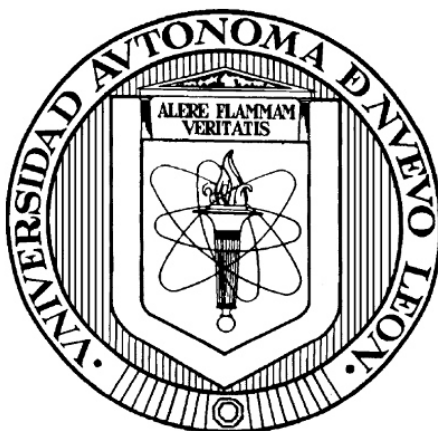


**UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN**  
**FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS**



**Actividad y desactivación de *Ni* en *HMS* para el reformado de metano con *CO*<sub>2</sub>**

**POR**

**I.Q. VÍCTOR GERARDO DE LA CRUZ FLORES**

**COMO REQUISITO PARCIAL PARA OBTENER EL GRADO DE MAESTRÍA EN CIENCIAS CON ORIENTACIÓN EN PROCESOS SUSTENTABLES**

**NOVIEMBRE, 2015**

## AGRADECIMIENTOS

Deseo expresar mi agradecimiento al Dr. Ángel Martínez Hernández, bajo cuya dirección se ha realizado este trabajo, por sus observaciones y paciencia.

A mi Familia por el apoyo y confianza que siempre me han dado.

A mis compañeros de generación por el rol de comidas y el tiempo compartido.

Al CONACYT por apoyar económicamente el proyecto y mis estudios.

# Tabla de contenido

| Capítulo  | Página |
|---|--------|
| 1. INTRODUCCIÓN .....   | 1      |
| 1.1 Importancia del estudio del reformado de metano con dióxido de carbono. ....  | 1      |
| 1.2 Antecedentes del reformado de metano con dióxido de carbono. ....   | 3      |
| 1.3 Catalizadores utilizados para el reformado en seco de metano. ....  | 4      |
| 1.4 Antecedentes del uso del níquel como catalizador. ....  | 5      |
| 1.5 Factores que determinan la actividad catalítica del níquel. ....  | 6      |
| 2. OBJETIVOS.....   | 11     |
| 2.1 Objetivo general.....   | 11     |
| 2.2 Objetivos particulares. ....  | 11     |
| 3. MATERIALES Y MÉTODOS.....  | 12     |
| 3.1 Síntesis del soporte y catalizadores .....  | 12     |
| 3.1.2.1 Método de impregnación por humedad incipiente.....  | 13     |
| 3.1.2.2 Método de síntesis directa modificada. ....   | 14     |
| 3.2 Actividad catalítica. ....  | 14     |
| 3.3 Caracterización.....  | 15     |
| 4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN .....   | 18     |
| 4.1 Contenido de níquel en los catalizadores. ....  | 18     |
| 4.2 Reacción de reformado de metano con dióxido de carbono. ....  | 19     |
| 4.2.1 Análisis termodinámico de la reacción de reformado en seco de metano. ....  | 19     |
| 4.2.2 Actividad y selectividad catalítica de los catalizadores obtenidos por el método de impregnación por humedad incipiente. .... | 21     |
| 4.2.3 Actividad y selectividad catalítica de los catalizadores obtenidos por síntesis directa modificada. ....                      | 25     |
| 4.3 Caracterización.....  | 29     |
| 4.3.1 Difracción de rayos-X .....   | 29     |
| 4.3.2 Espectroscopia infrarroja con transformada de Fourier.....  | 33     |
| 4.3.3 Espectroscopia UV-Vis. ....   | 35     |
| 4.3.4 Reducción a temperatura programada con H <sub>2</sub> . ....  | 37     |
| 4.3.5 Fisisorción de N <sub>2</sub> .....   | 42     |

|   |    |
|---|----|
| 4.4 Desactivación .....   | 46 |
| 4.4.1 Pruebas de reacción en Régimen cinético. ....             | 46 |
| 4.4.2 Tasa de recambio y eficiencia catalítica.....             | 48 |
| 4.4.3 Ajuste de las curvas de desactivación al modelo DMRA..... | 53 |
| 5. CONCLUSIONES.....  | 62 |
| 6. REFERENCIAS .....  | 64 |

