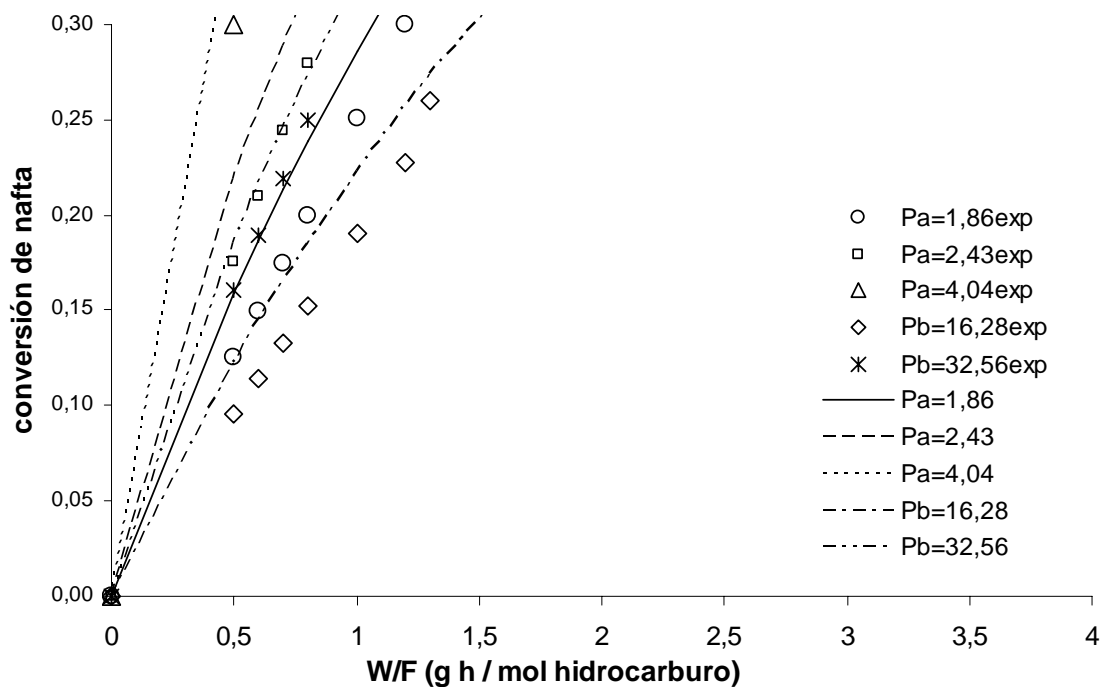


Figura F.15.bis.- Conversión de nafta experimental y calculada con el modelo 2 (ajuste con todos los puntos) T = 873K. (AMPLIACIÓN DE LOS DATOS A CONVERSIONES BAJAS)

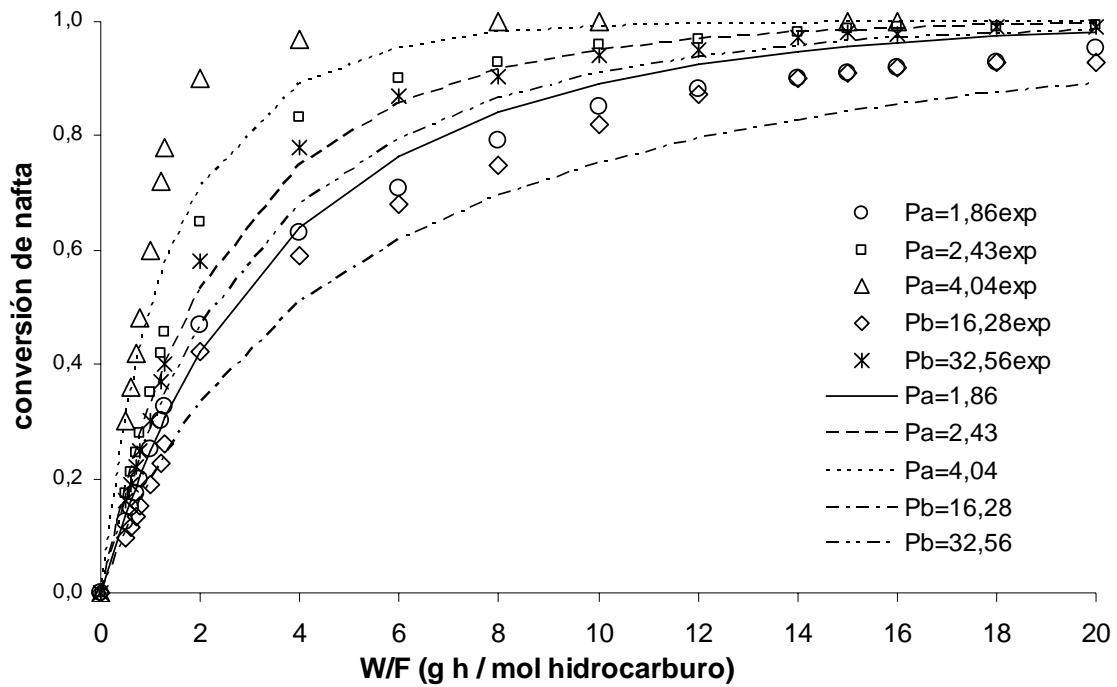


Figura F.16.- Conversión de nafta experimental y calculada con el modelo 2 (ajuste con puntos correspondientes a una conversión menor del 30%)  $T = 873\text{K}$ .

