



Universidad
del País Vasco

Euskal Herriko
Unibertsitatea



ZTF-FCT
Zientzia eta Teknologia Fakultatea
Facultad de Ciencia y Tecnología



FACULTAD DE CIENCIA Y TECNOLOGÍA. LEIOA

TRABAJO FIN DE GRADO

INGENIERÍA QUÍMICA

REFORMADO DE HIDROCARBUROS
LOGÍSTICOS SOBRE
CATALIZADORES DE NiAl_2O_4 DE
PRESTACIONES MEJORADAS

Alumna *García García, Sarai*

Fecha *Junio 2014*

Director/a

Dr. R. López Fonseca

Curso Académico

2013/14

1. INTRODUCCIÓN	1
1.1. ANTECEDENTES	1
1.1.1. Hidrógeno.....	1
1.1.1.1. El hidrógeno, una nueva fuente de energía.....	1
1.1.1.2. Producción industrial de hidrógeno	2
1.2. TECNOLOGÍAS DE REFORMADO DE METANO	3
1.2.1. Reformado con vapor de agua (<i>Steam Reforming</i> , SR)	4
1.2.2. Oxidación parcial (<i>Partial Oxidation</i> , POX)	5
1.2.3. Reformado autotérmico (<i>Autothermal Reforming</i> , ATR)	6
1.2.4. Reformado en seco (<i>Dry Reforming</i> , Dry-CO ₂).....	6
1.3. CATALIZADORES PARA EL REFORMADO	7
1.3.1. Catalizadores metálicos.....	8
1.3.1.1. Catalizadores de metales nobles	8
1.3.1.2. Catalizadores de níquel	8
1.4. FENÓMENOS DE DESACTIVACIÓN	9
1.4.1. Desactivación por coque	10
1.4.2. Desactivación por sinterización.....	11
2. OBJETIVO	12
3. MATERIALES, METODOLOGÍA EXPERIMENTAL Y EQUIPOS	13
3.1. PREPARACIÓN DEL CATALIZADOR	13
3.1.1. Síntesis de NiAl ₂ O ₄	13
3.1.2. Síntesis de MgO/NiAl ₂ O ₄	13
3.2. CARACTERIZACIÓN DEL CATALIZADOR	14
3.2.1. Adsorción física de gases (fisisorción).....	14
3.2.2. Difracción de rayos X.....	17
3.2.3. Fluorescencia de rayos X de dispersión por longitud de onda.....	18
3.2.4. Desorción a temperatura programada.....	18

3.2.5.	Reducción a temperatura programada.....	19
3.2.6.	Análisis termogravimétrico	20
3.3.	EQUIPO DE REACCIÓN Y ANÁLISIS.....	21
3.3.1.	Descripción del equipo de reacción.....	21
3.3.2.	Descripción del equipo de análisis	22
3.4.	PROCEDIMIENTO DE REACCIÓN.....	23
4.	RESULTADOS.....	25
4.1.	CARACTERIZACIÓN DE LOS CATALIZADORES	25
4.1.1.	Propiedades texturales.....	25
4.1.2.	Propiedades estructurales	28
4.1.3.	Propiedades redox	31
4.1.4.	Propiedades ácidas	35
4.2.	COMPORTAMIENTO DE LOS CATALIZADORES	37
4.2.1.	Actividad y estabilidad de los catalizadores.....	37
4.2.2.	Caracterización de los catalizadores usados.....	41
5.	RESUMEN Y CONCLUSIONES	46
5.1.	RESUMEN	46
5.2.	CONCLUSIONES.....	47
6.	NOMENCLATURA	49
6.1.	LETRAS GRIEGAS.....	50
6.2.	ABREVIATURAS Y ACRÓNIMOS	50
7.	BIBLIOGRAFÍA	52

1. INTRODUCCIÓN

1.1. ANTECEDENTES

La aparición del fenómeno denominado cambio climático de aceptación científica y social, ha provocado la necesidad de desarrollar un nuevo modelo energético diferente al actual, que se caracteriza por la combustión de combustibles de origen fósil (petróleo, gas natural, carbón y biomasa), causantes de gases de efecto invernadero, principalmente, dióxido de carbono (en motores de explosión, se generan 44 gramos de CO₂, por cada 12 gramos de carbono contenidos en el carburante). Son éstos los gases responsables del calentamiento global que sufre nuestro planeta.

La creciente demanda energética mundial, se ve cubierta en más de un 87% por combustibles fósiles como el petróleo, el gas natural, o incluso el carbón. El informe de la Unión Europea “World Energy Technology Outlook – WETO H₂”, predice una velocidad promedio de crecimiento del 2,5% anual de la energía primaria, para los años comprendidos entre 2000-2050 (European Commission, EUR 22038, 2007).

Sin embargo, los combustibles fósiles, no constituyen fuentes de energía renovable, emiten gases de efecto invernadero y otros contaminantes. A su vez, son limitados, lo que supone una extracción de mayor dificultad con el paso del tiempo. Esto hace que su precio aumente, dada la marcada dependencia sobre los combustibles fósiles de los países industrializados y de crecimiento emergente.

El fenómeno cambio climático, no resulta sostenible a medio y largo plazo, por lo que es necesario preparar una transición controlada hacia una nueva forma de producción y consumo energético que sea limpia, segura y fiable.

Una de las alternativas, es el uso de hidrógeno como fuente de energía y su transformación en electricidad, por medio de las llamadas pilas de combustible. Esta nueva alternativa, esta insertada dentro de la llamada economía del hidrógeno y en las técnicas emergentes de captura y secuestro del dióxido de carbono. El hidrógeno, se presenta como un vector limpio una vez producido.

1.1.1. Hidrógeno

1.1.1.1. El hidrógeno, una nueva fuente de energía

El hidrógeno, se considera el elemento más abundante del universo, un 92% de la masa total, y a su vez, el más ligero de los elementos de la tabla periódica. En estado aislado, se encuentra en forma molecular, mientras que en la naturaleza, se halla combinado con otros elementos.

El hidrógeno, no se considera una fuente de energía primaria, dado que no se encuentra libre en la naturaleza. Debe producirse a partir de energías primarias. En la actualidad, el 95% del hidrógeno, se obtiene a partir de combustibles fósiles. En este contexto, puede definirse la economía del hidrógeno como un modelo económico energético alternativo al uso de combustibles fósiles, en el cual, la energía para su uso básico en los medios de transporte se almacena como hidrógeno.

El hidrógeno, es el vector energético que más atención está acaparando en este sentido, aunque sólo puede considerarse limpio si la energía necesaria para su producción proviene de fuentes de energía limpias. En este caso, al darse la combustión con oxígeno, únicamente produce agua. Comparando el hidrógeno con otros combustibles, éste posee el nivel de ignición más elevado, es decir, tiene mayor facilidad para entrar en combustión que el oxígeno.

Su uso es principalmente en refinerías, aunque también se utiliza en la industria alimenticia, en la síntesis del amoníaco, en la obtención del peróxido de hidrógeno, e incluso en la industria farmacéutica, química fina y la electrónica. Además, en combinación con el monóxido de carbono (CO), más conocido como gas de síntesis, usado en la industria química, petroquímica, siderúrgica, e incluso en la industria del vidrio.

El uso de hidrógeno puede ser ventajoso dada su alta densidad energética en base másica, es decir, se observa que tiene un alto contenido energético por unidad de peso, respecto a otros combustibles, por ejemplo, 1 kilogramo de hidrógeno equivale a 2,78 kilogramos de gasolina o 3,14 kilogramos de gas natural. A su vez, presenta una gran disponibilidad, pudiéndose producir a partir de varias materias primas.

Por otro lado, el hecho de que el hidrógeno no se encuentre libre en la naturaleza puede ser una gran desventaja, ya que debe consumirse energía para obtenerlo. A diferencia de su alta densidad energética en base másica, presenta baja densidad energética en base volumétrica, es decir, al ser un gas muy ligero, su contenido energético por unidad de volumen es inferior, por ejemplo, 1 litro de hidrógeno, equivale a 0,268 litros de gasolina o 0,3 litros de gas natural (Asociación Española del Hidrógeno), lo que supone un transporte y almacenamiento costoso y de difícil implementación. A su vez, su obtención a partir de otras materias primas, supone un gasto energético.

1.1.1.2. Producción industrial de hidrógeno

Respecto a la producción mundial del hidrógeno, es necesario destacar que el 95% del hidrógeno es de producción “cautiva”, es decir, consumido en el mismo sitio de su producción y es destinado a la automoción o el transporte y parcialmente a la generación de electricidad. Existen diferentes fuentes de obtención de hidrógeno, sin embargo, tal y como se muestra en la Figura 1, hoy en día las más comunes son el petróleo y el gas natural.

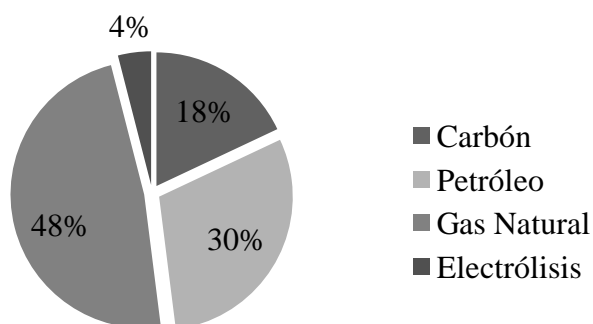


Figura 1. Producción mundial del hidrógeno.

La producción de hidrógeno elemental, requiere métodos de reducción química que son energéticamente caros. De hecho, en todos ellos se consume más energía que la obtenida posteriormente al ocurrir la oxidación del hidrógeno.

La producción de hidrógeno, se puede llevar a cabo a partir del reformado con vapor de agua (*Steam Reforming*, SR) de gas natural o destilados ligeros a muy alta temperatura, de la descomposición catalítica de metano (*Catalytic decomposition of methane*, DMC), de la gasificación del carbón (*Coal Gasification*, CG), de la oxidación parcial de hidrocarburos (*Partial Oxidation*, POX), del reformado autotérmico de hidrocarburos (*Autothermal Reforming*, ATR), del proceso hierro-vapor y de la electrólisis del agua. Además existen otros procesos avanzados de producción como son la electrólisis de vapor de alta temperatura (*High Temperature Electrolysis*, HTE), la gasificación y el cambio electroquímico, la gasificación del carbono combinada con electrólisis a alta temperatura (*Coal Gasification combined with High Temperature Electrolysis*, CG-HTE), el craqueo térmico de gas natural (*Thermal Cracking of natural Gas*, DCG) y el craqueo térmico de carbón.

En la actualidad el método más barato y tecnológicamente desplegado para la producción de hidrógeno a escala industrial, se lleva a cabo mediante reformado con vapor de agua (*Steam Reforming*, SR) de gas natural a altas temperaturas. En este proceso, eliminar el dióxido de carbono generado, supone el consumo del 40% de la energía del proceso y el encarecimiento del hidrógeno producido.

Por este motivo, en los últimos años, se han desarrollado notablemente las tecnologías basadas en las pilas de combustible, donde se transforma de forma eficiente la energía química almacenada en el enlace H-H de la molécula, en energía eléctrica y vapor de agua (Carrete y cols., 2001).

Las pilas de combustible, requieren como alimentación una corriente rica en hidrógeno. Las más comunes son la pila de combustible de membrana de intercambio de protones (*Proton Exchange Membrane Fuel Cell*, PEMFC) y la pila de combustible de óxido sólido (*Solid Oxide Fuel Cell*, SOFC).

Desafortunadamente, la falta de hidrógeno puro fácilmente disponible y almacenable, requiere que éste tenga que ser obtenido a partir del reformado de combustibles, como se ha mencionado anteriormente, que abarcan desde hidrocarburos ligeros, hasta queroseno o jet fuel, pasando por alcoholes, éteres, gasolina o (bio) diesel (Holladay y cols., 2009).

1.2. TECNOLOGÍAS DE REFORMADO DE METANO

En la actualidad, las fuentes de obtención de combustibles fósiles más empleadas son el petróleo, el gas natural y el metanol. Pero aquellas que acaparan el mayor interés son principalmente el gas natural y el metanol. En el caso del gas natural, el metano constituye su componente principal y parece ser una de las abundantes reservas hasta el momento existentes. El metanol, por su facilidad de almacenamiento, es también muy solicitado, sin embargo, presenta una mayor toxicidad que los hidrocarburos líquidos presentes en la gasolina o diesel.

Considerando lo anterior, una alternativa óptima para la producción de hidrógeno es el gas natural, la fuente fósil de mayor abundancia y constituido en su gran mayoría por metano (>90%), cuyas ventajas son su fácil disponibilidad, transporte y almacenamiento frente a otras reservas fósiles.

La conversión de metano a hidrógeno es una transformación complicada, ya que el metano es extremadamente poco reactivo. Sin embargo, entre los hidrocarburos, el metano es el compuesto con mayor relación H/C ($H/C = 4$) sustancialmente superior a la de n-heptano ($H/C = 2,3$), y mucho mayor que la de una gran estructura de aromáticos policíclicos como el coroneno ($H/C = 0,5$).

El metano es una molécula muy estable, con una energía de enlace C-H de 439 kJ mol^{-1} , por lo que es resistente a muchos reactivos. Este hecho, puede ser debido a la hibridación de orbitales moleculares tipo sp^3 del carbono, que confieren una elevada fortaleza a los enlaces C-H. Sin embargo, el metano puede ser activado con relativa facilidad por metales de transición y metales nobles. Estas fases favorecen la conversión del metano a gas de síntesis, es decir, a monóxido de carbono e hidrógeno (Navarro y cols., 2007).

En la actualidad, la obtención de hidrógeno, se lleva a cabo por tres estrategias catalíticas esenciales: reformado con vapor de agua (*Steam Reforming*, SR), oxidación parcial (*Partial Oxidation*, POX) y reformado autotérmico (*Autothermal Reforming*, ATR). Todas ellas, se basan en la oxidación del hidrocarburo para producir corrientes ricas en hidrógeno con diferentes proporciones de H_2 y CO (gas de síntesis), de acuerdo con el esquema mostrado en la Figura 2. Recientemente, se ha encontrado una nueva estrategia catalítica para la obtención de hidrógeno conocida como reformado seco (*Dry Reforming*, Dry- CO_2).

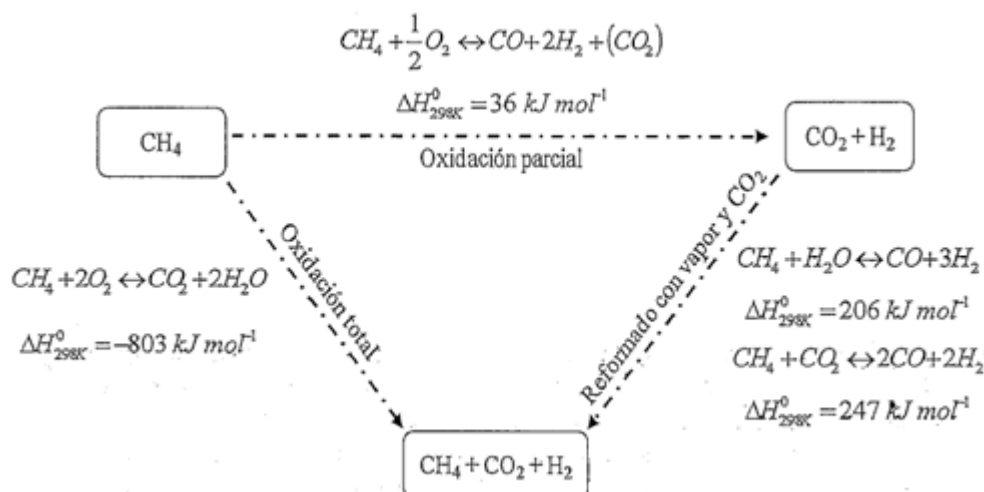
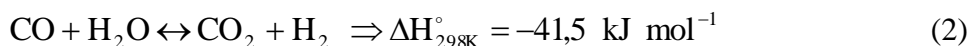


Figura 2. Estrategias catalíticas para la obtención de gas de síntesis a partir de metano.

1.2.1. Reformado con vapor de agua (*Steam Reforming*, SR)

El reformado con vapor de agua del metano, ha sido durante muchas décadas el método más utilizado industrialmente para la producción de hidrógeno. El metano u otros hidrocarburos reaccionan con vapor de agua para dar monóxido de carbono e hidrógeno (gas de síntesis) sobre la superficie de un catalizador.

En este proceso, se llevan a cabo dos reacciones. La reacción principal, en la que el metano reacciona con vapor de agua para la obtención de gas de síntesis, y la reacción secundaria, en la que el monóxido de carbono, reacciona con vapor de agua, para la obtención de hidrógeno adicional respecto a la reacción principal y dióxido de carbono. El hidrocarburo se mezcla con vapor de agua a temperaturas elevadas, del orden de $700 \text{ }^{\circ}\text{C}$ y $990 \text{ }^{\circ}\text{C}$ y se hace pasar a través de un catalizador.



La Ecuación (1), se corresponde con la reacción de reformado de metano, reacción altamente endotérmica, por lo que la producción de hidrógeno estará favorecida a altas temperaturas de reacción, bajas presiones y altas relaciones agua/carbono en la mezcla alimentada. La reacción de reformado de metano es considerada la inversa de la reacción de metanación (reacción exotérmica).

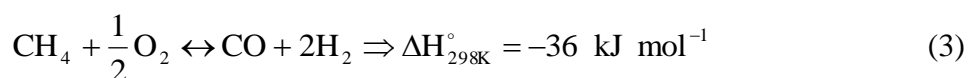
La Ecuación (2), se considera una forma adicional de obtener hidrógeno mediante la reacción de desplazamiento del monóxido de carbono con vapor de agua a una temperatura más baja. Esta reacción, no tiene por qué darse exclusivamente en el proceso de reformado. La transformación de monóxido de carbono en presencia de vapor de agua se conoce como reacción Water Gas Shift (WGS), es un proceso exotérmico. Esta reacción, se puede usar en distintos procesos para incrementar la relación H_2/CO .

El reformado con vapor de agua, genera corrientes con alto contenido en hidrógeno, pero es una estrategia que requiere una entrada externa considerable de energía ya que se trata de un proceso endotérmico, como se ha comentado anteriormente. Aproximadamente, un 22% del poder calorífico del combustible a reformar es empleado en el proceso. A su vez, la cinética del proceso es lenta, requiriéndose tamaños de reactor superiores para la misma alimentación. Por otra parte, es necesaria la introducción de agua al sistema, lo que añade un coste extra y una complejidad adicional al sistema (Navarro y cols., 2007).

Generalmente, el tamaño de los reactores empleados en el reformado con vapor, es grande (tubos de unos 10-20 cm de diámetro y varios metros de largo). En el caso de la industria petroquímica, es el método más utilizado para la producción de hidrógeno con un rendimiento del 70-90%. El inconveniente de este reformado, es que los catalizadores se envenenan con gran facilidad, por lo que suele ser necesaria una previa desulfuración.

1.2.2. Oxidación parcial (*Partial Oxidation*, POX)

La oxidación parcial, se considera una alternativa atractiva al reformado con vapor de agua para producir hidrógeno y monóxido de carbono. Se basa en la combustión incompleta del hidrocarburo con oxígeno.



La oxidación parcial, Ecuación (3), presenta ventajas respecto al reformado con vapor. En primer lugar, utiliza aire en vez de vapor de agua. En ocasiones, cuando el hidrógeno que se requiere debe ser muy puro, suele emplearse oxígeno, en lugar de aire, obteniéndose una menor cantidad de subproductos. La temperatura de operación a la que se trabaja, es del orden de 600 °C. La reacción es exotérmica, con lo que no se requiere aporte de energía externa durante el proceso.

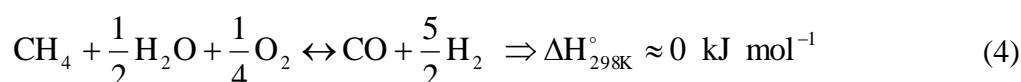
En este caso, la cantidad de hidrógeno producida es menor respecto al reformado con vapor de agua (la relación molar estequiométrica H_2/CO de la reacción de oxidación parcial es 2 mientras que la del reformado con vapor de agua es 3). Este proceso, tiene como atractivo

adicional que presenta una cinética de reacción rápida, lo que minimiza el tamaño del reformador. Por otro lado, la integración térmica del proceso global es limitada ya que la conversión es exotérmica (Navarro y cols., 2007).

En relación a la disminución del coste, debido a la construcción de instalaciones más simples, y el ahorro energético, debido al carácter exotérmico de la reacción, la oxidación parcial, supone una alternativa atractiva económicamente. Sin embargo, su relevancia ha descendido en los últimos años, ya que presenta muchos problemas en cuanto a la desactivación de catalizadores. En el presente informe, se investigará entorno a este problema.

1.2.3. Reformado autotérmico (*Autothermal Reforming, ATR*)

El reformado autotérmico es una combinación del reformado con vapor de agua (SR) y la oxidación parcial (POX).



En el reformado autotérmico, Ecuación (4), el metano reacciona con vapor de agua y aire (oxígeno) para producir un gas rico en hidrógeno. Las reacciones de reformado con vapor de agua y de oxidación parcial tienen lugar de forma conjunta. En este caso, dado el carácter endotérmico de la reacción del reformado con vapor y el exotérmico de la oxidación parcial, con una correcta alimentación de entrada (metano, aire y vapor), el calor de reacción de la oxidación parcial, es suficiente para cubrir las necesidades caloríficas del reformado con vapor.

Los reformadores autotérmicos suelen operar en un intervalo de temperaturas que oscila entre 800 y 1300 °C. En comparación con los reformadores con vapor de agua, la ventaja de operar a tan elevadas temperaturas, favorece que los sulfuros del hidrocarburo no sean tan venenosos para el catalizador, además de la reducción en el coste de funcionamiento y operación ya que no es necesario un aporte energético.