## LISTA DE TABLAS

| Tabla   | Página |
|---|--------|
| 1. Reacciones generales para la producción de gas de síntesis [1]. .....        | 2      |
| 2. Contenido de níquel en los catalizadores estimado por absorción atómica..... | 19     |
| 3. Tamaño de cristalito. ....   | 31     |
| 4. Reducibilidad de los distintos catalizadores. ....                           | 39     |
| 5. Especiación de Ni en los catalizadores.....                                  | 42     |
| 6. Parámetros estructurales de los catalizadores. ....                          | 45     |

## LISTA DE FIGURAS

| Figura  | Página |
|---|--------|
| 1. Conversión de metano para diferentes catalizadores a 750 °C; mezcla de reacción CH <sub>4</sub> :CO <sub>2</sub> :He (10:10:80); tasa de flujo total: 100 ml/min; tiempo de reacción: 5 min..... | 5      |
| 2. Equilibrio termodinámico para el RSM.....  | 20     |
| 3. Conversión de metano con catalizadores iX. ....  | 22     |
| 4. Rendimiento de CO con catalizadores iX. ....   | 24     |
| 5. Conversión de metano con catalizadores mX. ....  | 27     |
| 6. Rendimiento de CO con catalizadores mX.....  | 28     |
| 7. Difracción de rayos-X de catalizadores impregnados. NiO, JCPDS No. 04-0835.....  | 30     |
| 8. Difracción de rayos-X de catalizadores sintetizados directamente. Silicatos de Ni, JCPDS No. 49-1859; NiO, JCPDS No. 04-0835.....  | 32     |
| 9. Espectrograma de FTIR de catalizadores mX. ....  | 33     |
| 10. Espectro UV-Vis por reflectancia difusa de catalizadores iX. ....   | 36     |
| 11. Espectro UV-Vis por reflectancia difusa de catalizadores mX.....  | 37     |
| 12. Perfil de reducción de los catalizadores iX. ....   | 38     |
| 13. Perfil de reducción de los catalizadores mX. ....   | 40     |
| 14. Isotermas de adsorción-desorción. ....  | 44     |
| 14. Prueba de la influencia de W/F sobre la conversión a un mismo tiempo de contacto para el catalizador m10, VE= 46000 h <sup>-1</sup> , T=700°C. ....   | 48     |
| 16. TOF en función del porcentaje en peso de Ni en los catalizadores mX. 700 °C y VE=46000 h <sup>-1</sup> .....  | 50     |
| 17. Mecanismo simplificado para la reacción de reformado en seco de metano (adaptado de [39]). ....   | 51     |
| 18. Eficiencia catalítica de los catalizadores mX. ....   | 53     |

|   |    |
|---|----|
| 19. Pérdida de actividad vs. tiempo para los catalizadores mX. ....   | 55 |
| 20. Desactivación por ensuciamiento con coque a causa de la descomposición de CH <sub>4</sub> (der.) y reacción de Boudouard (izq.). .... | 57 |
| 21. A) Interacciones C-C y B) desactivación por encapsulamiento. ....   | 60 |

## **CAPÍTULO 1**

### **1. INTRODUCCIÓN**

#### **1.1 Importancia del estudio del reformado de metano con dióxido de carbono.**

En la actualidad la emisión de gases de efecto invernadero proveniente del quemado de combustibles derivados del petróleo ha causado serios daños a los ecosistemas. Por esto último, el uso de algunos de los gases de efecto invernadero, tales como el dióxido de carbono y metano ha cobrado importancia en los últimos años.