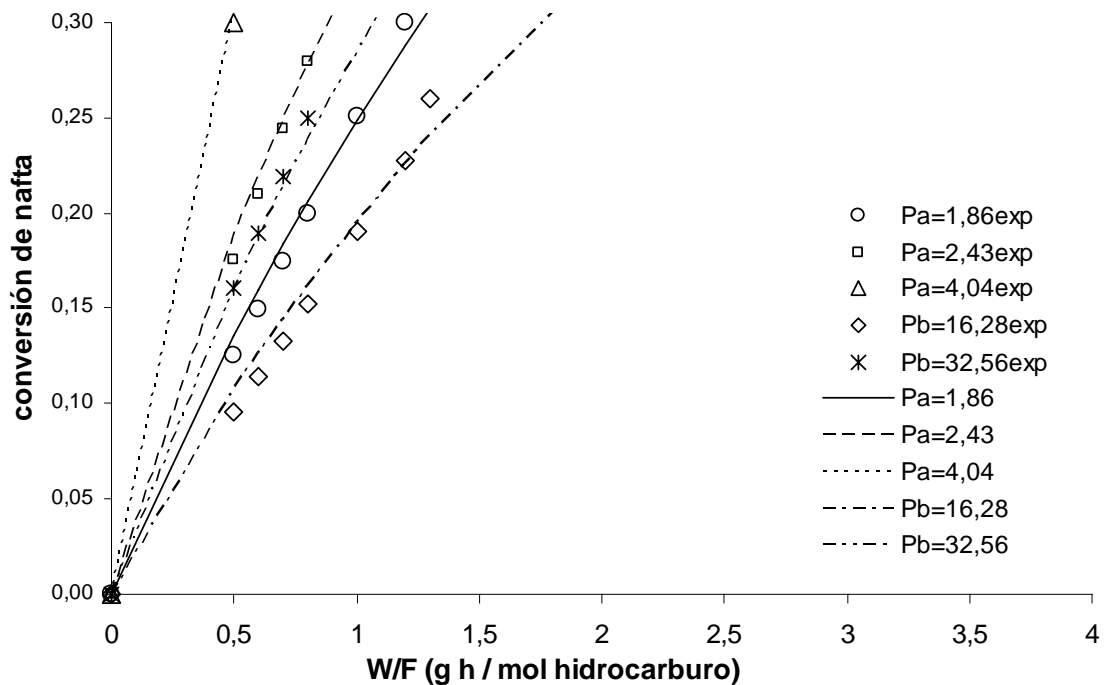


Figura F.16.bis.- Conversión de nafta experimental y calculada con el modelo 2 (ajuste con puntos correspondientes a una conversión menor del 30%)  $T = 873\text{K}$ .

(AMPLIACIÓN DE LOS DATOS A CONVERSIONES BAJAS)