Los inconvenientes principales que presenta este método están asociados con el tamaño de todo el equipo en conjunto. Para llevar a cabo el proceso es imprescindible un sistema de recuperación de calor, con un equipo muy grande y costoso. Por otra parte, es difícil vaporizar la alimentación cuando se precisan hidrocarburos pesados y resulta complicado asegurar un paso uniforme de la alimentación a través del lecho catalítico.

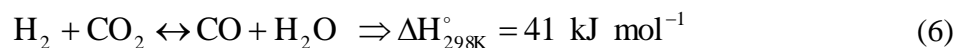
1.2.4. Reformado en seco (*Dry Reforming, Dry-CO₂*)

La reacción del reformado en seco, se basa en la reacción de dos gases de efecto invernadero, que dan como resultado un producto de gas de síntesis de gran interés:



Ciertas desventajas limitan su aplicación extendida a nivel mundial. La baja relación $\text{H}_2/\text{CO} = 1$ del reformado seco respecto al resto de reformados, lo coloca en una opción secundaria a la hora de seleccionar reformados para la producción principal de hidrógeno. En este caso en particular, dada la necesidad de producir grandes cantidades de hidrógeno, este proceso no es aconsejable. Su uso suele ser principal a la hora de producir corrientes ricas en gas de síntesis.

Por otro lado, es una reacción endotérmica que se da a temperaturas superiores a 1000 °C. Por ello, necesita grandes aportes de calor, superiores incluso a los del reformado con vapor convencional.



A su vez, la reacción del reformado seco, está acompañada de la reacción inversa del desplazamiento del agua, Ecuación (6), por lo que la cantidad de hidrógeno generada es aún menor. Generalmente se suele emplear combinado con otros reformados.

1.3. CATALIZADORES PARA EL REFORMADO

Los catalizadores para el reformado pueden considerarse el elemento más crítico del tratamiento de los combustibles. Las propiedades catalíticas principales que debe cumplir un catalizador para su uso a escala industrial son: una alta actividad y selectividad para el combustible procesado, una alta estabilidad y resistencia al envenenamiento y sinterización mientras esté sujeto a variaciones de caudal, presión y temperatura. A continuación, se hace una breve descripción de cada propiedad catalítica.

Actividad catalítica

La actividad catalítica es la velocidad con la cual se induce a la reacción a seguir hacia el equilibrio químico. Puede definirse como la propiedad de aumentar la velocidad de la reacción con respecto a la manifestada sin catalizador, en las mismas condiciones de temperatura, presión y concentración. Un aumento de la temperatura puede acortar la vida del catalizador o incrementar reacciones indeseables.

Selectividad

La selectividad se conoce como la propiedad que permite modificar solamente la velocidad de una determinada reacción, no afectando al resto de reacciones, es decir, es una medida de la extensión a la cual el catalizador acelera una reacción específica para formar uno o más productos deseados. Varía usualmente con la presión, temperatura, composición de los reactantes, extensión de la conversión y naturaleza del catalizador, y por lo cual se debe hablar de la selectividad de una reacción catalizada bajo condiciones específicas.

Estabilidad

Se conoce como estabilidad a la pérdida de actividad en unas determinadas condiciones de reacción debido a la disminución del número de centros activos disponibles (fenómenos de desactivación), es decir, es la capacidad que presenta un catalizador para mantener sus propiedades, en especial, la actividad y selectividad durante un tiempo de uso suficiente para aplicarlo industrialmente. En general, el catalizador pierde eficacia con el tiempo debido a cambios físicos o químicos ocurridos durante la reacción. La estabilidad puede expresarse también como el tiempo de vida útil del catalizador. Un buen catalizador debe mantenerse inalterable por un largo tiempo de funcionamiento.

En general, los catalizadores sólidos, suelen estar conformados por tres componentes; la fase activa, el soporte y el promotor, presente solo en determinadas ocasiones. En el presente informe se comprobará que agregando un promotor textural (MgO) al catalizador (NiAl₂O₄), aumentará la vida de éste, optimizando sus propiedades catalíticas. Para su aplicación a escala

industrial, deben conseguirse elevadas conversiones del hidrocarburo, en este caso metano, a altas velocidades espaciales, así como altas selectividades hacia hidrógeno y monóxido de carbono (gas de síntesis).

1.3.1. Catalizadores metálicos

El metano es considerado una de las moléculas orgánicas más estables, debido a que la disociación térmica del mismo, requiere temperaturas superiores a 1000 °C. Los catalizadores son quizás el elemento más crítico del tratamiento de los combustibles. Dentro de los catalizadores metálicos, para este tipo de procesos, los más importantes son los catalizadores de metales nobles y los catalizadores de níquel.

1.3.1.1. Catalizadores de metales nobles

En general, los catalizadores basados en metales nobles son más activos para las reacciones de oxidación parcial, que los basados en níquel, pero son entre 100 y 150 veces más caros. York y cols. (2003) estudiaron las reacciones de reformado con vapor de metano y demostraron que la actividad de los diferentes metales nobles soportados seguían el siguiente orden: $Ru \approx Rh > Ni > Ir > Pd \approx Pt >> Co \approx Fe$.

El rutenio es el más caro de los metales nobles y es más estable que el níquel ya que no forma especies carbonilos cuando trabaja en condiciones de alta presión de vapor. Pero aún siendo más costoso, se están realizando numerosos estudios debido a sus propiedades catalíticas.

Los catalizadores de platino soportados sobre óxidos de ceria y óxidos de circonia, son también una buena opción. Muestran una mayor estabilidad y actividad que los soportados sobre alúmina. La ventaja del empleo de óxido de ceria como soporte se ha atribuido a su reducibilidad. El oxígeno proveniente del óxido de ceria reacciona con las especies de carbono absorbidas sobre el metal noble mientras que el óxido de ceria reducido parcialmente se re-oxida con el gas de reacción (Pantu y Gavalas, 2002).

1.3.1.2. Catalizadores de níquel

Existen numerosos estudios desde antes de la década de los 90, que desarrollan catalizadores específicos para diferentes procesos de reformado. A escala comercial estos catalizadores están basados en níquel soportados sobre materiales cerámicos que ofrecen una buena actividad y selectividad a bajo coste.

Para optimizar las características de este tipo de catalizadores se le pueden incluir en su formulación distintos promotores texturales y/o químicos. Algunos generales son el aluminato de calcio, que actúa como aglomerante proporcionando resistencia mecánica a los pellets, el óxido de potasio (K_2O), que actúa como inhibidor de la formación de coque, o incluso el óxido de magnesio (MgO), que reduce la acidez y aumenta la resistencia de los catalizadores.

Varios estudios sobre catalizadores de níquel-alúmina soportados, demuestran que la formación de aluminato de níquel, $NiAl_2O_4$, tiene un efecto importante en el catalizador final, ya que facilita la dispersión de las especies de níquel en la superficie.

El aluminato de níquel o espinela de níquel es un óxido ternario cuya fórmula química general es AB_2O_4 , donde A representa un catión de metal divalente que normalmente ocupa una posición tetraédrica y B representa cationes trivalentes de metales, que normalmente ocupan los sitios octaédricos de una red cúbica. La celda unidad de la espinela $NiAl_2O_4$ se considera

una célula huésped capaz de contener un gran número de cationes divalentes y trivalentes en solución sólida. Además, son de gran interés debido a su combinación de propiedades deseables tales como alta resistencia mecánica, alta estabilidad térmica, baja temperatura de sinterización, baja acidez superficial y alta capacidad de difusión de cationes.

Por lo tanto, se utilizan como material cerámico de alta temperatura, revestimiento óptico o matriz huésped. La superficie específica suele estar comprendida entre 10 y 100 m² g⁻¹, considerada una alta superficie específica.

Desde hace unos años, los catalizadores comerciales, se han vuelto más resistentes a la desactivación debido a que son desarrollados por la estabilización del soporte de níquel. La espinela de níquel cada vez se utiliza con mayor frecuencia, ya que además de favorecer una mayor dispersión de las partículas de níquel como se ha comentado antes, son compuestos estables con alta resistencia a los ácidos y álcalis, con puntos de fusión elevados.

Por otro lado, los catalizadores de níquel o de aluminato de níquel también presentan interés debido a la versatilidad de su composición. Dependiendo del método de preparación utilizado, se pueden obtener partículas bimetalicas con estructuras diferentes. En el caso de los catalizadores de níquel soportados sobre γ -alúmina, preparados a partir del método de impregnación secuencial dan átomos segregados de metales en la superficie de las partículas bimetalicas. Por otro lado, los catalizadores preparados mediante el método de co-impregnación dan como resultado una estructura bien mezclada.

A su vez, la preparación de catalizadores de espinela de níquel con estequiometría no estequiométrica pueden conducir a la formación de NiO, óxido de níquel, que después de la reducción, pueden formar un níquel estable apoyado en una estructura espinela parcialmente invertida (Kim y cols., 2011).

York y cols. (2003) estudiaron la oxidación parcial con catalizadores de níquel y encontraron 3 regiones dentro del lecho catalítico: NiAl₂O₄ y NiO/Al₂O₃, ambas activas para la combustión completa de metano a CO₂ y H₂O, y partículas de níquel metálico soportadas, que son altamente activas para este tipo de reacción.

Generalmente, los soportes de mayor acidez, la alúmina en su gran mayoría, reducen la actividad del catalizador. Este descenso del rendimiento catalítico es debido a la complejidad de la reducción de níquel en soportes ácidos obteniéndose un catalizador con menor proporción de níquel metálico activo. Por tanto, la utilización de catalizadores metálicos repercute en la formación de compuestos de mejores y más variadas propiedades, lo que incrementa su valor comercial.

1.4. FENÓMENOS DE DESACTIVACIÓN

A la hora de llevar a cabo una reacción en un proceso de catálisis, algunos de los componentes de la mezcla de hidrocarburos de la alimentación, pueden causar un efecto perjudicial tanto en el catalizador como en la velocidad de reacción. Por ejemplo, los compuestos aromáticos presentes en el diesel, disminuyen la velocidad de reacción de las parafinas ya que los aromáticos se absorben fuertemente en los sitios activos de los metales. Asimismo, los aromáticos presentes en hidrocarburos líquidos pueden contribuir significativamente a la formación de depósitos carbonosos, en comparación con las parafinas y cicloparafinas. A medida que aumenta la temperatura de reacción, estos compuestos, pueden provocar una sinterización excesiva del catalizador o la vaporización del metal activo, dando

lugar a una rápida desactivación. En algunos casos, no se puede añadir agua junto a la alimentación, aún así, podría reducir la formación indeseable de coque. El azufre, está presente en la mayoría de los combustibles, y es considerado un veneno para estos procesos catalíticos que utilizan metales como catalizadores. Todo ello, da lugar a la desactivación de los catalizadores (Spivey y cols., 2011).

En general, en el diseño y operación de los reactores, se asume que la actividad del catalizador permanece constante toda su vida, es decir, la concentración total de los centros activos accesibles a la reacción, no cambia con el tiempo. Sin embargo, desafortunadamente esto no suele ser lo habitual en las reacciones catalíticas. La desactivación de los catalizadores supone la pérdida de actividad de un catalizador, lo cual no interesa debido a que la vida del catalizador es una propiedad importante que debe ser tomada en cuenta, ya que puede llegar a controlar la economía de los procesos industriales.

Es éste uno de los problemas más insidiosos de la catálisis, es decir, la pérdida de actividad catalítica que tiene lugar a medida que se efectúa la reacción sobre el catalizador. Esta pérdida de actividad, puede suceder de dos distintas maneras muy comunes al utilizar catalizadores de níquel.

1.4.1. Desactivación por coque

En la industria química es el coque la causa fundamental de desactivación de los catalizadores. El coque es formado por depósitos carbonosos que se adsorben fuertemente en la superficie del catalizador, bloqueando parte de los centros activos del mismo. El término coque incluye todos los materiales carbonosos que quedan adsorbidos. Generalmente, se genera a partir de reacciones de craqueo.

El coque cubre parte de la superficie del catalizador y causa una reducción en la actividad del catalizador, que se refleja en una pérdida de la conversión del producto o productos deseados. Se forma a partir de los reactivos y los productos de la reacción, por rotura de los mismos y posterior condensación para formar compuestos carbonosos.

La coquización, puede reducirse operando a presiones elevadas, con corrientes ricas en hidrógeno. Pero una vez depositado sobre el catalizador y desactivado éste, puede regenerarse eliminando el carbono por combustión.

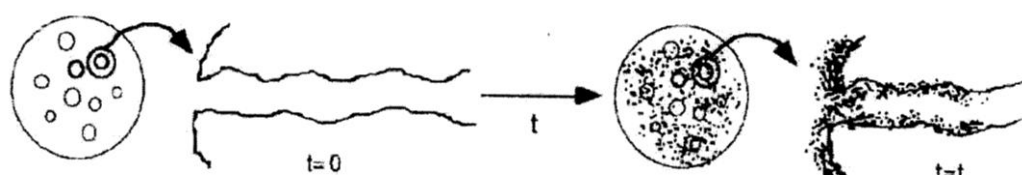


Figura 3. Diagrama de desactivación por coquización.

En la Figura 3, se muestra la desactivación del catalizador debido a la deposición del coque en los centros activos. El coque, tapa dichos centros, haciéndolos inaccesibles para la actividad catalítica.

$$C_c = b \cdot t^n \quad (7)$$

A medida que transcurre la reacción, la deposición de coque va en aumento. La cantidad de coque en la superficie tras un tiempo t , obedece a la Ecuación (7), donde C_c es la concentración de carbono en la superficie, b es el parámetro de ensuciamiento, función de la velocidad de alimentación y t^n es el tiempo en función de la velocidad de alimentación.

1.4.2. Desactivación por sinterización

La exposición prolongada de catalizadores a gases de reacción, da lugar a la evolución de su estructura, es decir, reducción de la superficie específica, estrechamiento o cierre de los poros, modificación de la composición superficial o de la fase activa. Dicha evolución es más rápida a medida que aumenta la temperatura. Todo ello, se traduce en un descenso de actividad del catalizador.

En catalizadores con centros activos metálicos se produce también el fenómeno de sinterización, debido al crecimiento o aglomeración de los cristales metálicos durante la reacción. El aumento del tamaño de los cristales metálicos provoca una reducción de la superficie metálica accesible y por tanto un descenso en la superficie metálica y el número de centros activos. La sinterización se ve favorecida cuando la mezcla reaccionante es oxidante o contiene vapor de agua y es mayor cuanto mayor sea la temperatura.

$$S_m = \frac{S_{m0}}{1 + k_d \cdot t} \quad (8)$$

Generalmente la sinterización suele medirse como variación de la superficie activa del catalizador S_m , a partir de la Ecuación (8), o en su forma linealizada:

$$\frac{1}{S_m} = \frac{1}{S_{m0}} + \frac{k_d}{S_{m0}} \cdot t \quad (9)$$

En la sinterización, se pierde actividad debido a la pérdida de superficie por migración atómica y aglomeración de sitios pequeños de metal depositados en la superficie para formar un sitio más grande en el que los átomos interiores no están accesibles para la reacción, como se muestra en la Figura 4. La sinterización suele ser insignificante a temperaturas por debajo del 40% de la temperatura de fusión del sólido.

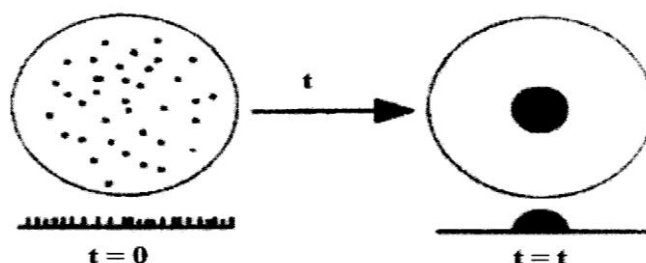


Figura 4. Desactivación por sinterización: aglomeración de sitios de metal depositado.

La desactivación de los catalizadores por sinterización se da debido a la sinterización del soporte, de la fase activa o incluso de los dos a la vez. La estabilidad térmica del soporte depende del catalizador empleado, por lo que es importante su selección.

2. OBJETIVO

La obtención de corrientes ricas en hidrogeno constituye un reto de alto interés industrial, ya que se caracteriza por ser la alimentación de los sistemas de producción energética más prometedores a medio y largo plazo, las pilas de combustible. El avance en la implementación industrial de estos dispositivos depende de las fuentes de hidrógeno fácilmente disponibles y almacenables. El gas natural es un recurso abundante constituido fundamentalmente por metano que transformándolo químicamente, puede satisfacer las necesidades.

En el presente trabajo se ha centrado la atención en la oxidación parcial catalítica del metano como una alternativa de procesado eficaz y económica con respecto al convencional reformado con vapor de agua obteniendo una relación H_2/CO razonable, interesante también en el proceso Fischer-Tropsch, es decir, en la producción de hidrocarburos líquidos a partir de gas de síntesis, o en la industria petroquímica.

Dicha tecnología ofrece numerosas ventajas con respecto al reformado convencional con vapor de agua. Se trata de una reacción exotérmica que permite reducir los costes energéticos asociados. La viabilidad del proceso requiere el diseño de un catalizador activo a temperaturas moderadas (700 °C), selectivo hacia la formación de hidrógeno y estable durante periodos de operación relativamente prolongados.

Los catalizadores comerciales para el proceso están constituidos generalmente por metales nobles (platino y rodio), pero su alto coste y limitada disponibilidad han impulsado la búsqueda de otras alternativas con prestaciones comparables, pero más asequibles económicamente. Los resultados más prometedores corresponden a los catalizadores de níquel soportados sobre alúmina. El comportamiento de estos materiales, que pueden ser sintetizados tanto en forma másica como soportada, está condicionado fundamentalmente por el tamaño de cristalito metálico (dispersión metálica) y por la acidez superficial, característica que controla la posible formación de residuos carbonosos.

En este trabajo se propone la síntesis de catalizadores de níquel utilizando como precursor la espinela de níquel ($NiAl_2O_4$) sintetizada por el método de co-precipitación. La reducción a alta temperatura de este tipo de precursores proporciona catalizadores Ni/Al_2O_3 de características diferentes a los catalizadores Ni/Al_2O_3 preparados por métodos de preparación convencionales (por ejemplo, sintetizados por impregnación húmeda a partir de una sal de níquel depositada sobre alúmina comercial).

Con objeto de minimizar el impacto de la formación de residuos carbonosos, el interés se ha centrado en el estudio de catalizadores de espinela de níquel dopados con óxido de magnesio ($MgO/NiAl_2O_4$). La introducción de este promotor metálico puede ayudar a controlar la acidez superficial del catalizador resultante y reducir la influencia de la posible deposición de coque sobre el comportamiento del catalizador. Así, tras una exhaustiva caracterización de los catalizadores sintetizados, la comparación del rendimiento de las muestras se ha realizado en términos de actividad y rendimiento hacia hidrógeno. Igualmente, se ha evaluado el comportamiento durante largos periodos de operación y se han analizado los cambios físico – químicos producidos en los catalizadores después de reacción.

3. MATERIALES, METODOLOGÍA EXPERIMENTAL Y EQUIPOS

3.1. PREPARACIÓN DEL CATALIZADOR

3.1.1. Síntesis de NiAl_2O_4

La espinela de níquel (NiAl_2O_4) utilizada como catalizador se ha sintetizado mediante el método de co-precipitación. Este método se basa en la disolución de las sales acetato de níquel hidratado ($\text{Ni}(\text{CH}_3\text{-COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$) y nitrato de alúmina hidratado ($\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$) en agua destilada, que debido a la modificación del pH a partir de un agente precipitante da como resultado el precursor de la espinela de níquel.

Antes de comenzar la preparación del catalizador, se debe calibrar el pH-metro, con las disoluciones de calibración correspondientes (pH = 4, 7 y 9,21). Para ello, deben seguirse los pasos indicados en dicho equipo.

Por otra parte, se pesan en dos vasos precipitados de 100 mL cada una de las sales (21,2 g de $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ y 7,1 g de $\text{Ni}(\text{CH}_3\text{-COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$) y se disuelven en la mínima cantidad de agua destilada posible. Una vez disueltas, se vierten en un recolector de 1 L en el que se da la co-precipitación.

Las dos sales disueltas, se agitan juntas en el vaso de 1 L durante 30 minutos. Transcurrido ese tiempo se empieza a añadir lentamente la disolución de amoníaco, NH_4OH 0,6 M, a una velocidad constante. La disolución se mantiene a pH = 8 durante 30 minutos más para envejecer la mezcla.

A continuación, el precipitado obtenido se filtra y se lava al menos tres veces con agua destilada caliente. De tal forma, se eliminan los iones disueltos de amoníaco que puedan quedar retenidos en la torta.

Finalmente, la torta obtenida se introduce en la estufa a 110 °C durante una noche, para eliminar el agua. Antes de la calcinación el sólido ya seco se muele, se introduce en la mufla y se calcina a 850 °C durante 4 horas en aire, con una rampa de calentamiento de 10 °C min^{-1} .

3.1.2. Síntesis de $\text{MgO}/\text{NiAl}_2\text{O}_4$

La impregnación es uno de los métodos más simples y el más empleado en la industria para la incorporación de metales a catalizadores. El proceso consiste en poner en contacto el sólido con una disolución metálica e ir evaporando el disolvente progresivamente. Se basa en la presencia de fuerzas de succión capilar que promueven el flujo de la disolución hacia el interior de los poros del soporte seco que se desea impregnar. En general, suelen emplearse volúmenes de disolución iguales al volumen de poros, recibiendo el nombre de impregnación a humedad incipiente. Pero en este trabajo, para la preparación de las muestras $\text{MgO}/\text{NiAl}_2\text{O}_4$ se ha empleado un mayor volumen de la disolución del metal, con el fin de asegurar el mojado completo de todas las partículas del soporte y la homogeneidad en la distribución de la fase metálica, en este caso se denomina impregnación con exceso de agua.