El reformado catalítico de metano con dióxido de carbono, también llamado reformado en seco de metano (RSM), es una forma de utilizar estos gases de efecto invernadero para producir gas de síntesis ( $\text{CO}$  y  $\text{H}_2$ ), el cual puede ser utilizado de varias maneras, entre ellas se encuentran la producción de metanol y la obtención de combustibles líquidos por medio de la reacción de síntesis de Fischer-Tropsch (SFT). Sin embargo, a pesar de los beneficios económicos y ambientales que puede aportar la RSM, actualmente no existe una aplicación industrial de este proceso. Lo anterior es debido principalmente a que durante la reacción de producción de gas



de síntesis ocurren también en forma paralela reacciones secundarias que conducen a la formación de carbón, el cual se deposita en el catalizador provocando su desactivación, además de que bloquea el flujo de gas en el interior del reactor, lo cual disminuye el rendimiento de la reacción.

Existen distintos procesos de producción de gas de síntesis. En la Tabla 1 se muestran las reacciones principales y secundarias involucradas en estos. Como puede observarse en la Tabla 1, al comparar las reacciones principales para la producción de gas de síntesis, el reformado de metano con  $\text{CO}_2$  (reacción 1) resulta una opción ecológicamente más prometedora que el reformado con vapor de agua (reacción 2), ya que no utiliza un recurso vital como el agua y se produce gas de síntesis con una relación  $\text{H}_2/\text{CO}$  cercana a la unidad, lo cual es muy conveniente para las reacciones de síntesis de metanol y Fischer-Tropsch.

**Tabla 1. Reacciones generales para la producción de gas de síntesis [1].**

| <b>Reacciones principales</b>          |   |
|--|---|
| 1. Reformado en seco de metano         | $\text{CH}_{4(g)} + \text{CO}_{2(g)} \rightarrow 2\text{H}_{2(g)} + 2\text{CO}_{(g)}$           |
| 2. Reformado de vapor                  | $\text{CH}_{4(g)} + \text{H}_2\text{O}_{(g)} \rightarrow 3\text{H}_{2(g)} + \text{CO}_{(g)}$    |
| <b>Reacciones secundarias</b>          |   |
| 3. Reacción de desplazamiento agua-gas | $\text{H}_2\text{O}_{(g)} + \text{CO}_{(g)} \leftrightarrow \text{H}_{2(g)} + \text{CO}_{2(g)}$ |
| 4. Reacción de Boudouard               | $2\text{CO}_{(g)} \rightarrow \text{C}_{(s)} + \text{CO}_{2(g)}$                                |
| 5. Descomposición de metano            | $\text{CH}_{4(g)} \rightarrow \text{C}_{(s)} + 2\text{H}_{2(g)}$                                |

## **1.2 Antecedentes del reformado de metano con dióxido de carbono.**

En la década de 1920, los investigadores alemanes Franz Fischer y Hans Tropsch desarrollaron el proceso de SFT, el cual consiste en la reacción de CO y H<sub>2</sub> para producir hidrocarburos. Junto con el desarrollo del proceso de SFT se propuso un proceso para la obtención de gas de síntesis a partir de metano y dióxido de carbón (RSM) [1]. Sin embargo, desde entonces la deposición de carbón ocasionada por las reacciones secundarias en este proceso ha dificultado su aplicación industrial. Debido a esta situación, en la actualidad el desarrollo y aplicación de tecnologías de producción de gas de síntesis se enfoca en el reformado con vapor de agua; que también se ve afectado por la formación de carbón, aunque en este caso el efecto no es tan severo pues solo se tiene un reactante como fuente de carbón [2].