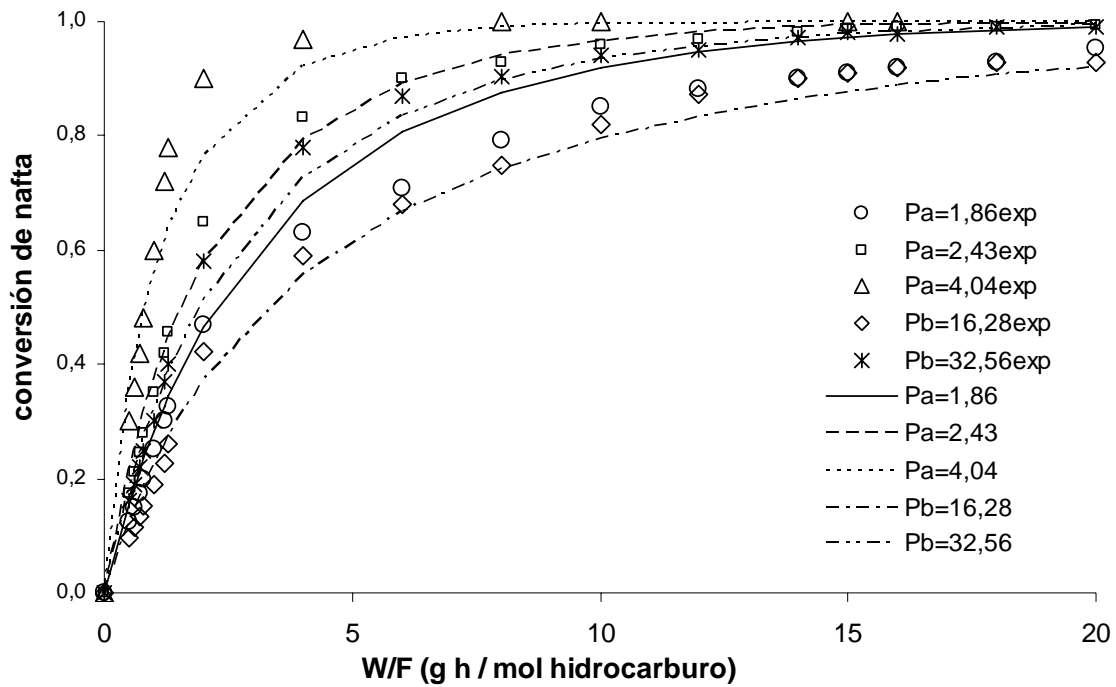


Figura F.17.- Conversión de nafta experimental y calculada con el modelo 3 (ajuste con todos los puntos) T = 873K.

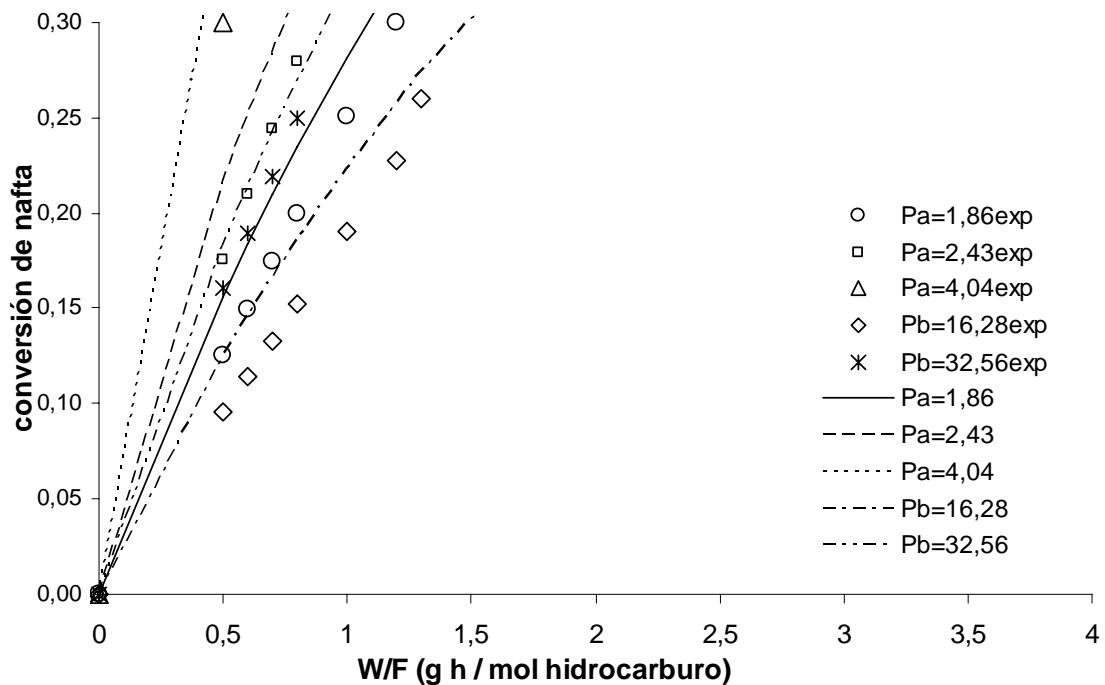


Figura F.17.bis.- Conversión de nafta experimental y calculada con el modelo 3 (ajuste con todos los puntos) T = 873K. (AMPLIACIÓN DE LOS DATOS A CONVERSIONES BAJAS)