El procedimiento se ha llevado a cabo en un rotavapor modelo R-114 de la casa Büchi, equipado con un baño termostático (B-480) y un sistema de vacío. Se introducen 3 g de soporte (NiAl_2O_4) en el balón y se hace vacío. Se mantiene a vacío y agitación durante 10 minutos. Mientras, se disuelve la cantidad correspondiente de precursor de magnesio

($\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) en 25 mL de agua destilada y se añade lentamente al soporte (NiAl_2O_4). Juntos se mantienen en continua agitación durante 30 minutos asegurando que todo el soporte está bien mojado con la disolución que tiene el metal a incorporar.

Transcurrido ese tiempo, se introduce el balón en el baño termostático a una temperatura próxima a los 30 °C, evitando la evaporación súbita del disolvente. Una vez el disolvente se haya evaporado por completo, la muestra resultante se seca durante 16 horas a 110 °C en la estufa y se calcina en la mufla a 850 °C durante 2 horas en aire, 10 °C min^{-1} , obteniéndose así el catalizador impregnado en MgO. Tras la calcinación, los catalizadores se empastillan, muelen y tamizan a un tamaño de 0,3 - 0,5 mm. Los catalizadores sintetizados son: 2,5%MgO/ NiAl_2O_4 , 5%MgO/ NiAl_2O_4 , 7,5%MgO/ NiAl_2O_4 y 10%MgO/ NiAl_2O_4 .

3.2. CARACTERIZACIÓN DEL CATALIZADOR

Los catalizadores sintetizados han sido caracterizados mediante diversas técnicas analíticas, con objeto de correlacionar el comportamiento catalítico con sus propiedades físico-químicas.

3.2.1. Adsorción física de gases (fisisorción)

La técnica principalmente usada para la determinación de las propiedades texturales de los catalizadores, es la adsorción física de gases, también llamada fisisorción, empleada para la determinación del área superficial, el volumen de poro del catalizador e incluso el diámetro de poro. Todos estos datos, se obtienen a partir de las isotermas de adsorción-desorción. La fisisorción, es un proceso no destructivo que se basa en las interacciones débiles que se dan entre el gas adsorbido y la superficie del catalizador, gracias a las fuerzas de bajo contenido energético presentes, fuerzas Van der Waals.

El adsorbato más utilizado para la determinación de áreas superficiales, es el nitrógeno líquido a -196 °C. A esta temperatura, las moléculas de nitrógeno, forman una monocapa en la superficie del catalizador, dependiente de su tamaño de molécula. De tal forma, las moléculas se agrupan tan próximas como les sea posible. En general, se suele tomar un tamaño medio para la molécula de nitrógeno de 0,162 nm^2 . Por tanto, conociendo el número de moléculas adsorbidas para formar la monocapa, es posible determinar el área superficial del sólido. Para ello, se utilizan especialmente métodos volumétricos y gravimétricos.

La adsorción del nitrógeno en el soporte, se caracterizará mediante una isoterma representativa de la cantidad de gas adsorbida en el catalizador a una determinada temperatura y en función de la presión. De tal forma, se determina el volumen de nitrógeno adsorbido a una determinada presión. Representando el volumen total adsorbido y desorbido a las distintas presiones de equilibrio, se obtienen las curvas de adsorción y desorción.

Estas curvas, representadas en la Figura 5, pueden ser de cinco tipos, dependiendo de las características de cada tipo de sólido. Las curvas tipo I, son para sólidos microporosos, las tipo IV, para sólidos meso y macroporosos. En el caso que nos ocupa, las curvas corresponden al tipo IV. Este tipo de curva, presenta un ciclo de histéresis entre la adsorción y la desorción, debido a la condensación capilar en el interior de los poros.

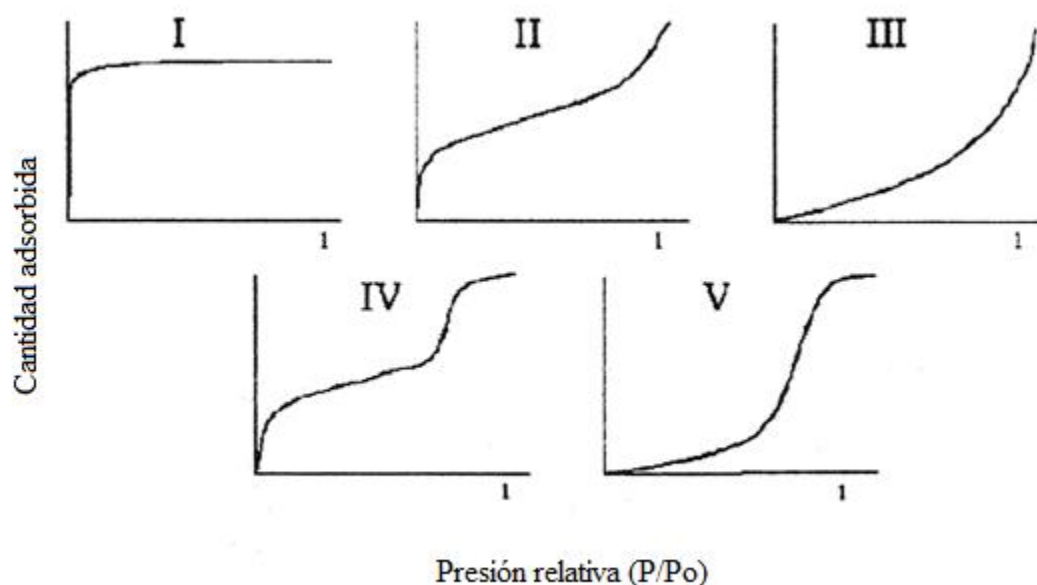


Figura 5. Clasificación de las isothermas BET.

Según la IUPAC, el tipo de poro se clasifica en relación a su tamaño, como se muestra en la Tabla 1.

Tabla 1. Clasificación de los poros.

Tipo	Diámetro (nm)
Microporos	< 20
Mesoporos	20 - 50
Macroporos	> 50

Para la descripción analítica de las isothermas, y a su vez, el cálculo del área superficial, se suele usar la ecuación BET (Brunauer y cols. 1938).

$$\frac{P}{V \cdot (P_0 - P)} = \frac{1}{V_a \cdot C} + \frac{C - 1}{V_a \cdot C} \cdot \frac{P}{P_0} \quad (10)$$

La Ecuación (10) es la ecuación de Brunauer en su forma linealizada, donde P es la presión de equilibrio para un recubrimiento dado de la superficie en un determinado volumen V, V_a , es el volumen necesario de adsorbato (nitrógeno) para formar la monocapa, P_0 , es la presión de saturación del adsorbato a la temperatura de operación y C es una constante relacionada con las entalpías de adsorción y desorción.

Una vez obtenidos los datos V y P, pueden obtenerse los valores de la constante C, y del volumen necesario de adsorbato V_a , a partir de la ordenada en el origen y de la pendiente de la representación gráfica de la Ecuación (10).

$$S_g = V_m \cdot \frac{N_A}{V_{mol}} \cdot A_m \quad (11)$$

Una vez obtenidos los valores de C y V_a , se determina el área superficial del catalizador analizado, a partir de la Ecuación (11), donde V_m es el volumen de la monocapa, V_{mol} es el volumen molar del adsorbato, A_m es el área de la sección transversal del adsorbato (para el nitrógeno $0,162 \text{ nm}^2$) y N_A , es el número de Avogadro. Calculada el área superficial, se divide ésta por la masa del catalizador, obteniéndose así, la superficie específica de la muestra analizada.

$$r_p = - \frac{2 \cdot \sigma_{sup} \cdot V_{mol} \cdot \cos \varphi}{R \cdot T \cdot \ln \frac{P}{P_0}} \quad (12)$$

Para el cálculo del volumen de poro y la distribución del tamaño de poro se utiliza el método BJH (Barrer, Joyner y Halenda), donde el radio de poro se determina a partir de la Ecuación (12), donde r_p es el radio medio de poro, σ_{sup} es la tensión superficial del adsorbato, V_{mol} el volumen molar de la fase condensada, y φ el ángulo de contacto entre la fase condensada y las paredes del poro.

La Ecuación (12), supone que los poros son completamente cilíndricos y que se encuentran completamente rellenos de adsorbato. Es por ello por lo que se utiliza la curva de desorción para la determinación del tamaño de poro, ya que cumple las características.

Procedimiento experimental

En el laboratorio, las propiedades texturales fueron evaluadas con las isothermas de adsorción-desorción de nitrógeno, determinadas a $-196 \text{ }^\circ\text{C}$ (nitrógeno líquido) en un equipo Micromeritics modelo TRISTAR II 3020.

Las áreas específicas de las muestras, fueron determinadas, con el procedimiento estándar BET, mediante adsorción de nitrógeno líquido tomado en el intervalo de una presión de equilibrio de 0,03-0,3. El diámetro de poro, fue determinado a partir del método BJH.

Tabla 2. Protocolo de desgasificación empleado.

Temperatura ($^\circ\text{C}$)	Tiempo (min)
30	10
300	600
30	10

Las muestras fueron previamente desgasificadas a partir de un caudal de nitrógeno a $13,6 \text{ MPa}$, para realizar una limpieza de posibles impurezas que pueda contener, es decir, restos de sustancias que pudieran estar adsorbidas sobre la superficie del sólido, e incluso eliminar la humedad y el aire retenido. El protocolo de desgasificación, fue el mostrado en la Tabla 2.

Una vez desgasificada la muestra, se termostatiza en un baño de nitrógeno líquido y se mide su temperatura. De tal forma, se determina la presión de saturación del nitrógeno, que marca el límite entre las isothermas de adsorción y desorción. La cantidad de nitrógeno adsorbido, se determina de la diferencia del gas admitido y el requerido para llenar el espacio alrededor del adsorbente.

En el proceso de adsorción, se añaden volúmenes conocidos de nitrógeno (adsorbato), y se obtiene así, la presión de equilibrio alcanzada en cada caso. Posteriormente, se efectúa la desorción, donde se elimina el volumen conocido de gas, hasta llegar a la presión inicial del proceso. Así, obtenemos los datos necesarios para las isothermas de adsorción-desorción.

3.2.2. Difracción de rayos X

La difracción de rayos X (XRD), sirve para la determinación de las propiedades estructurales y cristalográficas de los sólidos, en este caso, los catalizadores. Es la técnica más empleada para la identificación de especies cristalinas, determinación de estructuras cristalinas y grado de cristalinidad.

Las especies cristalinas, son sólidos homogéneos constituidos por unidades básicas que se repiten en tres direcciones de manera regular e indefinida, situándose unas junto a otras.

Cuando el haz de rayos X, con una determinada longitud de onda incide sobre la muestra, choca con la estructura cristalina, dispersando los rayos de una determinada forma, es decir, los rayos X, son difractados o reflejados en función de la estructura cristalina del material. Cada señal o pico del difractograma obtenido se encuentra asociado a una determinada familia de planos cristalinos identificados por los índices de Miller h,k,l , cuya posición angular es 2θ , que a su vez depende del espacio interplanar d_{hkl} y de la longitud de onda de la radiación λ (Ley de Bragg).

Para realizar un análisis de los datos obtenidos, los ángulos y la intensidad de las difracciones y reflexiones se registran e interpretan por comparación con datos de referencia. A partir de un espectro de difracción de rayos X, se obtiene información sobre la posición, intensidad integrada, anchura y forma de los difractogramas.

Para identificar las especies cristalinas presentes en el sólido e incluso determinar las estructuras cristalinas, se compara con su difractograma en polvo. Actualmente, el fichero de identificación comercializado por JCPDS (Joint Comité on Powder Diffraction Standards) recoge información de aproximadamente 64.000 espectros de difracción de diferentes materiales cristalinos.

Procedimiento experimental

Para la determinación de los parámetros cristalográficos de los catalizadores estudiados, se ha utilizado la difracción de rayos X. Para ello, se ha hecho uso de un difractómetro modelo X'PERT-MDP de la casa Philips, con geometría Bragg-Bretano, equipado con anticátodo de cobre y monocromador secundario modelo PW3373/00 LFF DK 127227 trabajando a 40 kV y 40 mA. Los difractogramas, se han recogido en un intervalo angular, comprendido entre 10° y 80° en 2θ , siendo el tamaño de paso $0,02^\circ$ en 2θ .

El equipo completo está controlado con el software X'PERT Data Collector, versión 2.0 e. Los análisis han sido realizados en los laboratorios del Departamento de Química Inorgánica de la Facultad de Ciencia y Tecnología de la Universidad del País Vasco/Euskal Herriko Unibertsitatea (UPV/EHU).

3.2.3. Fluorescencia de rayos X de dispersión por longitud de onda

El contenido metálico de los catalizadores, se ha analizado mediante fluorescencia de rayos X de dispersión por longitud de onda (WDXRF). Es una técnica analítica con la que se pueden identificar y determinar elementos presentes en una muestra sólida o líquida.

Una muestra de composición desconocida es irradiada por un haz de rayos X que origina la emisión de las radiaciones características de los elementos que la componen. Los rayos X generados, se utilizan para identificar los elementos presentes y establecer su concentración. Éstos se originan como consecuencia de choques inelásticos de los electrones incidentes que excitan los átomos de la muestra cediéndoles parte de su energía cinética. Cuando los átomos vuelven a su estado fundamental emiten radiación X característica. La detección de estos rayos X se realiza mediante espectrómetros de dispersión de longitudes de onda o mediante espectrómetros de dispersión de energías.

Procedimiento experimental

El análisis de las muestras se ha realizado sobre perla de vidrio en una atmósfera a vacío. La preparación de la perla se ha llevado a cabo por fusión en un microhorno de inducción mezclando el fundente, Spectromelt A12 (Merck), con la muestra seca y molida en proporciones aproximadas de 20:1. Los análisis químicos se han realizado empleando un espectrómetro secuencial de fluorescencia de rayos X por dispersión de longitud de onda de la marca PANALYTICAL, modelo AXIOS, dotado con un tubo de rodio y tres detectores (flujo gaseoso, centelleo y sellado de Xe).

Para la confección de las rectas de calibrado se han realizado patrones internacionales bien caracterizados de rocas y minerales. Además, se han empleado cinco “muestras-patrón”, correspondientes a las mezclas pesadas de distintos porcentajes conocidos de NiO (1%, 5%, 15%, 25% y 35%) con γ -alúmina, y cuyas perlas se han preparado siguiendo el mismo procedimiento que las muestras problema.

Los análisis han sido realizados en los laboratorios del Departamento de Mineralogía y Petrología de la Facultad de Ciencia y Tecnología de la Universidad del País Vasco UPV/EHU.

3.2.4. Desorción a temperatura programada

La desorción a temperatura programada (TPD) es un método muy empleado para determinar la acidez de los catalizadores debido a su relativo coste y a simplicidad del equipamiento necesario. Es un ensayo destructivo, basado en la quimisorción de un gas sobre un sólido y su posterior desorción mediante un aumento progresivo de la temperatura (Gorte, 1996).

El amoniaco es una de las moléculas sonda más empleadas de carácter básico. Se adsorbe fuertemente sobre los centros de diferente fuerza ácida, para medir la acidez de éstos. Es estable y no susceptible frente a la descomposición incluso a elevadas temperaturas. Generalmente, los centros sobre los que se da la quimisorción, no son todos iguales, de forma que cada uno interacciona con el adsorbato con diferente fuerza. A su vez, la desorción desde los diferentes centros se producirá a diferente temperatura. Por tanto, midiendo de forma cuantitativa la cantidad de base adsorbida y la posición de los picos de desorción, se puede obtener la información sobre el número total de centros ácidos y su fuerza.

Por otro lado, las moléculas sondas de carácter ácido, son empleadas para medir la basicidad de los catalizadores. La molécula más empleada en este caso es el CO_2 .

Procedimiento experimental

Las propiedades ácidas de los catalizadores en términos de total acidez y la distribución de la fuerza ácida son evaluadas a partir de un análisis de desorción a temperatura programada con amoníaco (TPD- NH_3) a $100\text{ }^\circ\text{C}$ y la subsiguiente desorción con incremento de temperatura. Estos experimentos se han llevado a cabo con una termo-balanza Setaram Setsys Evolution a presión atmosférica, acoplada a un espectrómetro de masas Pfeiffer Prisma (TGA-MS).

Previamente a la adsorción, se debe realizar la limpieza y el acondicionamiento de la superficie del sólido. En primer lugar, se realiza un pre-tratamiento de la muestra ($0,06\text{ g}$), secado, en una corriente de helio a $850\text{ }^\circ\text{C}$ ($10\text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$). A continuación, antes de comenzar la etapa de adsorción, se enfría hasta $100\text{ }^\circ\text{C}$ ($40\text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$), también en una corriente de helio. Después, la etapa de adsorción se realiza introduciendo una corriente continua de amoníaco en helio ($10\%\text{NH}_3/\text{He}$) a $100\text{ }^\circ\text{C}$ hasta saturación.

La quimisorción tiene lugar entre la primera capa de gas y la superficie del sólido, las demás capas se encuentran fisisorbidas, y por tanto, débilmente enlazadas. Esto supone, que antes de realizar un experimento de desorción, se deben eliminar todas las capas fisisorbidas. Para ello, se expone la muestra a un flujo de helio (50 mL min^{-1}) durante 90 minutos a $100\text{ }^\circ\text{C}$, con el fin de eliminar el amoníaco fisisorbido.

Finalmente, la desorción se realiza elevando la temperatura desde $100\text{ }^\circ\text{C}$ hasta $850\text{ }^\circ\text{C}$, siguiendo una rampa de calentamiento de $10\text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$, en una corriente de helio (50 mL min^{-1}). Se mantiene a esta temperatura durante una hora para desorber completamente el amoníaco residual.

3.2.5. Reducción a temperatura programada

La reducción a temperatura programada (TPR) es una técnica ampliamente utilizada en catálisis cuando el tipo de materiales a caracterizar son óxidos metálicos susceptibles a la reducción.

El principio de la técnica de reducción a temperatura programada (TPR), es muy similar al de desorción a temperatura programada (TPD) y tiene su base en la detección de los gases desprendidos de la muestra durante el proceso de reducción, la capacidad de reducción del catalizador así como la temperatura necesaria para alcanzar un determinado grado de reducción (Bhatia y cols., 1990).

En este tipo de análisis, el sólido es reducido por la acción de una mezcla gaseosa con carácter reductor, generalmente hidrógeno, a medida que va aumentando la temperatura de forma lineal a una velocidad de calentamiento constante. En el proceso de carácter destructivo, se mide la concentración en la fase gaseosa mediante distintos analizadores, TCD y/o detector de espectrometría de masas, o bien la pérdida de peso por termogravimetría. Por tanto, a medida que avanza el proceso, se observan uno o varios consumos de hidrógeno a unas determinadas temperaturas características de las distintas especies presentes en la superficie.

La complejidad de los procesos de reducción no permite aplicar modelos sencillos para el análisis de los perfiles de reducción, por lo que se utiliza principalmente a modo cualitativo

siendo recomendable su combinación con otras técnicas para identificar las especies presentes en el catalizador.

Existen factores, que deben tenerse en cuenta a la hora de realizar un análisis. Una serie de factores como el caudal de gas reductor (hidrógeno en argón), la fracción molar de hidrógeno en el gas, la masa de la muestra, el tamaño de partícula y del reactor, así como la velocidad de calentamiento, ya que dichos factores afectan a la precisión del análisis.

Procedimiento experimental

Estos experimentos se han llevado a cabo en un equipo Autochem II de Micromeritics dotado con un detector TCD para la recogida de datos. Durante la limpieza la muestra (0,03 g) se trata en un tubo de cuarzo en forma de U con una corriente de 5% O₂/He a 550 °C, durante 1 hora. Seguidamente, la muestra se enfría a 20 °C. Alcanzada esa temperatura, se hacen circular 50 mL min⁻¹ de una mezcla de 5% H₂/Ar a través de un lecho de catalizador situado en el reactor de cuarzo desde una temperatura de 20 °C hasta 950 °C, con una velocidad de calentamiento de 10 °C min⁻¹. Una vez alcanza esa temperatura, se mantiene durante 1 hora. El agua producida durante la reducción, se retiene en una trampa fría y el consumo de hidrógeno se obtiene a partir de la integración de los perfiles de TPR con el tiempo.

3.2.6. Análisis termogravimétrico

El análisis termogravimétrico (TGA) es una de las técnicas de análisis térmico en las que se determina la pérdida o ganancia de masa en función de la temperatura. Se pueden definir básicamente tres tipos de análisis termogravimétrico: isoterma, cuasi-isoterma y dinámico. En este caso particular, se trata de un análisis térmico gravimétrico dinámico, en el que la muestra se calienta en una atmósfera determinada, con una rampa de temperatura controlada.

Los resultados obtenidos en este tipo de análisis, se representan en una curva, donde se indica la variación de la masa en función de la temperatura. Dicha curva, suministra la información sobre la estabilidad térmica y la composición de la muestra original, la estabilidad térmica y la composición de los intermedios que se puedan formar durante el análisis y la composición del residuo que queda al final del mismo. También se utiliza para cuantificar la cantidad de una sustancia, ya sea coque, cloro, azufre, etc., depositada en el catalizador. Es este el objetivo por el que se utilizará esta técnica en este trabajo.

Al igual que en muchas otras técnicas analíticas, existen diversos factores que afectan a la naturaleza, precisión y optimización de las medidas. En el caso del análisis termogravimétrico, debido a su naturaleza dinámica de los cambios producidos en la muestra en función de la temperatura, hay un elevado número de factores que pueden influir en la medida, como por ejemplo factores instrumentales o factores dependientes de la muestra (Faraldos y Goberna, 2003).

Procedimiento experimental

Los experimentos se han llevado a cabo en el equipo Setsys Evolution de Setaram. Para ello se colocan aproximadamente 0,025 - 0,03 g de muestra en el porta muestras y se somete a una etapa de secado de 50 a 150 °C (5 °C min⁻¹) y posteriormente a una etapa de combustión de 150 - 850 °C (1 °C min⁻¹), manteniendo durante 30 minutos el proceso a 850 °C, ambas con caudal de 50 mL min⁻¹ compuesto de 5% O₂/He. La corriente de salida ha sido analizada con un espectrómetro de masas (MS) modelo Pfeiffer Vacuum Prisma.