El reformado con vapor de agua es el proceso más utilizado para la producción del gas de síntesis, sin embargo presenta el inconveniente de utilizar agua como reactivo, el cual es un recurso vital para los seres vivos y es cada vez más escaso debido al alto consumo humano y contaminación de origen antropogénico. Por lo tanto, es deseable desarrollar un proceso que utilice como reactantes gases de efecto invernadero, como lo hace el proceso de RSM, que resulta en una buena alternativa para mitigar los efectos de emisiones contaminantes y lograr el ahorro de recursos vitales para las diversas formas de vida del planeta. El RSM cuenta con reacciones secundarias, la reacción de desplazamiento agua-gas (Tabla 1, reacción 3), la formación de carbón como producto de la reacción de Boudouard y la

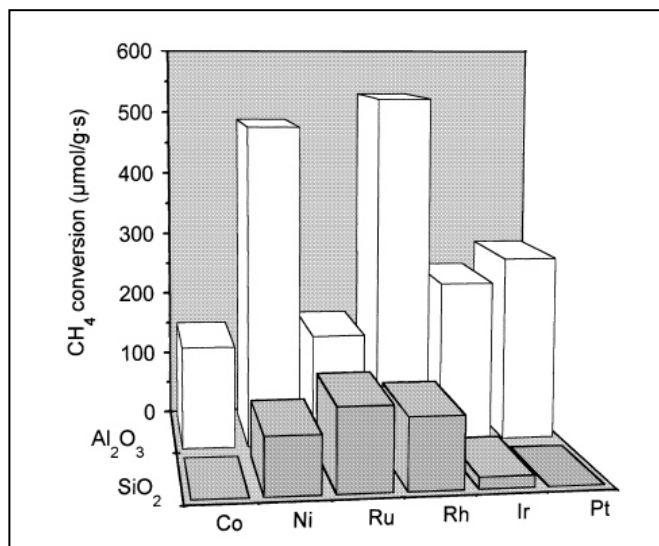
descomposición de metano (Tabla 1, reacciones 4 y 5). Debido a la presencia de estas reacciones de formación de carbón, es necesario desarrollar un catalizador que posea alta actividad y selectividad para la reacción de RSM, inhibiendo en lo posible las reacciones secundarias.

### **1.3 Catalizadores utilizados para el reformado en seco de metano.**

El estudio de catalizadores para el RSM se ha enfocado en el desarrollo de un catalizador que tenga alta actividad, estabilidad térmica, resistencia tanto a la formación de carbón como a la deposición de especies químicas inactivas, y resistencia a la oxidación del metal activo y sinterización de éste.

Distintas publicaciones [1]–[3] reportan que los metales de transición del grupo VIII presentan actividad para la reacción de RSM en su estado elemental. Ferreira et al. [3] realizaron un estudio comparativo de la actividad catalítica de varios de estos metales soportados en óxido de aluminio y óxido de silicio. Ellos reportaron la conversión de metano alcanzada para cobalto, níquel, rutenio, rodio, iridio y platino, a una temperatura de 750 °C (Figura 1). De estos metales el níquel (Ni), rodio (Rh) y rutenio (Ru) mostraron tener alta actividad para la reacción de RSM y en el caso de Rh y Ru estos tuvieron mayor resistencia a la formación de carbón [4, 5] . Sin embargo, desde un punto de vista económico, el uso de catalizadores a base de Rh o Ru no es viable debido a su alto costo y baja disponibilidad. Por esto, el desarrollo de catalizadores para la reacción de RSM se

ha enfocado en la utilización de Ni, del cual se tiene mayor disponibilidad y menor costo en comparación con Rh y Ru.