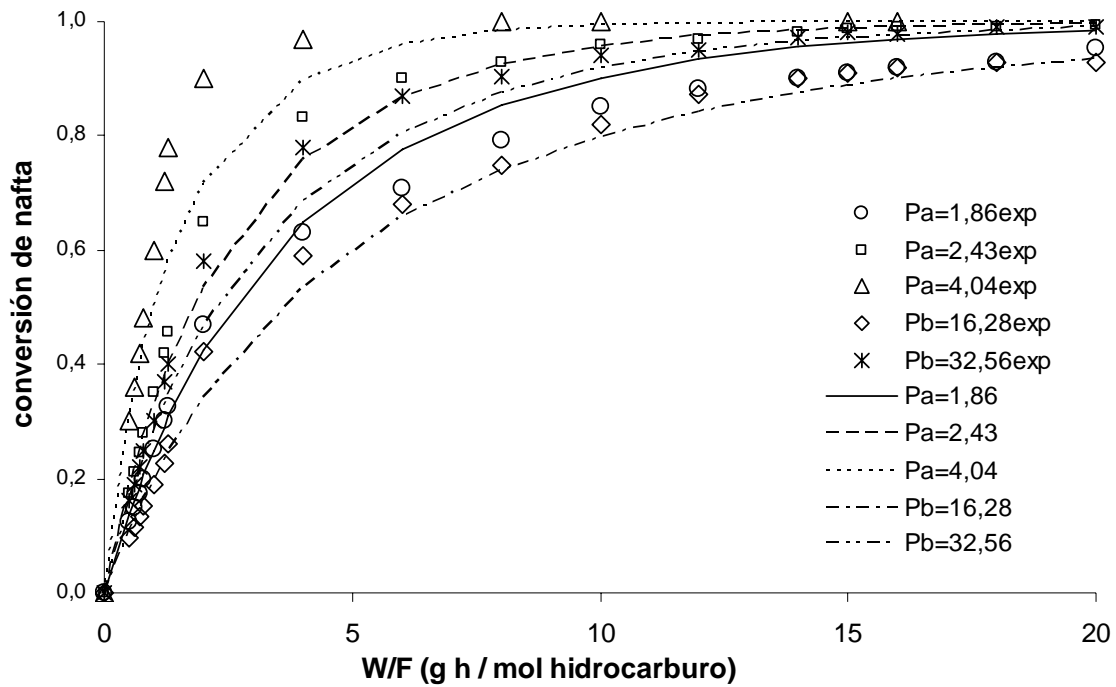


Figura F.18.- Conversión de nafta experimental y calculada con el modelo 3 (ajuste con puntos correspondientes a una conversión menor del 30%) T = 873K.

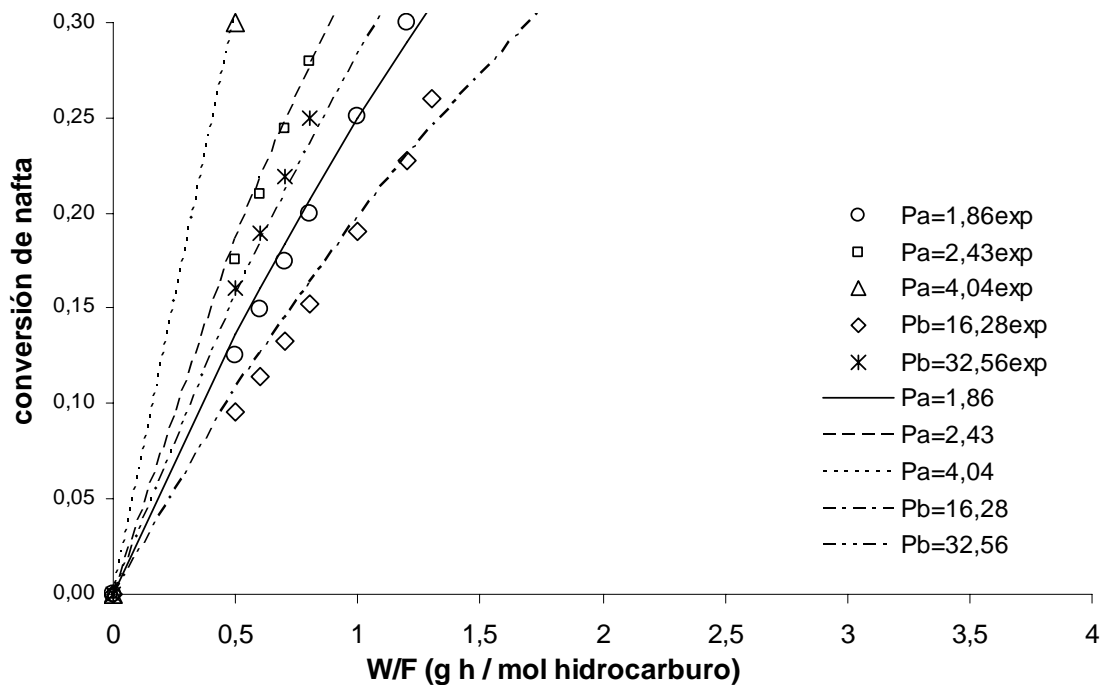


Figura F.18.bis.- Conversión de nafta experimental y calculada con el modelo 3 (ajuste con puntos correspondientes a una conversión menor del 30%) T = 873K.

(AMPLIACIÓN DE LOS DATOS A CONVERSIONES BAJAS)