3.3. EQUIPO DE REACCIÓN Y ANÁLISIS

Para llevar a cabo la reacción, es necesaria la elección de un sistema de análisis adecuado. De tal forma, se realiza un estudio de actividad, selectividad y estabilidad de los catalizadores.

3.3.1. Descripción del equipo de reacción

El equipo de reacción utilizado para el estudio de la actividad catalítica de los catalizadores es un reactor de lecho fijo encamisado MICROACTIVITY – Reference, modelo MAP2GL1M5. Es un sistema diseñado para estudios cinéticos heterogéneos que permite trabajar a alta presión (desde presión atmosférica hasta 100 bar) y un amplio intervalo de temperatura (desde temperatura ambiente hasta 800 °C). El equipo permite alimentaciones líquidas y gaseosas. La unidad dispone de un sistema de alarmas de temperatura, presión, nivel y flujo.

En la Figura 6, se muestra un esquema del equipo de reacción, el cual se puede dividir en tres zonas: zona de alimentación de reactivos, zona de reacción y zona de análisis.

Zona de alimentación

La zona de alimentación es aquella en la que se encuentran las líneas de entrada de los gases alimentados: nitrógeno, aire, hidrógeno, metano y oxígeno. Cada línea dispone de un controlador de flujo másico EL-FLOW de la marca Bronkhorst High-Tech para la regulación del caudal.

Zona de reacción

Al llegar la alimentación a la zona de reacción se precalienta en el horno (HOT BOX), el cual está previsto de un sistema de convección forzada que hace circular aire en su interior a través de una resistencia que lo calienta hasta una temperatura de 120 °C, con objeto de evitar posibles condensaciones en las líneas y elementos del sistema. La temperatura dentro del horno se controla por medio de un controlador de temperatura PID digital Toho modelo TTM-005, el cual valora la señal proporcionada por un termopar K y actúa sobre un relé que regula la energía que llega a la resistencia proporcionalmente a la señal de control.

Tras el precalentamiento, los reactivos se dirigen a una válvula de 6 vías modelo AT36UWTY de la marca VICI VALCO. Esta válvula es la encargada de dirigir la corriente gaseosa hacia el reactor o cortocircuitarlo, bypass.

El reactor, un tubo de acero inoxidable (Hasteloy X) de la marca Autoclave Engineers, es un reactor de lecho fijo, cuyas dimensiones son 9 mm de diámetro interno, 14 mm de diámetro externo y 305 mm de longitud. Se sitúa en un horno construido sin aislamiento, que consiste en una carcasa de acero inoxidable 304 en cuyo interior se aloja una resistencia en serie junto con un material refractario. Además, consta de una entrada de aire con objeto de controlar las temperaturas y para un enfriamiento rápido una vez finalizada la reacción.

El reactor se encuentra en el interior de una cámara cerámica calentada mediante resistencia eléctrica. La temperatura en el interior del reactor se mide con un termopar tipo K multipunto insertado por la parte superior del reactor y que está en contacto con el lecho de catalizador en dos puntos separados una distancia de 10 mm, en la parte superior del lecho y en el interior del lecho. Un controlador digital Toho TTM-0005 recibe la señal medida por el termopar y envía otra señal con el fin de regular la resistencia que proporciona el calor necesario para que se alcance la temperatura de reacción.

A la salida del reactor, el efluente gaseoso se dirige a la zona de análisis, esto es, al cromatógrafo de gases.

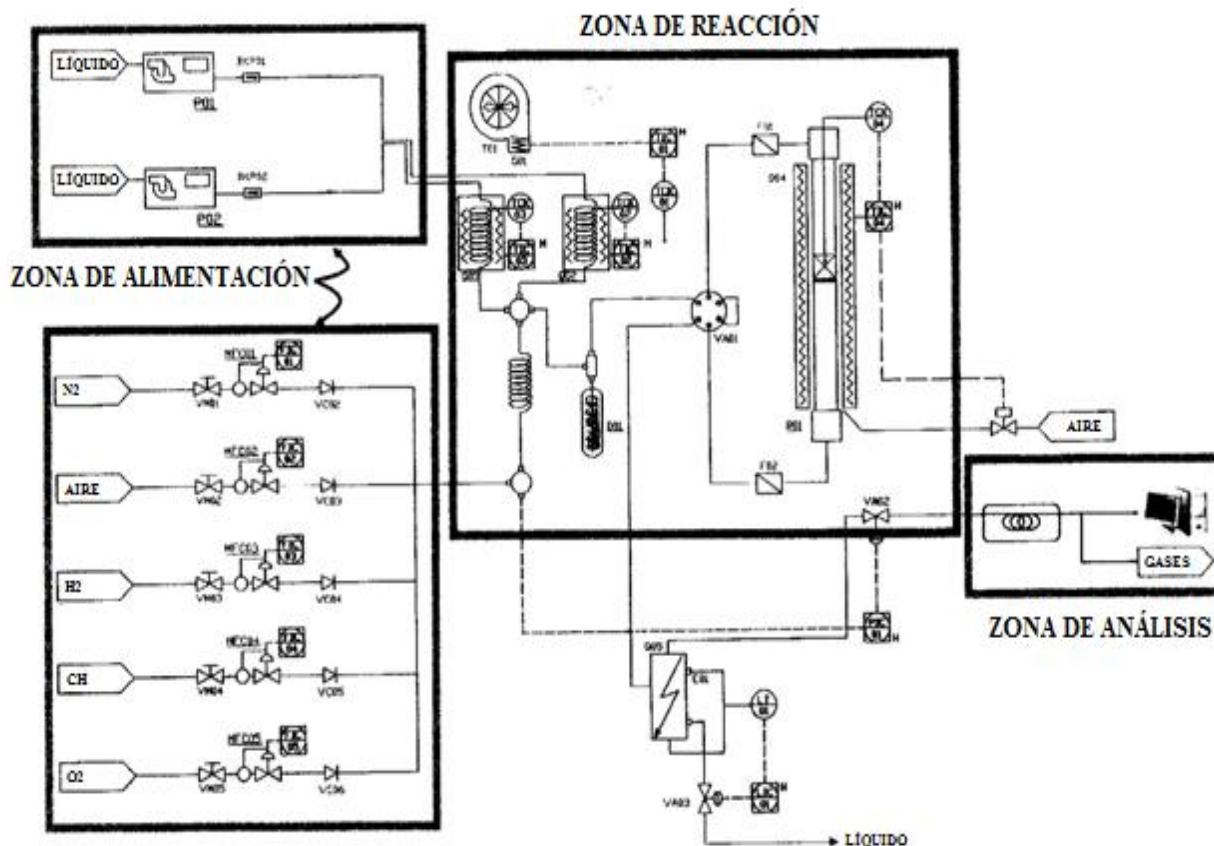


Figura 6. Diagrama de flujo del equipo experimental.

3.3.2. Descripción del equipo de análisis

Para llevar a cabo el seguimiento de la reacción, es necesario un equipo de análisis que permita seguir la evolución del proceso sin necesidad de detener la reacción, o separar la muestra de la mezcla reaccionante. Esto se consigue por medio de un análisis de línea con el reactor que permite la obtención rápida de datos experimentales. El método empleado para el estudio de las concentraciones de reactivos y productos ha sido la cromatografía gaseosa.

La cromatografía gaseosa es una técnica especialmente adecuada para la separación de mezclas gaseosas o fácilmente vaporizables. Se basa en las distintas velocidades con que se desplazan los componentes de una mezcla a través de una fase estacionaria. Los componentes de la mezcla se separan según la diferencia de velocidades existente entre ellos. El proceso, ocurre como resultado de repetidos procesos de adsorción – desorción durante el movimiento de los componentes de la mezcla, produciéndose la separación debido a las diferencias en las constantes de distribución de los componentes de las mezclas entre la fase móvil y la fase estacionaria, es decir, se inyecta una pequeña cantidad de muestra en la corriente de gas inerte (fase móvil) que atraviesa una columna cromatográfica capaz de separar los elementos de la mezcla. Los compuestos saldrán a intervalos discretos y pasarán a un sistema de detección.

El requisito prioritario del análisis es obtener una buena separación entre los diferentes componentes, de forma que el área integrada de cada pico corresponda a un único componente.

El cromatógrafo se emplea para realizar un análisis de la evolución de los reactivos y de los productos, se ha utilizado un microcromatógrafo de gases Agilent modelo MicroGC 3000A, que consta de un inyector, válvulas de control de flujo, un detector de conductividad térmica (TCD) y 4 columnas para la separación de productos:

Canal A

El Canal A consiste en una columna capilar PLOT de tamiz molecular 5 A cuyas dimensiones son de 10 m de longitud y 0,32 mm de diámetro. Este canal está configurado para el análisis de gases permanentes como O₂, N₂, H₂, CO Y CH₄.

Canal B

El Canal B consiste una columna capilar tipo PLOT U cuyas dimensiones son de 8 m de longitud y 0,32 mm de diámetro. Este canal está configurado para el análisis de gases como CO₂, etileno, etano, acetileno y agua.

Canal C

El Canal C está provisto de una columna Stabilwax DB cuyas dimensiones son de 10 m de longitud y 0,5 mm de diámetro. Este canal está configurado para el análisis de hidrocarburos C₆-C₁₂ y de componentes oxigenados.

Canal D

El Canal D, está provisto de una columna tipo OV-1 de 0,15 mm de diámetro. Está configurado para el análisis de hidrocarburos C₆-C₁₂ y compuestos oxigenados.

Todas las columnas disponen de un detector de conductividad térmica TCD. La toma automática de muestras de la corriente de volátiles se lleva a cabo cada 4 minutos. El muestreo, se lleva a cabo en continuo, es decir, una pequeña parte del caudal total de los gases que salen del reactor es arrastrada y diluida con helio continuamente.

Para la recolección y tratamiento de los datos, se dispone de un software de análisis cromatográfico EZChrom SI (Versión 3.3.2 SP1). Este programa informático permite definir por el usuario el método de análisis cromatográfico así como un método de integración de las áreas cromatográficas obtenidas. El área de cada uno de los picos cromatográficos, es proporcional a la fracción molar de ese compuesto presente en la muestra, debiendo tener en cuenta además, los factores específicos de calibrado de las áreas cromatográficas. Estos factores de calibrado se han obtenido a partir del análisis de diferentes muestras patrón, consistentes en mezclas de gases como CO/CO₂/N₂, Aire/N₂, H₂/N₂, CH₄/N₂, todas ellas en proporción conocida.

3.4. PROCEDIMIENTO DE REACCIÓN

El catalizador en forma de pequeños gránulos (0,3 – 0,5 mm), previamente pesado (0,125 g) y mezclado con cuarzo molido (1,0 – 1,25 mm, 0,875 g) hasta 1 g de lecho, se coloca en el

reactor junto con una pequeña cantidad de lana de cuarzo y con el termopar de tipo K introducido por la parte superior.

Seguidamente, el catalizador es activado mediante reacción “*in situ*”, a una temperatura de unos 850 °C. Se ha realizado una subida de temperatura de 10 °C min⁻¹ de temperatura ambiente a la temperatura deseada (850 °C). Para la reducción, se ha empleado una corriente de 5% H₂/N₂ con un caudal total de 200 mL min⁻¹ durante 2 horas. A continuación, se procede a la reacción, la oxidación parcial (POX) del metano. Las condiciones de operación son las siguientes:

Se introduce la alimentación constituida por 80 mL min⁻¹ CH₄, 190,5 mL min⁻¹ aire y 529,5 mL min⁻¹ N₂, es decir, un 10% de CH₄, un 5% de O₂ y un 85% de N₂. En total se introduce un caudal de 800 mL min⁻¹ (38400 mL C g⁻¹ h⁻¹). La relación molar es O/C = 1. Los experimentos se llevarán a cabo a una temperatura de 700 °C durante 20 horas a presión atmosférica.

Las expresiones empleadas para el cálculo de la conversión de metano y rendimientos del hidrógeno, monóxido de carbono y dióxido de carbono se presentan en la Ecuación (13), Ecuación (14), Ecuación (15) y Ecuación (16).

Conversión

$$X(\text{CH}_4) = \frac{F(\text{CO}_{2,f}) + F(\text{CO}_f)}{F(\text{CH}_{4,0})} \times 100 \quad (13)$$

Rendimientos

$$Y(\text{H}_{2,f}) = \frac{F(\text{H}_{2,f})}{2 \cdot F(\text{CH}_{4,0})} \quad (14)$$

$$Y(\text{CO}_f) = \frac{F(\text{CO}_f)}{F(\text{CH}_{4,0})} \quad (15)$$

$$Y(\text{CO}_{2,f}) = \frac{F(\text{CO}_{2,f})}{F(\text{CH}_{4,0})} \quad (16)$$

Donde F es el caudal molar y los subíndices “0” y “f” se refieren a la entrada y salida del reactor respectivamente.

4. RESULTADOS

4.1. CARACTERIZACIÓN DE LOS CATALIZADORES

4.1.1. Propiedades texturales

La fisisorción o adsorción física de gases es la técnica principalmente utilizada para la determinación de las propiedades texturales de los catalizadores. Esta técnica es considerada no destructiva, ya que el catalizador mantiene sus propiedades, una vez estudiado. A $-196\text{ }^{\circ}\text{C}$, las moléculas de nitrógeno, adsorbato utilizado, forman una monocapa en la superficie del catalizador, dando como resultado isotermas que representan la cantidad de gas adsorbido en el sólido en el equilibrio a una temperatura dada y en función de la presión. En la Figura 7, se muestran las isotermas de adsorción – desorción de los catalizadores a modo ejemplo.

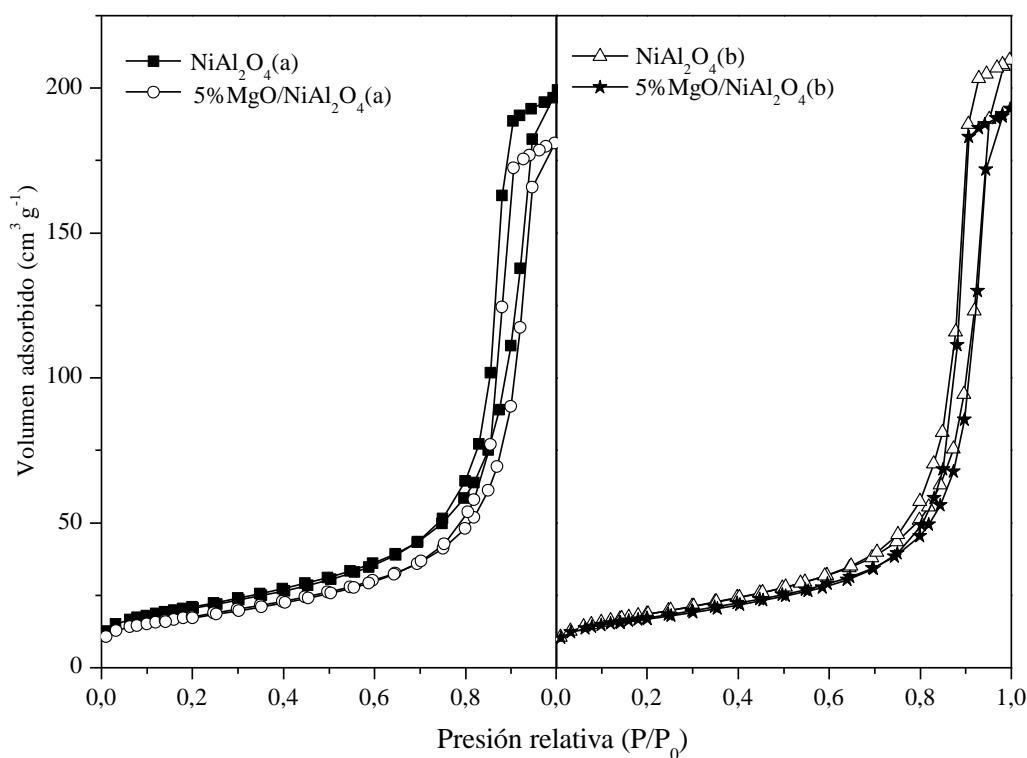


Figura 7. Isotermas de adsorción - desorción de nitrógeno de los catalizadores más representativos estudiados. (a) Muestras calcinadas (b) Muestras reducidas.

El perfil de las isotermas de los catalizadores calcinados y reducidos obtenidos, se ajusta al tipo IV, correspondiente a materiales mesoporosos según la clasificación de Brunauer. En todos los casos aparece un ciclo de histéresis entre la curva de adsorción y la desorción. Como consecuencia de la condensación capilar de los poros, se observa un aumento significativo de la cantidad de volumen adsorbido a presiones relativas altas.

En la Figura 7 se observa la disminución del volumen adsorbido de nitrógeno al añadir óxido de magnesio, debido a la deposición de éste en la superficie de los poros del catalizador hasta alcanzar un mínimo en el catalizador $5\%\text{MgO}/\text{NiAl}_2\text{O}_4$ en el caso de los calcinados y

7,5%MgO/NiAl₂O₄ en el caso de los reducidos. A partir de entonces, el volumen de nitrógeno adsorbido vuelve a aumentar. (En la Figura 7, únicamente aparecen los catalizadores más representativos). Por otro lado, a medida que aumenta el contenido en óxido de magnesio, la isoterma se va desplazando hacia la derecha, lo cual revela una disminución del volumen de poros y en consecuencia una disminución del área superficial.

Atendiendo a los perfiles de las isotermas se puede concluir, que el catalizador másico que no presenta contenido en magnesio, es el catalizador con mayor área superficial y un mayor volumen de poro. No obstante, en el proceso deben tenerse en cuenta diferentes factores, como el tamaño de partícula de níquel y la dispersión de éste en el soporte.

Comparando tanto el soporte, como cada catalizador con un determinado contenido en MgO, en calcinado y reducido, se comprueba, que respecto al volumen adsorbido de nitrógeno, es mayor en el caso del catalizador en estado reducido. Por tanto, el volumen de poro, es mayor en este último caso.

Tabla 3. Composición y resultados BET de las isotermas de adsorción – desorción de N₂.
(a) Muestras calcinadas (b) Muestras reducidas.

Catalizador	Cont. Ni (%wt.)	Cont. MgO (%wt.)	S _{BET} (m ² g ⁻¹)	V _p (mL g ⁻¹)	D _p (Å)
NiAl ₂ O ₄ (a)	32,1	0,0	75	0,30	127
NiAl ₂ O ₄ (b)			67	0,32	144
2,5%MgO/NiAl ₂ O ₄ (a)	31,5	2,4	68	0,29	129
2,5%MgO/NiAl ₂ O ₄ (b)			64	0,29	145
5%MgO/NiAl ₂ O ₄ (a)	31,0	4,9	63	0,28	138
5%MgO/NiAl ₂ O ₄ (b)			62	0,29	150
7,5%MgO/NiAl ₂ O ₄ (a)	30,4	7,1	61	0,28	139
7,5%MgO/NiAl ₂ O ₄ (b)			59	0,28	155
10%MgO/NiAl ₂ O ₄ (a)	29,7	10,0	59	0,28	154
10%MgO/NiAl ₂ O ₄ (b)			59	0,31	167

En la Tabla 3, se muestran los resultados correspondientes a la caracterización textural de la totalidad de los catalizadores estudiados tanto en estado calcinado como reducido, es decir, el área específica, el volumen de poro y el diámetro de poro promedio. En la Tabla también se recogen los contenidos metálicos de níquel y óxido de magnesio obtenidos a partir de fluorescencia de rayos X de dispersión por longitud de onda (WDXRF). El contenido obtenido es ligeramente inferior al teórico debido al error experimental. A su vez, a medida que aumenta el contenido en óxido de magnesio, disminuye la proporción de níquel en el catalizador, desde un 32,1% en NiAl₂O₄, hasta un 29,7% en 10%MgO/ NiAl₂O₄.

Analizando los resultados de la Tabla 3, se observa que la espinela de níquel (NiAl₂O₄) sin ningún tipo de promotor, es el catalizador con mayor área superficial (calcinado: 75 m² g⁻¹, reducido: 67 m² g⁻¹). Al añadir el óxido de magnesio, el área específica disminuye. La causa de esta disminución en el área superficial específica es debida al contenido de MgO, depositado en el soporte, que bloquea el acceso a algunos poros, disminuyendo así su área superficial. A medida que aumenta el contenido de MgO, disminuye el área superficial S_{BET}. El catalizador dopado con mayor área superficial es el 2,5%MgO/NiAl₂O₄, (68 m² g⁻¹ para el

calcinado y $64 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ para el reducido) y aquél con menor área superficial es el catalizador $10\% \text{MgO/NiAl}_2\text{O}_4$ ($59 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ para el calcinado y $59 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ para el reducido).

La variación de área para un catalizador con mismo contenido en óxido de magnesio en estado calcinado y reducido, puede ser debido al cambio estructural que sufren las especies tras el proceso de reducción con hidrógeno a alta temperatura ($850 \text{ }^\circ\text{C}$). Se obtiene una variación en el área superficial entre 2%-10%. Cabe destacar que el catalizador $10\% \text{MgO/NiAl}_2\text{O}_4$ tras el proceso de reducción mantiene el área superficial.

Respecto al volumen de poro, también disminuye a medida que aumenta el contenido metálico. El razonamiento es el mismo; a medida que aumenta el contenido de MgO, disminuye el volumen de poro, ya que el metal ocupa un determinado espacio. A mayor cantidad de óxido de magnesio, mayor volumen ocupado. En este caso, el volumen de poro es mayor en el catalizador reducido, a consecuencia de la restructuración de las especies.

El diámetro de poro promedio aumenta, a medida que aumenta el contenido metálico. La causa principal puede ser la deposición de óxido de magnesio en poros de menor tamaño, aumentando así el diámetro promedio de los restantes. Si se comparan los catalizadores con el mismo contenido metálico, en este caso, el reducido, presenta un mayor diámetro de poro que el calcinado.