**Figura 1. Conversión de metano para diferentes catalizadores a 750 °C; mezcla de reacción CH<sub>4</sub>:CO<sub>2</sub>:He (10:10:80); tasa de flujo total: 100 ml/min; tiempo de reacción: 5 min. Tomada de [3].**

#### 1.4 Antecedentes del uso del níquel como catalizador.

El uso de níquel como catalizador se remonta a principios del siglo XX, cuando Paul Sabatier descubrió en 1897 que utilizar cantidades traza de níquel facilitó la introducción de hidrógeno a moléculas gaseosas de hidrocarburos, esta reacción ahora se conoce como el proceso Sabatier [6]. Por este trabajo se le reconoció con el premio Nobel de química en 1912, además de llamar la atención de la comunidad científica al mostrar el potencial uso del níquel como catalizador. Como resultado de esto, hoy en día el níquel es uno de los metales que más ha sido

estudiado y utilizado industrialmente como catalizador en diversos procesos químicos.

### **1.5 Factores que determinan la actividad catalítica del níquel.**

En el caso del Ni, se ha reportado que la actividad del catalizador es proporcional a la concentración de sitios Ni<sup>0</sup>, la cual a su vez, depende del grado de reducción del óxido de níquel alcanzado durante la etapa de activación, previo a la reacción catalítica, y de la dispersión del metal sobre el soporte.

Los soportes más utilizados en la actualidad para el RSM son óxidos inorgánicos porosos (e.g. SiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>). La estructura porosa del soporte afecta la actividad y selectividad del catalizador. Por ejemplo, la gamma-alúmina (γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) presenta alta porosidad (~0.214 cm<sup>3</sup>/g) y área superficial (~120 m<sup>2</sup>/g) que favorece una buena dispersión de Ni sobre el soporte, incrementando la actividad del catalizador [7]. Sin embargo, este soporte presenta sitios catalíticos con actividad hacia la descomposición de metano y monóxido de carbono, favoreciendo de esta forma la formación de carbón. Este óxido de aluminio también es capaz de interaccionar fuertemente con el Ni formando especies inactivas como los aluminatos de níquel (NiAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>). Por otro lado, la sílice (SiO<sub>2</sub>) presenta la ventaja de poseer menos actividad hacia la descomposición del metano, pero forma estructuras que dificultan una buena dispersión del Ni sobre la superficie, ocasionando la formación de sitios metálicos grandes (cúmulos de Ni) que favorecen la formación de carbón [8].

Chen et al. [9] reportaron un estudio sobre la síntesis y caracterización de Ni soportado sobre sílice mesoporoso hexagonal (HMS). En este estudio observaron ciertas características de interés acerca de este soporte, como un volumen de poro superior a la de  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  ( $\sim 0.73 \text{ cm}^3/\text{g}$ ), además de elevada área superficial ( $800\text{-}1000 \text{ m}^2/\text{g}$ ). Por otra parte, este soporte presenta una estructura porosa regular con una distribución estrecha de diámetros de poro, lo que permite una buena distribución de Ni sobre la superficie y evita la formación de sitios activos grandes (cúmulos de Ni) [8], [9]. Estas características hacen del HMS un soporte atractivo para utilizar en el proceso de RSM.

Por otro lado, el método para incorporar el Ni al soporte tiene una gran influencia en la actividad catalítica de éste [10]. Uno de los métodos más simples y por lo tanto el más utilizado para la incorporación de metales a un soporte es el método de impregnación por humedad incipiente. Este método consiste en preparar una solución acuosa con una sal de Ni ( $\text{Ni}^{2+}$  y un anión “volátil” como nitrato, acetato o carbonato) y agregar ésta al soporte lentamente hasta llenar solamente el volumen vacío (poros) de este último. El agua y anión son posteriormente removidos en la etapa de secado y calcinación, lo cual conduce a la oxidación de los iones de Ni presentes ( $\text{NiO}$ ) en la superficie del soporte [11]. Una de las desventajas de este método de preparación es que al preparar catalizadores con alta carga del metal activo (depende del metal pero por lo general  $<10\%$ ) se obtienen cúmulos grandes del metal activo. Esto afecta negativamente el desempeño catalítico ya que solo la capa exterior de estos cúmulos está disponible para llevar a cabo la reacción, además de que fomenta la desactivación por

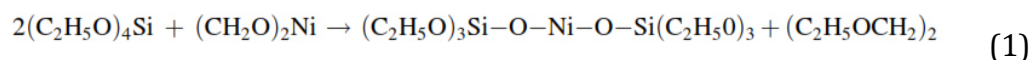
formación de coque en reacciones donde participan hidrocarburos, como es el caso del RSM.