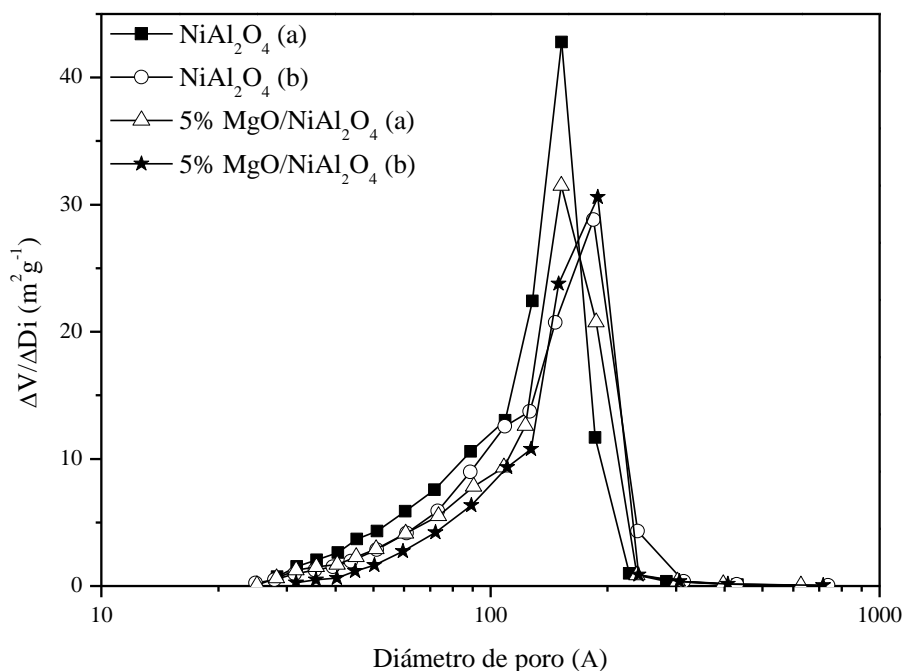


Figura 8. Distribución de poros de los catalizadores más representativos.
(a) Muestras calcinadas (b) Muestras reducidas.

Finalmente, se analiza la distribución de tamaño de poro para los diferentes catalizadores estudiados, mostrándose únicamente aquellos más representativos. Tal y como se muestra en la Figura 8, la distribución del tamaño de poro de los catalizadores tanto calcinados como reducidos, presenta una distribución unimodal (un único pico).

En el caso de los calcinados, tanto en la espinela de níquel (NiAl_2O_4) como en el catalizador $5\%\text{MgO}/\text{NiAl}_2\text{O}_4$, presentan una distribución unimodal en torno a 152 \AA . A medida que aumenta el contenido en óxido de magnesio, la distribución se mantiene casi constante, disminuyendo únicamente el número de poros, debido al en taponamiento de los poros causado por el MgO. En el caso de los reducidos, la distribución unimodal se da en torno a 188 \AA . En este caso la cantidad de poros se mantiene aproximadamente constante.

4.1.2. Propiedades estructurales

Las propiedades estructurales de los catalizadores sintetizados, se han evaluado mediante la difracción de rayos X (XRD). Esta técnica de caracterización proporciona información sobre la estructura cristalina y la homogeneidad de los catalizadores. En la Tabla 4 se muestran los picos representativos consultados en las fichas JCPDS para cada catalizador y fase analizada.

Tabla 4. Posiciones de difracción de picos representativos de las fichas JCPDS para los catalizadores.

Especie	Ficha JCPDS	Ángulo 2θ ($^\circ$)						
$\text{Y-Al}_2\text{O}_3$	79-1558	19,42	31,97	37,68	45,80	60,70	66,78*	-
NiAl_2O_4	78-1601	19,08	31,41	37,0*	45,01	59,63	65,54	-
NiO	89-7131	-	-	-	43,29*	-	62,9	75,4
MgO	77-2179	-	-	36,94	42,92*	-	62,31	74,7
MgAl_2O_4	21-1152	19,03	31,27	36,85*	44,83	59,37	65,24	-
Ni°	89-7128	-	-	-	44,45*	51,7	-	76,1

*Posiciones de difracción de mayor intensidad

En la Figura 9, se muestran los difractogramas obtenidos de los diferentes catalizadores estudiados, tanto en estado calcinado, como en reducido. Los difractogramas de NiO (JCPDS 79-1558), MgO (JCPDS 77-2179) y MgAl_2O_4 (JCPDS 21-1152) también han sido incluidos para realizar comparaciones. En el caso de los difractogramas de los catalizadores calcinados (a), la especie principal es NiAl_2O_4 en las posiciones $2\theta = 19,08^\circ, 31,41^\circ, 37^\circ, 45,01^\circ, 59,63^\circ$ y $65,54^\circ$, siendo el pico más relevante el correspondiente a 37° . Además, el NiO también está presente (picos en $2\theta = 43,29^\circ, 62,9^\circ$ y $75,4^\circ$). Este hecho puede ser debido al método por el que se ha llevado a cabo la preparación del catalizador, es decir, a la co-precipitación.

Para los catalizadores $\text{MgO}/\text{NiAl}_2\text{O}_4$, el óxido de magnesio también presenta picos característicos en los difractogramas calcinados en las posiciones $2\theta = 36,94^\circ, 42,92^\circ, 62,31^\circ$ y $74,7^\circ$ (similares a las posiciones del NiO). En todos los casos, el MgO, se superpone con los picos correspondientes a NiO y a NiAl_2O_4 en $2\theta = 37^\circ$. Por tanto, dado que las especies de óxido de magnesio, están influenciadas por especies de níquel, los picos correspondientes a dichas especies, presentan una pequeña variación en su posición respecto a la original.

Analizando la intensidad de los picos en función de la cantidad de MgO añadida al soporte NiAl_2O_4 , se observa que la intensidad de éstos va en aumento a medida que aumenta el contenido en MgO. Muestra de ello son algunos de los picos de difracción de NiO, cuyas posiciones se encuentran en $2\theta = 43,29^\circ$ y $62,9^\circ$, que aumentan a medida que aumenta el contenido en óxido de magnesio. Ambos óxidos difractan en la misma posición.

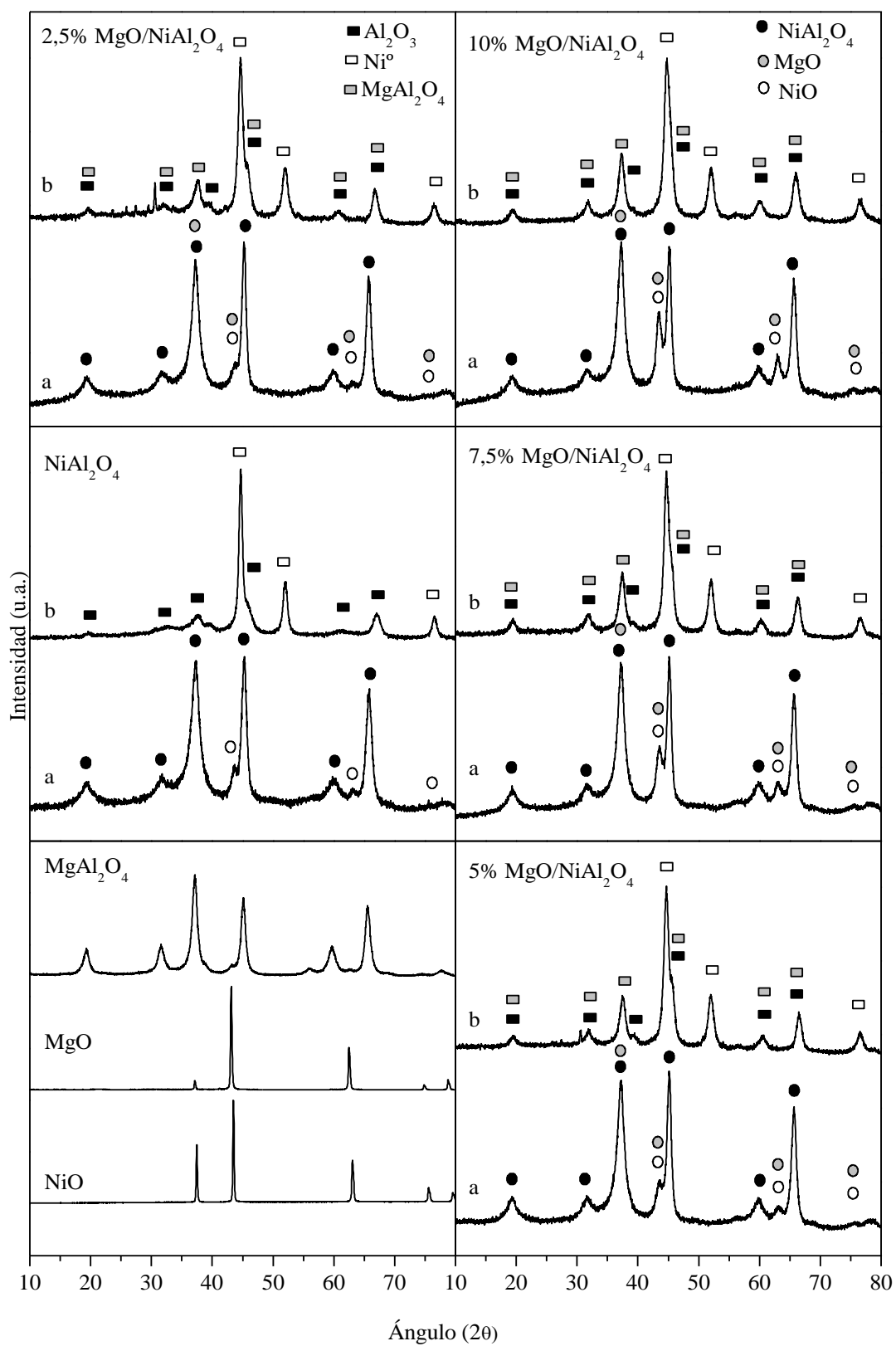
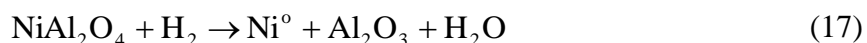


Figura 9. Difractogramas correspondientes a los catalizadores estudiados.
 (a) Muestras calcinadas (b) Muestras reducidas.

Si se analiza la espinela de níquel sin promotor, se observan unos picos más definidos, y en posiciones más exactas respecto a los patrones en comparación con los catalizadores dopados, debido a la ausencia de óxido de magnesio en dicho catalizador.



La reducción de los catalizadores produce cambios significativos en los difractogramas revelados en la Figura 9, ya que se produce simultáneamente la reducción del Ni^{2+} presente en forma de NiO y de NiAl_2O_4 de acuerdo a la Ecuación (17) y la Ecuación (18).

A partir de la transformación completa del Ni^{2+} , bien como NiO o como NiAl_2O_4 , se obtiene Ni° con la aparición de picos en posiciones 2θ a $44,45^\circ$, $51,7^\circ$ y $76,1^\circ$. De acuerdo a la reacción correspondiente a la Ecuación (17), la reducción de la fase espinela supone la formación de alúmina con picos 2θ a $19,42^\circ$, $31,97^\circ$, $37,68^\circ$, $45,8^\circ$, $60,7^\circ$ y $66,8^\circ$. El MgO presente en los catalizadores calcinados, se recombina con la alúmina procedente de la espinela de níquel dando como resultado la espinela de magnesio, MgAl_2O_4 , en los catalizadores reducidos (picos $2\theta = 19,03^\circ$, $31,27^\circ$, $36,85^\circ$, $44,83^\circ$, $59,37^\circ$ y $65,24^\circ$).

La mayoría de los picos de MgAl_2O_4 , se superponen con los de $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, por lo que suele ser complicada la determinación de esta especie (Özdemir y cols., 2010). En este caso, todos los picos de alúmina y espinela de magnesio difractan aproximadamente en la misma posición, es decir, constituyen un mismo pico.

A medida que aumenta el contenido en magnesio, el pico correspondiente a ambos compuestos ($\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ y MgAl_2O_4) va desplazándose poco a poco a la izquierda. Si se obtuviera la deconvolución de dichos picos, se observaría un aumento en el pico correspondiente a la espinela de magnesio a medida que aumenta el contenido de magnesio en el catalizador. Como el pico de MgAl_2O_4 , se sitúa más a la izquierda, es lógico que el pico total se desplace hacia este lado, dado que este compuesto es más relevante a medida que aumenta el contenido en magnesio.

Por tanto, los compuestos presentes en las muestras calcinadas son NiO y NiAl_2O_4 , que al reducirse dan Ni° y $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. Solamente en los catalizadores dopados, aparece MgO en los catalizadores calcinados, que tras reducción, se combina con la alúmina procedente de la espinela de níquel dando lugar a MgAl_2O_4 .

$$D = \frac{180 \cdot \lambda}{\pi \cdot \beta \cdot \cos \theta} \quad (19)$$

La estimación del tamaño de cristal metálico de níquel para cada uno de los catalizadores reducidos se realiza mediante la aplicación de la ecuación de Scherrer, Ecuación (19), donde λ es la longitud de onda correspondiente, β es la anchura del pico a la altura media expresada en radianes, y θ es el ángulo de difracción del pico. Para el cálculo de la anchura del pico, en función de la anchura experimental del pico, se utiliza la Ecuación (20) (Gazellot, 1984):

$$\beta^2 = B^2 - b^2 \quad (20)$$

Para la determinación del tamaño de níquel, suele emplearse el pico correspondiente a níquel metálico (Ni°) de mayor intensidad $2\theta=44,45^\circ$, Ni° (111). Sin embargo, dicho pico se encuentra influenciado por la presencia de $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ y de MgAl_2O_4 en los catalizadores dopados, cuyos picos de difracción son 2θ ($\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$) = $45,8^\circ$ y 2θ (MgAl_2O_4) = $44,83^\circ$. Por tanto, se emplea el segundo pico de mayor intensidad del níquel metálico, Ni° (200), cuya aparición se encuentra en $2\theta = 51,7^\circ$ y no se encuentra influenciado por la contribución de ninguna especie.

Si se compararan los tamaños de cristal obtenidos por Ni° (111) y Ni° (200), el tamaño de cristal correspondiente a Ni° (111), daría un tamaño de cristal mayor. Esta afirmación, puede corroborarse observando los difractogramas de los catalizadores reducidos, donde los picos correspondientes a $2\theta = 44,45^\circ$ Ni° (111), son de mayor intensidad y de mayor anchura que los $2\theta = 51,7^\circ$ Ni° (200), debido a la presencia de las especies MgAl_2O_4 y $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. A su vez, el NiAl_2O_4 , da cristales de menor tamaño respecto al NiO . El hecho de que el soporte esté sintetizado principalmente de espinela, puede ser la causa del pequeño tamaño de los cristales y de su elevada dispersión (López-Fonseca y cols., 2012).

Tabla 5. Tamaño de cristal de níquel en los catalizadores reducidos.

Muestra	Tamaño Ni° por XRD (nm) Ni° (200)
NiAl_2O_4	10,2
2,5% $\text{MgO}/\text{NiAl}_2\text{O}_4$	8,4
5% $\text{MgO}/\text{NiAl}_2\text{O}_4$	8,4
7,5% $\text{MgO}/\text{NiAl}_2\text{O}_4$	8,3
10% $\text{MgO}/\text{NiAl}_2\text{O}_4$	8,1

Al analizar el tamaño de cristal de Ni° (200), Tabla 5, puede comprobarse que la adición de óxido de magnesio, reduce el tamaño de cristal en comparación con la espinela de níquel (10,2 nm). Al comparar los catalizadores $\text{MgO}/\text{NiAl}_2\text{O}_4$ con diferente contenido de MgO , el tamaño de cristalito se mantiene aproximadamente constante y en torno a 8,3 nm, considerado tamaño de cristal pequeño. A medida que aumenta el contenido en óxido de magnesio, la interacción de éste con los cristales de níquel es mayor, reduciendo así la tendencia a aglomeración de los cristales, y por consiguiente, disminuyendo el tamaño global de éstos, lo que supone un aumento en dispersión.

4.1.3. Propiedades redox

El método seleccionado para la determinación de las propiedades redox de los catalizadores ha sido la reducción a temperatura programada (TPR) hasta 950°C . Este método es el más empleado para analizar la reducibilidad de un material. En el caso que nos ocupa, el proceso se ha llevado a cabo empleando un 5% de hidrógeno en argón ($5\%\text{H}_2/\text{Ar}$). De tal forma, se han determinado las diferentes especies reducibles de níquel presentes en los catalizadores y la influencia de la adición de óxido de magnesio.

La reducción a temperatura programada permite determinar conjuntamente las especies de níquel presentes y el grado de interacción metal-soporte. Se esperan temperaturas de reducción altas, para especies fuertemente enlazadas con el soporte NiAl_2O_4 . Generalmente, el NiO , se suele clasificar en tres tipos: α , β y γ (Zhao y cols., 2012; Li, y cols., 2006; Shan y cols., 2003).

Los picos localizados en una región de baja temperatura se asignan a especies de NiO tipo α , que se corresponden con especies de óxido de níquel libres con una débil interacción con el soporte (Zou y cols., 2010). El pico a temperatura media representa las especies de NiO tipo β con una interacción con el soporte mayor que las especies tipo α (Koo y cols., 2008; Zhang y cols., 2005). Finalmente el pico a alta temperatura se relaciona con especies NiO tipo γ atribuidas a la fase de aluminato de níquel altamente estable con una estructura tipo espinela (Koo y cols., 2008; Kim y cols., 2004).

La reducción de los catalizadores se lleva a cabo empleando como agente reductor una corriente de 5% de hidrógeno en argón (5% H_2 /Ar) a una temperatura de unos 950 °C. Se determinan las especies reducibles presentes y la interacción metal-soporte. En principio, con una mayor temperatura de reducción se esperaría una mayor estabilidad de las especies de níquel presentes.

Tal y como se observa en la Figura 10 la reducción de las especies presentes se produce a altas temperaturas. El MgO o $MgAl_2O_4$ no muestran consumo de hidrógeno en este proceso, ya que ambos se reducen a temperaturas superiores a 950 °C. Generalmente, se esperan temperaturas de reducción altas para especies fuertemente enlazadas con el soporte ($NiAl_2O_4$), en este caso para compuestos de magnesio. Éste mismo hecho se observa en los resultados obtenidos en los diagramas XRD, donde los picos correspondientes a las especies MgO y $MgAl_2O_4$ (que se superponen con los picos $NiAl_2O_4$, NiO y γ - Al_2O_3), se mantienen constantes en sus posiciones. Por tanto, las especies reducibles en el catalizador son NiO y $NiAl_2O_4$.

Con objeto de caracterizar el tipo de especies de níquel reducibles se ha realizado una deconvolución de los picos de reducción tipo Gaussiana. Como se ha comentado anteriormente, el NiO, se suele clasificar en tres tipos: α , β , γ . En este caso, se observa un pequeño pico de reducción en torno a 330 °C, correspondiente a Ni_2O_3 . Sin embargo, la contribución de este óxido se puede considerar despreciable de acuerdo con los resultados de XRD obtenidos que no muestran presencia significativa de este óxido.

El pico presente a baja temperatura, 480 - 530 °C, se corresponde con NiO tipo α , especies de óxido de níquel libres con débil interacción con el soporte. El pico a temperatura media se corresponde con las especies de NiO tipo β , con una interacción con el soporte mayor que las especies tipo α . Este pico se observa a temperaturas en torno a 710 - 750 °C, y se corresponde con la fase de transición de NiO a $NiAl_2O_4$, es decir, se considera un óxido intermedio NiO - $NiAl_2O_4$, lo que aumenta la interacción del NiO- β respecto al NiO- α . Al ser una fase en transición, no se considera un compuesto muy estable. Finalmente, el pico a altas temperaturas, superiores a 800 °C, se relaciona con especies NiO tipo γ , atribuidas a la fase de aluminato de níquel altamente estable con una estructura tipo espinela ($NiAl_2O_4$).

En el caso del catalizador 10% $MgO/NiAl_2O_4$, al realizar la deconvolución de los picos de reducción, aparece un pico en torno a 930 °C (ver Figura 10). Este pico, puede estar relacionado con el NiO difundido en $MgAl_2O_4$, cuya interacción con el soporte es máxima y por tanto aumenta su temperatura de reducción (Özdemir y cols., 2010). La existencia de este pico, puede observarse también en el perfil de reducción del catalizador 7,5% $MgO/NiAl_2O_4$, donde a 920 °C, se puede apreciar la existencia de otro compuesto que no ha finalizado de reducirse. Por tanto, se supone que la interacción del NiO con los compuestos de magnesio aumenta a medida que aumenta el contenido de éste en el catalizador. Al aumentar la interacción, el óxido de níquel se vuelve más estable y son necesarias temperaturas más elevadas para la reducción.

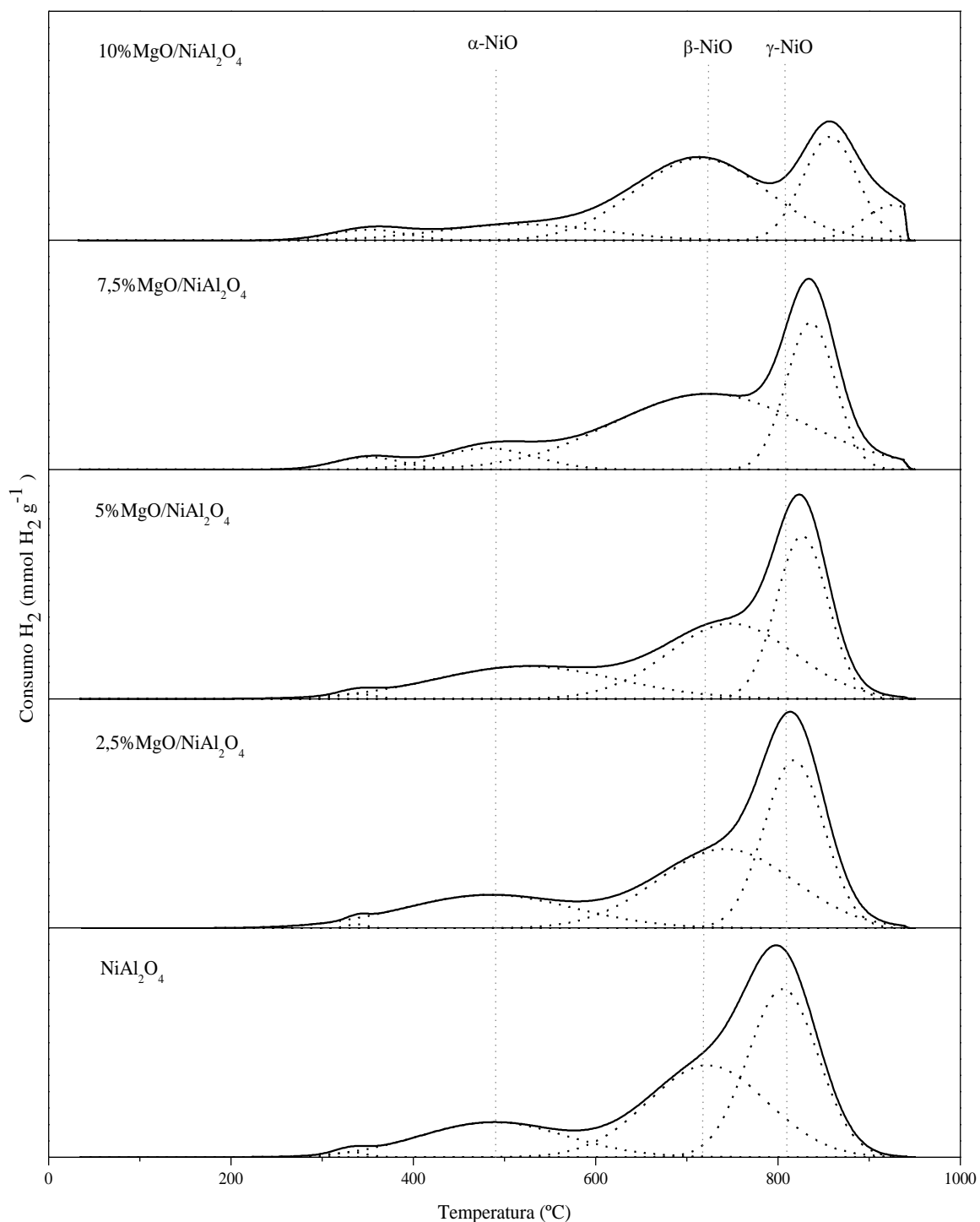


Figura 10. Perfiles de reducción de los catalizadores estudiados.

Por otro lado, a medida que aumenta el contenido en óxido de magnesio, la formación de la espinela de magnesio va aumentando. La presencia de éste compuesto, da como resultado unos picos más anchos y de menor intensidad (Özdemir y cols., 2014). El hecho de que el área bajo la curva sea menor, supone un menor consumo de hidrógeno en base a la masa total, debido a que el porcentaje total de níquel en el catalizador disminuye y aumenta el porcentaje de MgAl₂O₄. Este hecho, puede observarse en la Figura 10.

Al analizar cómo afecta la adición de magnesio al soporte, puede observarse tanto para el NiO tipo α , como para el NiO tipo β , un aumento de la temperatura de reducción, hasta alcanzar un máximo en el catalizador 5% MgO/NiAl₂O₄, a partir del cual, la temperatura de reducción vuelve a disminuir. Esto indica, que para los NiO tipo α y β , la interacción con el soporte será máxima para el catalizador 5% MgO/NiAl₂O₄ y a su vez aumentará la estabilidad.

La espinela de níquel (NiAl₂O₄), en todos los casos, se reduce por completo a una temperatura superior a 800 °C. Éste valor aumenta, a medida que aumenta el contenido en MgO. Las curvas se desplazan hacia la derecha, siendo la temperatura de reducción necesaria mayor. Por tanto, al aumentar MgO, va disminuyendo la capacidad de reducción del níquel, debido a la mayor interacción de éste con el promotor.

La Tabla 6 muestra como un aumento en el contenido de MgO, aumenta la cantidad de níquel presente en NiAl₂O₄ hasta llegar a un máximo en 7,5% MgO/NiAl₂O₄. A partir de entonces, vuelve a disminuir. En el caso del NiO, sucede lo contrario, un aumento en el contenido en MgO, disminuye el contenido en níquel hasta llegar a un mínimo en 7,5% MgO/NiAl₂O₄, a partir del cual, vuelve a aumentar. La cantidad de níquel en forma de espinela es muy superior a la cantidad de níquel en forma de óxido. En este caso, la fase de transición NiO tipo β , se atribuye a la espinela de níquel para determinar la cantidad de las fases presentes en cada caso. El hecho de que en el catalizador con mayor contenido en MgO vuelva a disminuir la proporción NiO/NiAl₂O₄, puede ser debido al exceso de MgO, que taponan los poros y por consiguiente los compuestos presentes en él quedan inaccesibles.

Tabla 6. Contenido relativo de NiO y NiAl₂O₄ en los catalizadores estudiados.

Catalizadores	α -NiO		β -NiO		γ -NiO (NiAl ₂ O ₄)		% Ni		Relación NiO/NiAl ₂ O ₄
	%	T (°C)	%	T (°C)	%	T (°C)	NiO	NiAl ₂ O ₄	
NiAl ₂ O ₄	19	488	39	723	42	806	19	81	0,2
2,5% MgO/NiAl ₂ O ₄	22	481	40	742	38	817	22	78	0,3
5% MgO/NiAl ₂ O ₄	25	525	40	748	35	825	25	75	0,3
7,5% MgO/NiAl ₂ O ₄	12	481	59	723	29	836	12	88	0,1
10% MgO/NiAl ₂ O ₄	16	507	49	716	36	857-925	16	84	0,2

Al comparar el valor teórico y experimental del H₂ consumido en la Tabla 7, pueden obtenerse dos conclusiones significativas. Por un lado, cuando el valor experimental es igual o ligeramente superior a al teórico, supone la reducción de todo el níquel presente en el catalizador. Por otro lado, si el valor de H₂ consumido experimental es menor al teórico, parte del níquel presente en el catalizador no se ha reducido.

Teóricamente, en aquellos catalizadores con magnesio, el consumo de hidrogeno, va disminuyendo a medida que aumenta el contenido en MgO, es decir, a medida que aumenta el contenido en MgO, aumenta la interacción entre Ni-Mg y las temperaturas del ensayo no son suficientes para reducir la totalidad del níquel presente en la muestra.

Tabla 7. Consumo teórico y experimental de hidrógeno en TPR.

Catalizadores	Consumo H ₂ (mmol H ₂ g ⁻¹)	
	Teórico	Experimental
NiAl ₂ O ₄	5,5	5,9
2,5% MgO/NiAl ₂ O ₄	5,4	5,6
5% MgO/NiAl ₂ O ₄	5,3	5,1
7,5% MgO/NiAl ₂ O ₄	5,2	5,2
10% MgO/NiAl ₂ O ₄	5,1	4,7

4.1.4. Propiedades ácidas

Las propiedades ácidas de los catalizadores se han determinado mediante desorción de amoníaco a temperatura programada (TPD-NH₃), haciendo uso de amoníaco como molécula sonda. Es ésta, una de las técnicas más utilizadas para la determinación del carácter ácido de los catalizadores sólidos, los cuales no pueden ser utilizados una vez analizados por esta técnica, por lo que se considera un proceso destructivo. El amoníaco desorbido por encima de 100 °C se encuentra quimisorbido, y por tanto se utiliza para determinar las propiedades ácidas de los catalizadores (Currufello y cols., 1999).

En la Figura 11, se muestran las deconvoluciones de los resultados obtenidos en TPD-NH₃, para los diferentes catalizadores estudiados. Se presenta una banda de reducción simultánea para todos ellos. La forma, posición e intensidad de los picos permite determinar el número y la fuerza de los centros ácidos presentes en los diferentes catalizadores.

El área de los picos, es proporcional al número de centros ácidos. Así, cuanto mayor es el área, mayor es el número de centros ácidos presentes en el catalizador. Por otro lado, la temperatura a la que aparecen los picos de desorción del amoníaco, proporciona información sobre la fuerza ácida de los centros. Cuanto mayor es la fuerza ácida de dichos centros, éstos son capaces de retener la molécula de amoníaco más fuertemente con lo que la temperatura necesaria para la desorción será superior. De este modo, midiendo la cantidad de base desorbida y la posición de los picos de desorción se obtiene información sobre el número total de centros ácidos y su fuerza respectivamente.

La deconvolución de los picos de desorción de los catalizadores estudiados, se ha realizado mediante curvas Gaussianas. En el caso del soporte NiAl₂O₄, aparece un primer pico de desorción en torno a 208 °C, característico de la acidez débil, y un segundo pico de desorción en torno a 333 °C, atribuible a la acidez media fuerte. En la Figura 11, se observa mayor acidez media-fuerte, que se presenta como mayor área bajo la curva, lo que nos indica la presencia de un mayor número de centros ácidos medio-fuertes.

Al añadir óxido de magnesio al soporte, disminuye la cantidad de NH₃ consumido, es decir, menor es el área y menor es el número de centros ácidos presentes por gramo de catalizador. Como ya se ha mencionado anteriormente a lo largo del informe, la alúmina formada de la reducción de la espinela de níquel, es la causa principal de la acidez de los diferentes catalizadores estudiados. Al añadir óxido de magnesio, éste se deposita sobre los centros de alúmina taponándolos, y por tanto reduciendo su acidez.

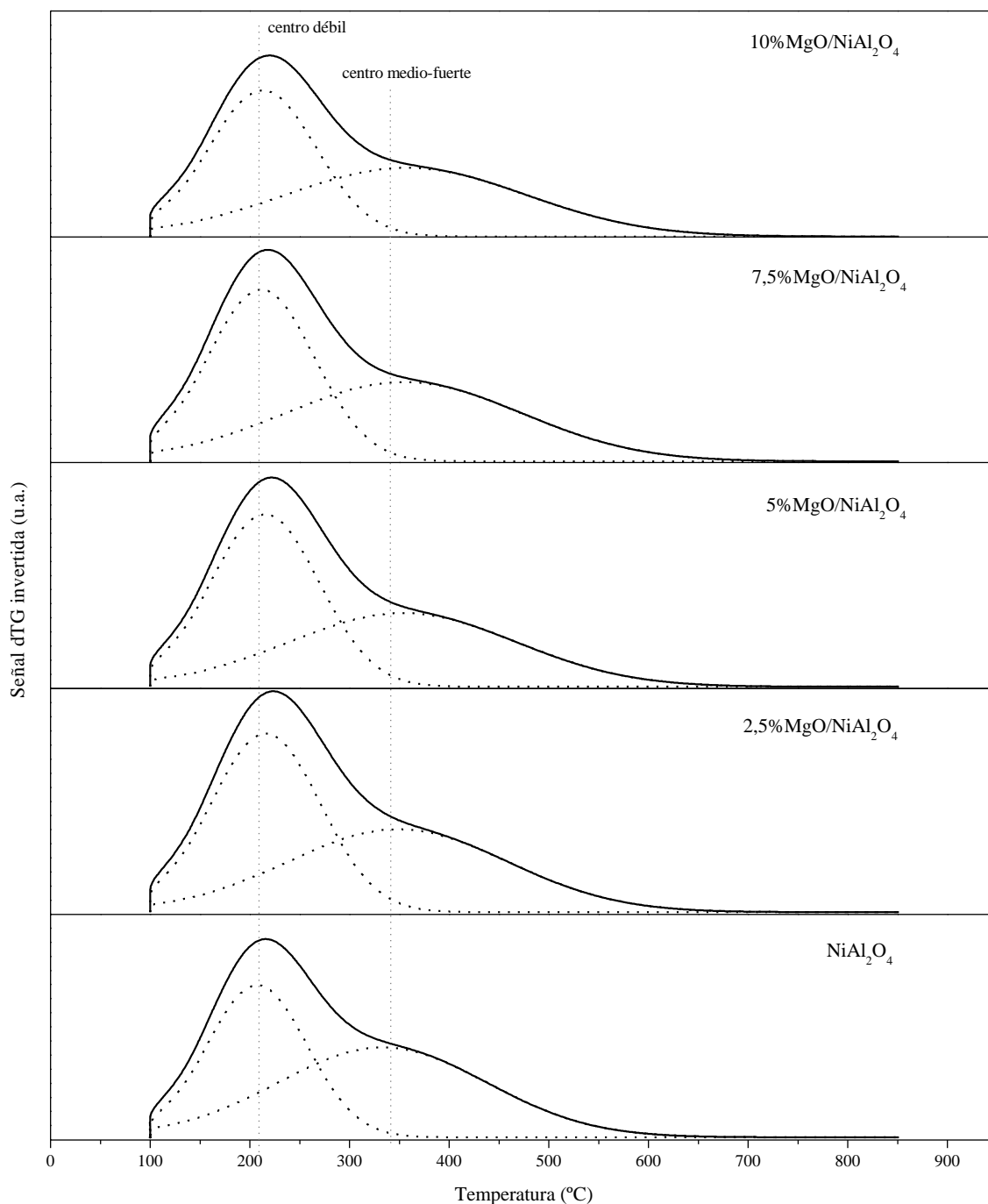


Figura 11. Perfiles de acidez de los catalizadores estudiados.

Al analizar la influencia de la cantidad de óxido de magnesio añadida para reducir la acidez del catalizador, tal y como se muestra en la Tabla 8, se comprueba la existencia de un máximo en el catalizador 7,5% $\text{MgO}/\text{NiAl}_2\text{O}_4$ ($339 \text{ mmol NH}_3 \text{ g}_{\text{cat}}^{-1}$), lo que indica que la cantidad de centros ácidos en dicho catalizador es superior al resto. Un aumento en el contenido de MgO , no es suficiente para reducir la acidez más incluso que en aquellos catalizadores con un menor contenido en óxido de magnesio. A su vez, la adición del óxido, disminuye la cantidad de centros fuertes, aunque estos aumentan a medida que aumenta el contenido en MgO .

El hecho de que se presenten un menor número de centros ácidos al añadir el óxido de magnesio, no significa que estos sean menos ácidos. Al analizar las temperaturas de desorción, se comprueba que la adición de óxido de magnesio aumenta la fuerza ácida de los centros tanto débiles como medio-fuertes. La causa de estos valores puede ser que la fortaleza de los centros no afectados por el óxido de magnesio sea elevada, en comparación con el conjunto de centros obtenidos inicialmente. Claramente, el número de centros ácidos débiles neutralizados es mayor al número de centros ácidos medio-fuertes neutralizados.

Tabla 8. Acidez presentada por los distintos catalizadores, temperatura de aparición de los centros ácidos y proporción de éstos.

Catalizadores Calcinados	Acidez total (mmol NH ₃ g _{cat} ⁻¹)	Temperatura centros débiles (°C)	Temperatura centros medio- fuerte (°C)	Centros fuertes (%)
NiAl ₂ O ₄	366	208	333	55,6
2,5% MgO/NiAl ₂ O ₄	330	216	349	48,5
5% MgO/NiAl ₂ O ₄	322	215	353	47,5
7,5% MgO/NiAl ₂ O ₄	339	211	355	50,9
10% MgO/NiAl ₂ O ₄	296	213	357	51,5

Un aumento en el contenido de MgO, disminuye la temperatura de desorción de los centros ácidos débiles hasta llegar a un mínimo en 7,5% MgO/NiAl₂O₄ a partir del cual, vuelve a aumentar, aunque aproximadamente se mantiene constante y en torno a 214 °C. Por otro lado, al aumentar el contenido en MgO, aumenta la temperatura de desorción de los centros ácidos medio-fuertes, es decir, el pico de la acidez media-fuerte, se desplaza hacia la derecha, aumentando la temperatura de desorción, debido al aumento de fortaleza de los centros restantes en los diferentes catalizadores.

En conclusión, interesa que el catalizador sea ácido, ya que una mayor acidez, nos indica una mayor cantidad de alúmina y por tanto una mayor cantidad de níquel metálico obtenido de la reducción de la espinela de níquel. Es necesario buscar un óptimo que cumpla con ambas características. El catalizador 5% MgO/NiAl₂O₄, puede ser una buena opción, dado que presenta una acidez total de 322 mmol NH₃ g_{cat}⁻¹, medianamente alta, y unas temperaturas de aparición de centros ácidos altas (centro débil 215 °C y centro medio-fuerte 353 °C), lo que indica una gran fuerza ácida débil y media-fuerte.

4.2. COMPORTAMIENTO DE LOS CATALIZADORES

4.2.1. Actividad y estabilidad de los catalizadores

En el siguiente apartado se realiza un análisis de la actividad y estabilidad de los catalizadores estudiados, a partir de la conversión de metano obtenida y los rendimientos de los productos de reacción principales obtenidos, hidrógeno, monóxido de carbono y dióxido de carbono. El estudio se ha realizado mediante la oxidación parcial de metano a 700 °C durante un periodo de reacción de 20 horas. También se hablará sobre la relación H₂/CO obtenida en cada caso. Además se hará uso de los datos de equilibrio a 700 °C, para realizar comparaciones.

Otro aspecto igualmente importante es la selectividad del catalizador durante la reacción de oxidación. Este estudio cobra especial relevancia cuando se trata de maximizar la producción de hidrógeno, ya que los catalizadores deben ser selectivos hacia los productos de oxidación parcial CO y H₂, evitando o minimizando la formación de los compuestos no deseados como CO₂ y H₂O.

Antes de dar comienzo al proceso de oxidación parcial, el catalizador es activado mediante reacción “*in situ*”, a una temperatura de unos 850 °C. Se ha realizado una subida de temperatura de 10 °C min⁻¹, de temperatura ambiente a la temperatura deseada (850 °C). Para la reducción, se ha empleado una corriente de 5% H₂/N₂ con un caudal total de 200 mL min⁻¹. El tiempo de reducción es de 2 horas. Como puede observarse en los perfiles de reducción, Figura 10, a 850 °C, se ha reducido casi la totalidad del níquel (Ni²⁺). Esto se corrobora con los resultados obtenidos en XRD, Figura 9, donde aparecen los picos correspondientes a níquel metálico (Ni⁰) en los catalizadores reducidos, y la consecuente desaparición de los picos correspondientes a las especies Ni²⁺, es decir, NiAl₂O₄ y NiO.

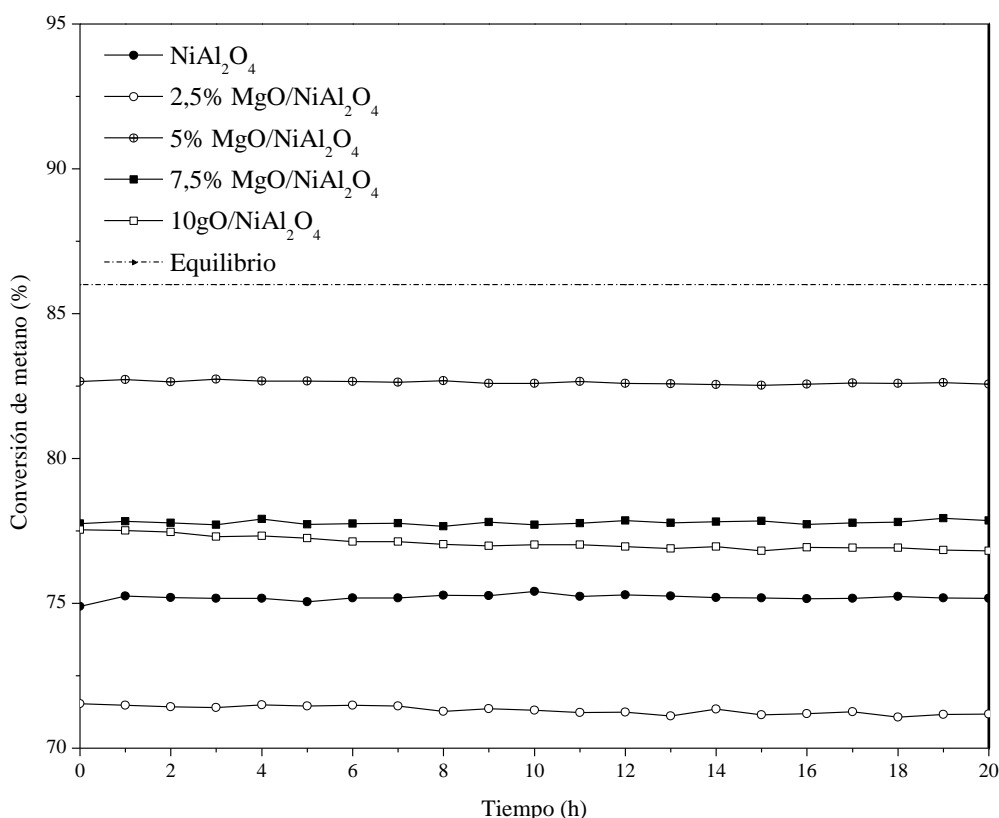


Figura 12. Resultados de conversión de metano para oxidación parcial (POX), de los catalizadores estudiados.

En la Figura 12, se muestra la conversión del metano de los diferentes catalizadores sintetizados, la espínela de níquel pura, y aquellos catalizadores de espínela dopados con diferentes cantidades de óxido de magnesio.

El catalizador con mayor conversión de metano es el 5% MgO/NiAl₂O₄, donde la conversión se mantiene en torno a un 83%. En el resto de catalizadores, la conversión es menor. Un aumento en la cantidad de óxido de magnesio interacciona con el soporte NiAl₂O₄, de forma muy pronunciada, reduciendo la actividad de éste. En el caso de 7,5% MgO/NiAl₂O₄, la

conversión de metano se reduce a un 78%. Este hecho, se hace más pronunciado, a medida que aumenta el contenido en MgO. Para el caso del 10% MgO/NiAl₂O₄, la conversión de metano se reduce a 77%. A su vez, el taponamiento de los centros activos por óxido de magnesio, aumenta esta evidencia. Por otro lado, a cantidades menores de óxido de magnesio, la cantidad no es suficiente para neutralizar la acidez del catalizador, por tanto, la conversión de metano se ve afectada. En el caso del soporte como tal, NiAl₂O₄, la conversión se reduce a un 75%. Finalmente en el caso del 2,5% MgO/NiAl₂O₄, la conversión de metano es 71%, inferior incluso a la del soporte en ausencia de promotor. Esto puede ser debido a la pequeña cantidad de MgO soportada, que no es suficiente para hacer frente a la acidez del catalizador, pero tapona o recubre diferentes centros metálicos, lo que se refleja en un descenso de actividad del catalizador, además de presentar una menor superficie específica (64 m² g⁻¹ del catalizador 2,5% MgO/NiAl₂O₄ reducido frente a los 67 m² g⁻¹ del soporte reducido).

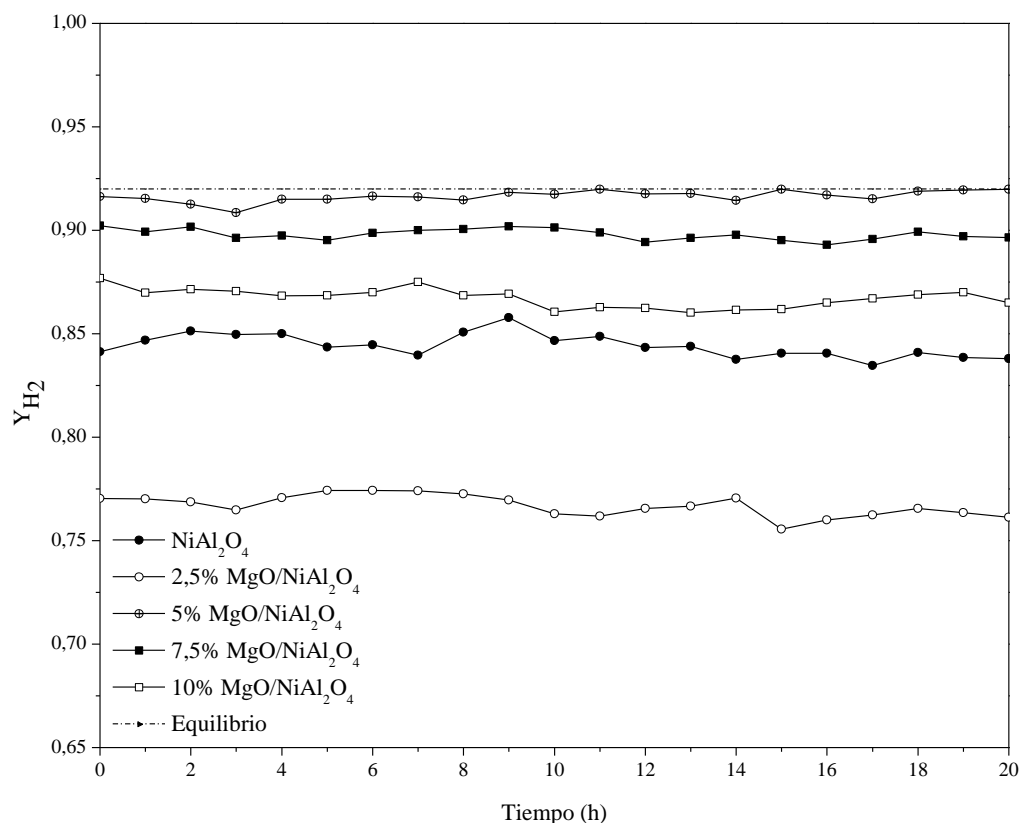


Figura 13. Resultados de rendimiento de hidrógeno obtenido en oxidación parcial del metano, para los diferentes catalizadores estudiados.

A lo largo de las 20 horas de estudio, los catalizadores, mantienen una actividad constante. Para observar la desactivación de los catalizadores, hubiera sido necesario, emplear mayores tiempos de reacción. La marcada estabilidad de los catalizadores puede relacionarse con el reducido tamaño de cristalito metálico de Ni⁰ (en torno a 8 nm) y la gran dispersión de éste, que se alcanza tras la etapa de activación de los catalizadores, su reducción.

Los resultados obtenidos en la Figura 13, se concluyen de la misma forma que los obtenidos en la Figura 12. El catalizador óptimo para obtener un máximo rendimiento hacia hidrógeno es el 5% MgO/NiAl₂O₄, con un rendimiento muy próximo al dictado por la termodinámica (0,92). A medida que aumenta el contenido en óxido de magnesio, el rendimiento disminuye.

En el caso del 7,5% MgO/NiAl₂O₄ se encuentra en torno a 0,90, y en el 10% MgO/NiAl₂O₄ en torno a 0,87. Si disminuye la cantidad de promotor respecto al óptimo, el rendimiento, desciende todavía de forma más pronunciada. Para 2,5% MgO/NiAl₂O₄ el rendimiento se encuentra en torno a 0,76, y finalmente, para la espinela de níquel, NiAl₂O₄, el rendimiento hacia el hidrógeno es de 0,84. Este aumento respecto al 2,5% MgO/NiAl₂O₄, es debido al recubrimiento por parte del promotor del níquel metálico.

Tabla 9. Resultados de conversión de CH₄, rendimientos de H₂, CO y CO₂, y relación H₂/CO, de los catalizadores estudiados y equilibrio tras 20 horas de reacción a 700 °C.

Catalizadores	X(CH ₄), %	Y(H ₂)	Y(CO)	Y(CO ₂)	H ₂ /CO
Equilibrio	86	0,92	0,81	0,06	2,3
NiAl ₂ O ₄	75	0,84	0,65	0,10	2,8
2,5% MgO/NiAl ₂ O ₄	71	0,76	0,62	0,09	2,7
5% MgO/NiAl ₂ O ₄	83	0,92	0,75	0,08	2,8
7,5% MgO/NiAl ₂ O ₄	78	0,90	0,68	0,10	2,9
10% MgO/NiAl ₂ O ₄	77	0,87	0,68	0,09	2,8

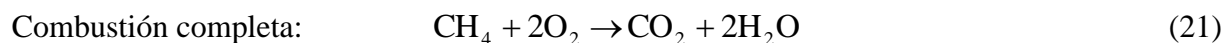
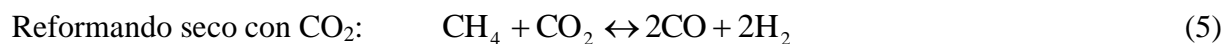
Los niveles de conversión obtenidos, siempre se encuentran por debajo de las predicciones termodinámicas de equilibrio, lo que permite realizar una adecuada comparación de los catalizadores estudiados, ya que los datos no están afectados por un posible sobredimensionamiento de la cantidad de catalizador empleada.

Analizando los resultados de la Tabla 9, se observa que el catalizador que maximiza la conversión y rendimientos hacia hidrógeno (producto deseado) y monóxido de carbono es el 5% MgO/NiAl₂O₄, que a su vez minimiza la producción de dióxido de carbono. Éste hecho es consecuente con los resultados obtenidos en las diferentes técnicas de caracterización.

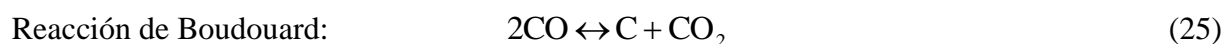
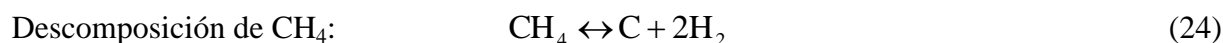
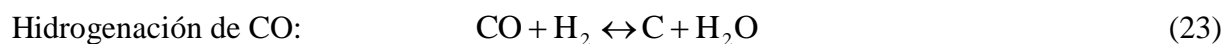
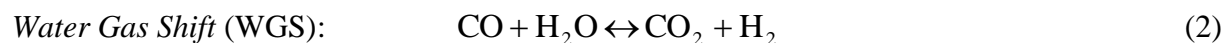
Respecto a la relación H₂/CO, se mantiene aproximadamente constante para los diferentes catalizadores estudiados y es superior a 2,7 (en el equilibrio H₂/CO = 2,3). Para conseguir el valor marcado por la estequiometría H₂/CO = 2 sería necesario aumentar la temperatura, ya que así las condiciones ideales son más cercanas y la tendencia a la producción de subproductos disminuye.

Como ya se ha comentado en el fundamento teórico del proyecto, la oxidación parcial (POX), es una de las formas de reformado menos selectiva para la obtención del hidrógeno (para SR, H₂/CO = 3, para ATR, H₂/CO = 2,5, mientras que para POX, H₂/CO = 2), pero a su vez, es la única reacción exotérmica de los diferentes reformados, por lo que no requiere aportes energéticos. Esto hace que los equipos y sistemas necesarios para llevar a cabo la reacción no sean tan complejos y por tanto disminuya el coste de la instalación. Respecto a la cantidad de hidrógeno obtenida, únicamente disminuye en una unidad respecto al reformado con vapor (SR) y en media respecto al reformado autotérmico (ATR). Realizando un análisis general, puede que el reformado POX, sea una mejor alternativa económicamente.

Como es lógico, al igual que en el resto de reformados, en la oxidación parcial, se intenta aumentar la selectividad hacia la reacción principal, y disminuir la selectividad hacia las reacciones secundarias. Debido a la introducción de oxígeno en la alimentación, se producen reacciones secundarias como son (York y cols., 2003):



Evidentemente en esta atmosfera de carácter multicomponente pueden tener lugar numerosas reacciones secundarias más, siendo las más importantes (Spivey y cols., 2011):



En general, el mejor catalizador debe presentar una elevada actividad, debe ser selectivo hacia los productos de mayor interés, hidrógeno y monóxido de carbono, y producir la mínima cantidad posible de productos de combustión completa, dióxido de carbono y agua. Por tanto, el orden de selección respecto a los parámetros indicados, sería el siguiente: 5% MgO/NiAl₂O₄ > 7,5% MgO/NiAl₂O₄ > 10% MgO/NiAl₂O₄ > NiAl₂O₄ > 2,5% MgO/NiAl₂O₄.

4.2.2. Caracterización de los catalizadores usados

Como se ha comprobado en el apartado anterior, la estabilidad de los catalizadores a lo largo del proceso de reacción es adecuada. No obstante tras un periodo de reacción, las propiedades texturales y estructurales de los catalizadores, suelen modificarse.

Si se aumentará el tiempo de reacción, podría ocurrir un descenso de actividad con el tiempo, debido a la desactivación de los catalizadores. Es por ello, por lo que se hace un estudio de los catalizadores una vez usados. Éstos se han caracterizado mediante termogravimetría dinámica, fisorción de N₂ y difracción de rayos X.

Una de las principales causas de desactivación catalítica en procesos de reformado es la deposición de coque en la superficie del catalizador como consecuencia de la reacción de descomposición de metano (Ecuación (24)) o de la reacción de Boudouard (Ecuación (25)), que están termodinámicamente favorecidas a temperaturas inferiores a 900 °C (Song y cols., 2009; Shasmi y cols., 2005).

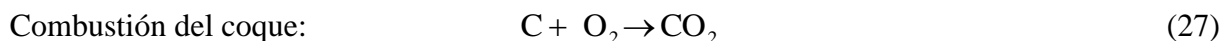
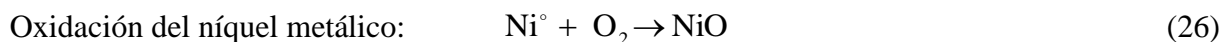
Por otra parte, la sinterización del níquel metálico, también es considerada una causa de desactivación en este tipo de procesos. Como se comprobará más adelante, este hecho es el principal causante del aumento de tamaño de cristal de níquel tras reacción a altas temperaturas (López-Fonseca y cols., 2012).

A la hora de estudiar la deposición de carbón (coque) sobre la superficie del catalizador, pueden analizarse dos situaciones. Por un lado, el coque puede depositarse sobre el níquel metálico, envolviendo la partícula de níquel y restándole actividad al catalizador. A este tipo de coque se le conoce como coque tipo encapsulador. Por otro lado, el coque puede tener tendencia a depositarse entre la partícula de níquel y el soporte alúmina. A medida que

transcurre la reacción, el coque se va depositando, elevando la partícula de níquel sin afectar a la actividad del catalizador. En este caso se conoce como coque tipo filamentos, puesto que se deposita en forma de filamentos. Si la cantidad de coque es elevada y no existe suficiente espacio para la formación de los filamentos, el coque se deposita sobre los cristales metálicos, reduciendo la actividad del catalizador y actuando como coque tipo encapsulador.

En este caso, observando los resultados de actividad del apartado anterior, no se observa decremento de la actividad del catalizador. Podría ser razonable esperar que el coque tipo filamentos aparezca en mayor proporción depositado en la muestra (López-Fonseca y cols., 2012).

Para la determinación de la cantidad de coque depositada en los diferentes catalizadores, se han sometido éstos a un ensayo termogravimétrico (TGA). De tal forma, se han obtenido curvas TGA de los diferentes catalizadores, las cuales, pueden dividirse en tres regiones. En la primera etapa, se somete la muestra a una etapa de secado desde temperatura ambiente a 150 °C. A continuación, se procede a la oxidación del níquel metálico, donde se obtiene una pequeña ganancia de peso. Finalmente, en la tercera etapa el catalizador presenta una pérdida de peso correspondiente al proceso de combustión del coque.



La Figura 14 muestra los resultados del análisis termogravimétrico. A temperaturas inferiores a 180 °C no se observa variación de la masa del catalizador. A continuación, en torno a 180 - 350 °C, se aprecia un incremento de masa atribuida a la oxidación del níquel metálico (Ecuación (26)). El catalizador con mayor cantidad de níquel metálico no encapsulado o recubierto tanto por coque como por óxido de magnesio, es NiAl₂O₄ que presenta el pico más alto de oxidación del metal. Analizando los picos de los catalizadores con cierto contenido en MgO, se comprueba que a medida que aumenta el contenido en promotor, la cantidad de níquel metálico oxidado para formación de NiO disminuye, ya que una mayor cantidad de MgO, puede aislar más fácilmente una mayor cantidad de cristales de níquel y por tanto la oxidación es más complicada. Esta afirmación puede corroborarse con la Figura 14, donde el máximo alcanzado a medida que va aumentando el contenido en óxido de magnesio, es menor.

A partir de 350 °C, comienza la combustión de coque depositado a dióxido de carbono (Ecuación (27)). Para determinar la cantidad de coque, se analiza el porcentaje de masa perdida en la combustión, Tabla 10. En la Figura 14, la pérdida de masa atribuida a la combustión de coque se representa mediante el descenso de la curva hasta alcanzar una línea recta, representativa de la finalización de la combustión. A mayor cantidad de coque, la curva y la temperatura alcanzadas para la combustión aumentan. En el caso de 2,5%MgO/NiAl₂O₄, la combustión de coque finaliza a unos 625 °C. Para 5%MgO/NiAl₂O₄ la temperatura alcanzada es 620 °C, es decir, a medida que aumenta el contenido en óxido de magnesio, la temperatura y cantidad de coque van disminuyendo hasta alcanzar un mínimo en 7,5%MgO/NiAl₂O₄ a unos 360 °C. En este caso, la presencia de coque es prácticamente nula. A partir de 7,5%MgO/NiAl₂O₄, la temperatura de combustión vuelve a aumentar a 610 °C para 10%MgO/NiAl₂O₄. En el caso del soporte sin promotor, la cantidad de coque es menor en general que para el resto de catalizadores, ya que la conversión de metano también es

inferior. Estos resultados pueden corroborarse con los porcentajes de coque obtenidos en la Tabla 10.

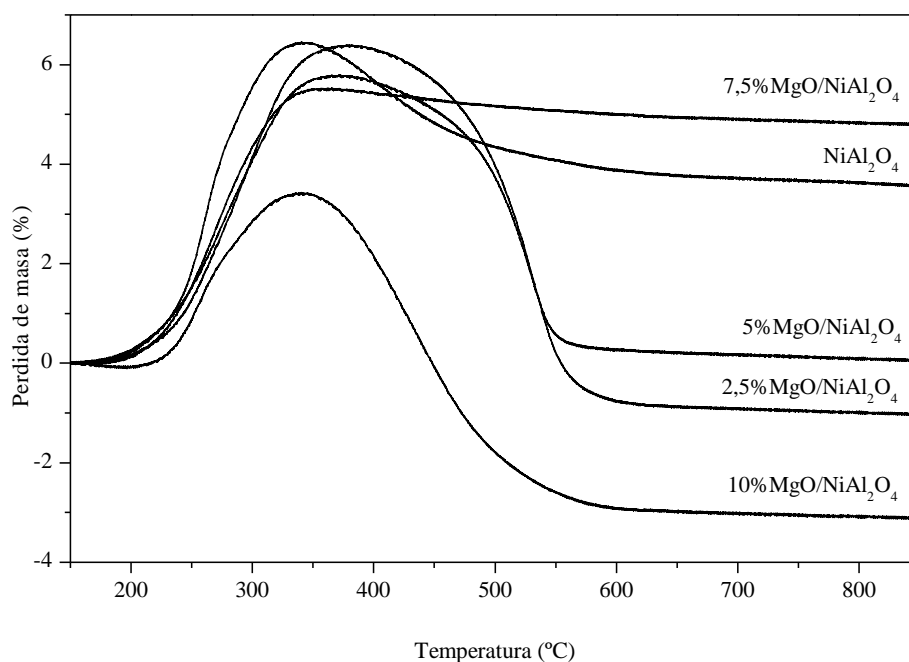


Figura 14. Perfiles TGA de los catalizadores estudiados tras reacción.

Tabla 10. Resultados de propiedades texturales, tamaño de cristal de níquel y contenido de coque depositado en los catalizadores tras ser usados.

Catalizador	S_{BET} , ($m^2 g^{-1}$)	V_p ($mL g^{-1}$)	D_p (Å)	Ni^0 (nm) ($Ni^0(200)$)	Coque (%)
$NiAl_2O_4$	66	0,29	134	8	2,8
2,5% $MgO/NiAl_2O_4$	61	0,28	151	12	7,3
5% $MgO/NiAl_2O_4$	55	0,26	166	11	5,7
7,5% $MgO/NiAl_2O_4$	47	0,25	158	10	0,7
10% $MgO/NiAl_2O_4$	52	0,22	151	8	6,5

La adición de MgO, aumenta la deposición de coque generalmente debido al aumento de actividad del catalizador y por tanto la cantidad de los productos deseados H_2 y CO. El monóxido de carbono, es junto al metano la causa principal de la producción de coque.

Respecto a los catalizadores con diferente contenido en MgO, se observa un mínimo en 7,5% $MgO/NiAl_2O_4$. Esto puede ser debido a las buenas propiedades del catalizador obtenidas y a su gran actividad en la reacción de oxidación parcial. A su vez, los resultados obtenidos, indican que la cantidad de coque es independiente de la actividad del catalizador, ya que el catalizador con mejores resultados de actividad es 5% $MgO/NiAl_2O_4$, lo que confirma la presencia mayoritaria de coque tipo filamentoso.

Debe añadirse, que para tiempos largos de reacción el catalizador óptimo será el 7,5% $MgO/NiAl_2O_4$, ya que casi no presenta coque (0,7%) y por tanto no se desactivará tan fácilmente. Éstos resultados pueden corroborarse con los obtenidos en XRD.

Analizando la Figura 15, se comprueba la presencia de coque en el pico de difracción correspondiente al carbono, $2\theta=26,6^\circ$. Puede observarse la disminución de la intensidad del pico a medida que aumenta el contenido en óxido de magnesio, hasta llegar a 7,5% $\text{MgO}/\text{NiAl}_2\text{O}_4$, donde el pico es despreciable. En el caso de 10% $\text{MgO}/\text{NiAl}_2\text{O}_4$ se observa un pico de pequeña intensidad correspondiente a dicho compuesto. Estos resultados son coherentes con lo observado en el análisis termogravimétrico.

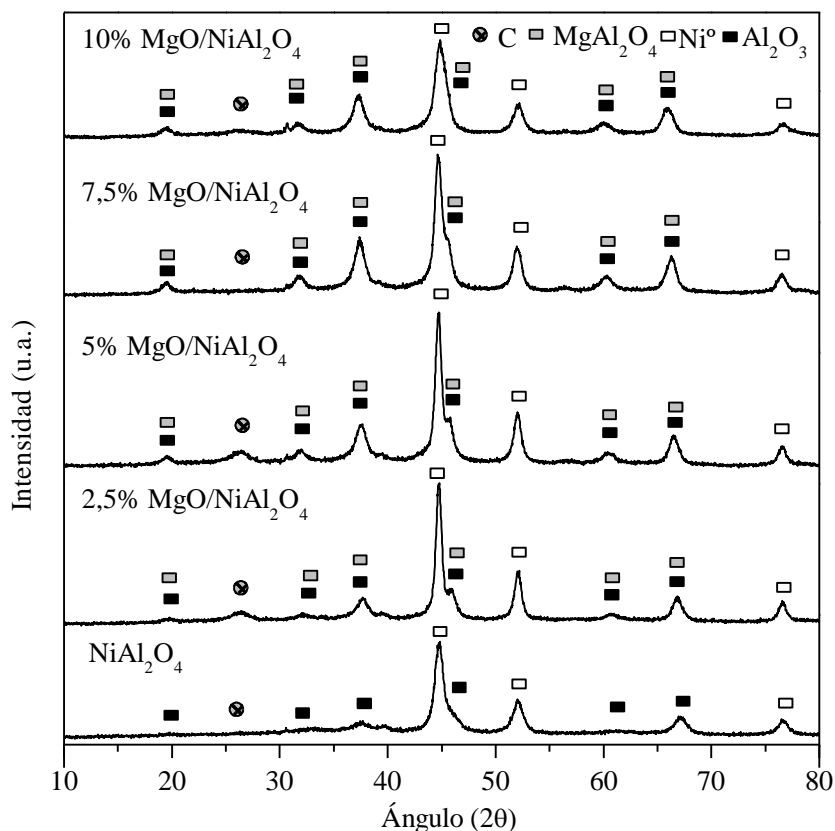


Figura 15. Difractogramas de catalizadores utilizados tras reacción POX.

Finalmente, se realiza un estudio de las propiedades texturales de los catalizadores tras reacción, para así poder compararlos con las características que presentaban antes de reacción.

En la Tabla 10, se comprueba la disminución del área superficial de todos los catalizadores estudiados tras reacción. Éste hecho se relaciona a la deposición de coque sobre la superficie del catalizador, disminuyendo el área superficial, o incluso por el cierre de los poros debido a las altas temperaturas de reacción empleadas. Dado que el volumen de poro y el área superficial son proporcionales, los resultados de volumen de poro de los catalizadores empleados en reacción son inferiores a los obtenidos en la Tabla 3, los catalizadores frescos. A medida que aumenta el contenido en óxido de magnesio, se reduce el tamaño de poro y por consiguiente el área superficial.

El diámetro promedio de poro de los catalizadores tras reacción, aumenta con la adición de óxido de magnesio sobre el catalizador. A su vez, los valores obtenidos son en general mayores respecto a los catalizadores frescos. Esto puede ser debido al fenómeno de sinterización o al cierre de los poros de menor tamaño en reacción.

Para la determinación del tamaño de cristal de níquel tras reacción, se ha empleado una vez más el pico correspondiente a Ni° (200), ya que el pico de mayor intensidad, Ni° (111), se encuentra influenciado por la presencia de los picos de γ -Al₂O₃ y MgAl₂O₄. Comparando los resultados de la Tabla 10 (catalizadores usados) con los de la Tabla 5 (catalizadores frescos reducidos), se observa un aumento en el tamaño de cristal de los catalizadores dopados con MgO, debido al fenómeno de sinterización de los cristales, es decir, la aglomeración de éstos dadas las altas temperaturas de reacción a las que están sometidos. En el caso de NiAl₂O₄, se esperaba un tamaño de cristal igual a 10,2 nm o superior, pero en este caso, el cristal disminuye su tamaño a 8 nm, lo que se relaciona con una redispersión del níquel metálico tras reacción.

Al igual que en el caso de los catalizadores frescos, al aumentar el contenido en óxido de magnesio, la interacción de éste con los cristales de níquel es mayor, reduciendo así la tendencia a aglomeración de los cristales, y por consiguiente, disminuyendo el tamaño global de éstos, lo que supone un aumento en dispersión. En general, tanto en estado reducido fresco como tras reacción, un tamaño de cristal en torno a 8 - 14 nm, se considera pequeño y supone un aumento en área superficial activa y actividad del catalizador.

5. RESUMEN Y CONCLUSIONES

5.1. RESUMEN

En la actualidad se está produciendo una transición controlada hacia una nueva forma de producción y consumo energético que sea limpia, segura y fiable. Una de las alternativas más prometedoras es el uso de hidrógeno como fuente de energía y su transformación en electricidad por medio de las pilas de combustible. Esta estrategia de conversión energética está insertada dentro de la denominada economía del hidrógeno.

El presente trabajo está enmarcado en la producción primaria de corrientes de hidrógeno que constituyan una alimentación adecuada para las pilas de combustible, a partir del reformado de hidrocarburos. Si bien, desde el punto de vista de la sostenibilidad, sería deseable utilizar como materia prima compuestos de origen renovable (derivados de la biomasa), a corto plazo parece que la obtención de H_2 empleando gas natural (metano) todavía es una vía económicamente atractiva dada la abundancia y disponibilidad de este recurso.

La oxidación parcial, como tecnología de reformado, presenta ciertas ventajas (exotermicidad de la reacción y simplicidad del proceso) sobre el reformado convencional con vapor de agua. Así, los requerimientos energéticos son menores y se evitan los costes asociados a la alimentación de vapor de agua al sistema. El área de mejora principal de este proceso radica en el diseño de catalizadores activos y estables a elevadas velocidades espaciales y temperaturas de reacción además de resistentes a la formación de coque o al menos con una susceptibilidad reducida si la deposición de coque es inevitable. Los catalizadores de níquel de coste razonable son sistemas potenciales para esta aplicación. De este modo, la optimización de su preparación debe orientarse a la obtención de materiales nanocristalinos de elevada actividad y resistentes a la desactivación (fundamentalmente por deposición de coque).

En este proyecto se propone el estudio del aluminato de níquel ($NiAl_2O_4$) como precursor catalítico para la obtención de catalizadores de níquel soportados activos en la oxidación parcial de metano. Como promotor que permitirá controlar la acidez superficial del catalizador resultante, se analiza la influencia de la incorporación por impregnación de cantidades variables de óxido de magnesio. De este modo, junto con la espinela pura preparada por co-precipitación, se aborda el estudio de los siguientes cuatro catalizadores: 2,5% $MgO/NiAl_2O_4$, 5% $MgO/NiAl_2O_4$, 7,5% $MgO/NiAl_2O_4$ y 10% $MgO/NiAl_2O_4$. Las muestras han sido activadas por calcinación a alta temperatura (850 °C) seguidas por un tratamiento de reducción a la misma temperatura.

Los catalizadores sintetizados han sido caracterizados mediante diferentes técnicas analíticas: fisisorción de N_2 a baja temperatura (propiedades texturales), fluorescencia de rayos X de dispersión por longitud de onda (WDXRF) (composición), difracción de rayos X (XRD) (propiedades estructurales), desorción de amoníaco a temperatura programada (TPD- NH_3) (propiedades ácidas) y reducción a temperatura programada con hidrógeno (TPR- H_2) (reducibilidad).

El comportamiento catalítico se ha estudiado en un reactor tubular de lecho fijo automatizado acoplado a un microcromatógrafo de gases. La reacción de oxidación parcial de metano se ha llevado a cabo a una temperatura constante de 700 °C y a presión atmosférica durante un periodo de reacción de 20 horas. La alimentación gaseosa, con una relación O/C de 1, ha

estado compuesta por 80 mL min^{-1} de CH_4 , $190,5 \text{ mL min}^{-1}$ de aire y $529,5 \text{ mL min}^{-1}$ de N_2 , es decir, un 10% de CH_4 , un 5% de O_2 y un 85% de N_2 . Estos flujos máscicos parciales han correspondido a un caudal total de alimentación de 800 mL min^{-1} , equivalente a una velocidad espacial de $38400 \text{ mL C g}^{-1} \text{ h}^{-1}$.

Por último, con objeto de conocer los posibles fenómenos de desactivación durante la reacción, los catalizadores usados en la oxidación parcial de metano han sido caracterizados mediante fisisorción de N_2 a baja temperatura, difracción de rayos X y termogravimetría acoplada a espectrometría de masas (TGA-MS).

5.2.CONCLUSIONES

Tras realizar el estudio sobre el comportamiento catalítico de los diversos catalizadores sintetizados en la oxidación parcial y determinar sus diferentes propiedades texturales y estructurales, se pueden extraer las siguientes conclusiones:

La incorporación de cantidades crecientes de MgO sobre la espinela de níquel calcinada supone una ligera pérdida de superficie específica por taponamiento parcial de los poros. Como consecuencia, el tamaño de los poros remanentes aumenta. La reducción a alta temperatura de la espinela provoca un cambio estructural, demostrado mediante difracción de rayos X, lo cual implica una disminución del área superficial. Sin embargo, este cambio tras la reducción es menos notorio en presencia del promotor.

Los estudios de difracción de rayos X de la espinela pura calcinada evidencian la presencia masiva de especies Ni^{2+} en forma de aluminato con una contribución minoritaria de NiO como impureza, que refleja una pequeña proporción del metal no incorporado en la estructura espinela. La existencia de MgO incorporado también ha quedado refrendada. Después de la activación en atmósfera reductora se observa que la espinela sufre una transformación casi completa a níquel metálico y $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, tal y como evidencia la ausencia de señales de difracción del aluminato. El óxido de magnesio no es reducible en las condiciones de activación estudiadas, pero se ha observado que una fracción de este promotor puede interactuar con la alúmina generada para dar la espinela de magnesio (MgAl_2O_4).

La presencia de MgO y/o de MgAl_2O_4 inhibe ligeramente el crecimiento de los cristalitos metálicos de níquel. El tamaño medio obtenido a partir de la espinela pura es 10 nm mientras que en los catalizadores dopados desciende hasta alrededor de 8,3 nm. En base a estas observaciones la introducción del dopante permite minimizar la sinterización metálica durante la etapa de activación por reducción.

El análisis de la reducibilidad de los catalizadores evidencia que la espinela de níquel preparada por co-precipitación es un material de elevada homogeneidad estructural con una contribución reducida de NiO (< 20%). Se comprueba, por otra parte, que el nivel térmico necesario para la reducción es exigente ($850 \text{ }^\circ\text{C}$). La deposición de MgO conlleva un aumento de la temperatura necesaria para la reducción del catalizador resultante, que resulta más evidente para contenidos del 7,5 y 10% MgO. Durante la etapa de reducción se corrobora para estos catalizadores la formación en pequeñas proporciones de la espinela de MgAl_2O_4 , no reducible en las condiciones estudiadas.

La adición de MgO es eficaz para disminuir la acidez superficial de la espinela de NiAl_2O_4 . Este descenso es más pronunciado para contenidos elevados del dopante. Aunque menos

evidente, es perceptible un aumento de la fortaleza ácida de los centros ácidos remanentes con temperaturas de desorción de amoníaco ligeramente crecientes.

La actividad catalítica de la espinela de NiAl_2O_4 pura (sin dopar) en la oxidación parcial de metano es elevada con una conversión del 75%. Por lo tanto, constituye un precursor de interés para la obtención catalizadores $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$ con tamaños de cristalito metálico relativamente reducidos (10 nm). Se ha comprobado que el comportamiento puede mejorarse significativamente con la adición de MgO como dopante con una concentración superior al 5%, pudiéndose alcanzar conversiones del 83%, muy próximas a la conversión de equilibrio (86%) en las condiciones de reacción estudiadas. De este modo, el orden de actividad de los catalizadores sintetizados en las condiciones de operación estudiadas es: $5\% \text{MgO}/\text{NiAl}_2\text{O}_4 > 7,5\% \text{MgO}/\text{NiAl}_2\text{O}_4 > 10\% \text{MgO}/\text{NiAl}_2\text{O}_4 > \text{NiAl}_2\text{O}_4 > 2,5\% \text{MgO}/\text{NiAl}_2\text{O}_4$. En base a estos resultados el contenido óptimo de MgO está en torno al 5% en peso con un rendimiento a H_2 muy próximo al dictado por la termodinámica (0,92).

Aunque el área superficial de los catalizadores dopados disminuye ligeramente con respecto a la espinela pura de partida y la reducibilidad está desfavorecida, el menor tamaño de cristal del níquel y el descenso de la acidez superficial provocados por el MgO incorporado parecen ser los responsables de la mejora de la actividad de la espinela modificada. Por otra parte, esta adición del dopante no provoca cambios en la estabilidad del catalizador, manteniéndose un nivel de actividad constante durante un periodo de operación relativamente prolongado (20 horas). Los catalizadores usados presentan una cantidad apreciable de coque (5-7%) pero que no parece afectar al comportamiento del catalizador. Las relaciones H_2/CO obtenidas no están influenciadas por la presencia o ausencia de MgO , ya que todas ellas son similares independientemente del catalizador analizado. En conclusión, los catalizadores $\text{Mg}/\text{NiAl}_2\text{O}_4$ son atractivos para mejorar el comportamiento catalítico en la oxidación parcial de metano con respecto a la espinela pura.

6. NOMENCLATURA

[hkl]	Índices de Miller
A_m	Área de la sección transversal del adsorbato
b	Parámetro de ensuciamiento en función de la velocidad de alimentación
B	Anchura experimental del pico
Cc	Concentración de carbono en la superficie
C	Constante asociada a las entalpías de adsorción y desorción del adsorbato
d_{hkl}	Espacio interplanar
D_p	Diámetro de poro
$F(\text{CH}_{4,0})$	Caudal molar de metano entrada
$F(\text{CH}_{4,f})$	Caudal molar de metano salida
$F(\text{CO}_f)$	Caudal molar de monóxido de carbono salida
$F(\text{CO}_{2,f})$	Caudal molar de dióxido de carbono salida
$F(\text{H}_{2,f})$	Caudal molar de hidrógeno salida
H	Entalpía
k_d	Constante cinética de la reacción
N_A	Número de Avogadro
P	Presión de equilibrio
P_0	Presión de saturación del adsorbato a la temperatura de operación
r_p	Radio medio de poro
R	Constante universal de los gases ideales
S_{BET}	Superficie específica de BET
S_g	Área superficial del catalizador
S_m	Superficie activa del catalizador
S_{m0}	Superficie activa del catalizador inicial
t	Tiempo
T	Temperatura

t^n	Tiempo de operación
V	Volumen
V_a	Volumen de adsorbato requerido para formar la monocapa
V_m	Volumen monocapa
V_{mol}	Volumen molar del gas
V_p	Volumen del poro
$Y(CO)$	Rendimiento hacia monóxido de carbono
$Y(CO_2)$	Rendimiento hacia dióxido de carbono
$Y(H_2)$	Rendimiento hacia hidrógeno
$X(CH_4)$	Conversión de metano

6.1. LETRAS GRIEGAS

Å	Angstrom
σ_{sup}	Tensión superficial del adsorbato
Δ	Diferencia
α, β, γ	Especies reducibles de NiO
β	Anchura de pico a la altura media
φ	Ángulo de contacto entre la fase condensada y las paredes del poro
λ	Longitud de onda
θ	Posición angular
π	Número Pi

6.2. ABREVIATURAS Y ACRÓNIMOS

ATR	Reformado autotérmico (<i>Autothermal Reforming</i>)
BET	Brunauer, Emmett y Teller
BJH	Barrer, Joyner y Halenda
CG	Gasificación de carbón (<i>Coal Gasification</i>)
CG-HTE	Gasificación del carbón combinada con electrólisis de alta temperatura (<i>Coal Gasification combined with High Temperature Electrolysis</i>)

DCG	Craqueo térmico de gas natural (<i>Thermal Cracking of natural Gas</i>)
DMC	Descomposición catalítica de metano (<i>Catalytic decomposition of methane</i>)
FWHM	Anchura de pico a mitad de altura (<i>Full Width at Half Maximum</i>)
HTE	Electrólisis de vapor de alta temperatura (<i>High Temperature Electrolysis</i>)
IUPAC	Unión internacional de química pura y aplicada (<i>International Union of Pure and Applied Chemistry</i>)
JCPDS	Comité mixto de estándares de difracción de rayos (<i>Joint Comitte on Power Diffraction Standards</i>)
PEMFC	Pila de combustible de membrana de intercambio de protones (<i>Proton Exchange Membrane Fuel Cell</i>)
PID	Controlador Proporcional, integral y derivado
POX	Oxidación parcial (<i>Partial Oxidation</i>)
SOFC	Pila de combustible óxido sólido (<i>Solid Óxide Fuel Cell</i>)
SR	Reformado con vapor de agua (<i>Steam Reforming</i>)
TGA-MS	Análisis termogravimétrico acoplado a un espectrómetro de masas (<i>Thermogravimetric Analysis-Mass Spectrometry</i>)
TPD	Desorción a temperatura programada (<i>Temperature Programmed Desorption</i>)
TPR	Reducción a temperatura programada (<i>Temperature Programmed Reduction</i>)
u.a.	Unidades Arbitrarias
WDXRF	Fluorescencia de Rayos X de dispersión por longitud de onda (<i>Wavelength Dispersive X-ray Fluorescence</i>)
WETO	World Energy Technology Outlook
WGS	Reacción de desplazamiento de agua (<i>Water Gas Shift</i>)
XRD	Difracción de Rayos X (<i>X-Ray Diffraction</i>)
XRF	Fluorescencia de Rayos X (<i>X-Ray Fluorescence</i>)

7. BIBLIOGRAFÍA

Bhatia, S., Beltramini, J., & Do, D.D., 1990. Temperature programmed analysis and its applications in catalytic systems. *Catalysis Today*, 7, 309-438.

Boukha, Z., Jiménez-González, C., de Rivas, B., González-Velasco, J.R., Gutiérrez-Ortiz, J.I., López-Fonseca, R., 2014. Synthesis, characterization and performance evaluation of spinel-derived Ni/Al₂O₃ catalysts for various methane reforming reactions. *Applied Catalysis B, Environmental*, 158-159, 190-201.

Brunauer, S., Emmett, P.H., & Teller, E., 1938. The adsorption of gases in multimolecular layers. *Journal of the American Chemical Society*, 60, 309-319.

Carrette, L., Friendlich, K.A., & Stimming, U., 2001. Fundamentals and applications. *Fuel Cells*, 1, 5-39.

Currufello, M.G., Ferino, I., Solinas, V., Primavera, A., Troverelly, A., Auroux, A., & Picciau, C., 1999. Acid-Base properties and catalytic activity of nanophase ceria-zirconia catalysts for 4-methylpentan-2-ol deshydration. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 1, 3369-3375.

Faraldos, M., & Goberna, C., 2003. Técnicas de análisis de caracterización de materiales. Consejo superior de investigaciones catalíticas.

Gazellot, P., 1984. X-ray techniques in catalysis. *Catalysis, Science and Technology*. Berlín: Anderson, J.R. y Boudart, M., Springer-Verlag.

Gorte, R.J., 1996. Temperature-Programmed desorption for the characterization of oxide catalysts. *Catalysis Today*, 28, 405-414.

Holladay, J.D., Hu, W., King, D.L., & Wang, Y., 2009. An overview of hydrogen production technologies. *Catalysis Today*, 139, 244-260.

Jiménez-González, C., Boukha, Z., de Rivas, B., Delgado, J.J., Cauqui, M.A., González-Velasco, J.R., Gutiérrez-Ortiz, J.I., López-Fonseca, R., 2013. Structural characterization of Ni/alumina reforming catalysts activated at high temperatures. *Applied Catalysis A, General*, 466, 9-20.

Kim, H.W., Kang, K.M., Kwak, H.Y., & Kim, J.H., 2011. Preparation of supported Ni catalysts on various metal oxides with core/shell structures and their tests for the steam reforming of methane. *Chemical Engineering Journal*, 168, 775-783.

Kim, P., Kim, Y., Kim, H., Song, I.K., & Yi, J., 2004. Synthesis and characterization of mesoporous alumina with nickel incorporated for use in the partial oxidation of methane into synthesis gas. *Applied Catalysis A, General* 272, 157-166.

Koo, K.I., Roh, H.S., Seo, Y.T., Seo, D.J., Yoon, W.L., & Park, S.B., 2008. A highly effective and stable nano-sized Ni/MgO-Al₂O₃ catalyst for gas to liquids (GLT) process. *International Journal of Hydrogen Energy*, 33, 2036-2043.

- Li, G., Hu, L., & Hill, J.M., 2006. Comparison of reducibility and stability of alumina-supported Ni catalysts prepared by impregnation and co-precipitation. *Applied Catalysis A: General*, 301, 16-24.
- López-Fonseca, R., Jiménez-González, C., de Rivas, B., Gutiérrez-Ortiz, J.I., 2012. Partial oxidation of methane to syngas on bulk NiAl₂O₄ catalyst. Comparison with alumina supported nickel, platinum and rhodium catalysts. *Applied Catalysis A, General*, 437-438, 53-62.
- Navarro, R., Peña, M., & Fierro, J., 2007. Hydrogen production reactions from carbon feedstocks: fossil fuels and biomass. *Chemical Reviews*, 107, 3952-3991.
- Özdemir, H., Öksüzömer, M.A.F., Gürkaynak, M.A., 2010. Preparation and characterization of Ni based catalysts for the catalytic partial oxidation of methane: Effect of support basicity on H₂/CO ratio and carbon deposition. *International Journal of Hydrogen Energy*, 35, 12147-12160.
- Özdemir, H., Öksüzömer, M.A.F., Gürkaynak, M.A., 2014. Effect of the calcination temperature on Ni/MgAl₂O₄ catalyst structure and catalytic properties for partial oxidation of methane. *Fuel*, 116, 63-70.
- Pantu, P., & Gavalas, G., 2002. Methane partial oxidation on Pt/CeO₂ and Pt/Al₂O₃ catalysts. *Applied Catalysis A: General*, 223, 253-260.
- Shamsi, A., Baltrus, J.P., & Spivey, J.J., 2005. Characterization of coke on Pt/alumina catalyst during reforming of liquid hydrocarbons. *Applied Catalysis A, General*, 293, 145-152.
- Shan, W., Luo, M., Ying, P., Shen, W., & Li, C., 2003. Reduction property and catalytic activity of Ce_{1-x}Ni_xO₂ mixed oxide catalysts for CH₄ oxidation. *Applied Catalysis A, General*, 246, 1-9.
- Song, Y., Liu, H., Liu, S., & He, D., 2009. Partial oxidation of methane to syngas over Ni/Al₂O₃ catalysts prepared by modified sol-gel method. *Energy & Fuel*, 23, 1925-1930.
- Spivey, J.J., Shekhawat, D., & Berry, D.A., 2011. *Fuel Cells: Technologies for Fuel Processing*. Elsevier, Oxford.
- York, A., Xiao, T., & Green, M., 2003. Brief overview of the partial oxidation of methane to synthesis gas. *Topic in Catalysis*, 22, 345-358.
- Zhang, J., Xu, H., Jin, X., Ge, Q., & Li, W., 2005. Characterizations and activities of the nano-sized Ni/Al₂O₃ and Ni/La-Al₂O₃ catalysts for NH₃ decomposition. *Applied Catalysis A, General*, 290, 87-96.
- Zhao, A., Ying, W., Zhang, H., Ma, H., & Fang, D., 2012. Ni-Al₂O₃ catalysts prepared by solution combustion method for syngas methanation. *Catalysis Communications*, 17, 34-38.
- Zou, X., Wang, X., Li, L., Shen, K., Lu, X., & Ding, W., 2010. Development of highly effective supported nickel catalysts for pre-reforming of liquefied petroleum gas under low steam to carbon molar ratios. *International Journal of Hydrogen Energy*, 35, 12191-12200.