Otro método de incorporación de Ni que se ha utilizado recientemente es la síntesis directa de los catalizadores, donde la sal de Ni se agrega durante la síntesis del soporte [9]. Este método tiene la ventaja de que el tamaño de los cristales de Ni que se forman no se incrementa tan drásticamente al aumentar el contenido de metal por arriba del 10% en peso, además de que se obtiene una buena dispersión del metal sobre el soporte. La síntesis directa también tiene desventajas, la más importante es que los iones de Ni pueden interferir con el proceso de síntesis del soporte lo cual lleva a la producción de un catalizador con baja estabilidad térmica y mecánica [9], [12].

En un estudio comparativo del método de impregnación y síntesis directa realizado por Jixiang Chen et al. en 2009 [9] se encontró que por síntesis directa se podían sintetizar catalizadores hasta 7% en peso de Ni en HMS, cantidades mayores de 7% ocasionaban que el soporte fuese térmicamente inestable. La incompatibilidad de las reacciones de precipitación de Ni y de la síntesis del soporte es otro factor que limita la aplicación de este método, ya que el Ni precipita en forma de  $\text{Ni}(\text{OH})_2$  a valores de pH mayores de 6.7 (el Ni permanece en solución a menor pH)[13], haciendo este método compatible solo con soportes que se sintetizan en condiciones en donde el pH es mayor a 7. Sin embargo, incluso trabajando a condiciones de pH mayores a 7 la precipitación de los iones de Ni es

demasiado rápida, lo que resulta en la formación de cúmulos de NiO después de calcinar, y por lo tanto, poca carga metálica contenida en la estructura del soporte.

Las desventajas observadas para el método de síntesis directa pueden ser suprimidas mediante la modificación de los precursores del soporte y utilizando métodos de síntesis versátiles que permiten sintetizar soportes a distinto pH, tal como el método de síntesis Sol-Gel. Wang et al. [12], [14] lograron sintetizar catalizadores de Ni soportado en MCM-41 (soporte compuesto de SiO<sub>2</sub>) con 14.7 % en peso de Ni mediante la modificación del precursor de sílice con Ni. La modificación consistió de la reacción de nitrato de Ni con etilenglicol a 80°C para producir glicóxido de Ni cíclico, el cual después se hizo reaccionar con tetra-etil orto-silicato para producir finalmente el tri-etil ortosilicato de níquel, tal como se muestra en la siguiente reacción (ecuación 1):



Con la modificación del precursor del soporte fue posible obtener una dispersión homogénea de Ni en la estructura del soporte MCM-41 ya que la unión química de los iones de Ni con el tetraetil ortosilicato resultó en la co-precipitación y co-hidrolización de Ni y Si, incluso a altas cargas de Ni (14.7% en peso). Además de esto se encontró que a cargas metálicas superiores al 10% en peso de Ni, éste se encuentra principalmente en forma de filosilicatos de Ni. Estos filosilicatos de Ni



tienen alta estabilidad térmica y de acuerdo con un estudio realizado por Sivaiah et al. [15] los sitios activos de Ni que producen estos silicatos son más resistentes a la desactivación y formación de coque en comparación con los sitios obtenidos a partir de NiO.

## **CAPÍTULO 2**

### **2. OBJETIVOS**

#### **2.1 Objetivo general.**

Sintetizar catalizadores con distinto porcentaje en peso de Ni (5, 10 y 15%) incorporado e impregnado en HMS, así como evaluar su actividad catalítica y desactivación para la reacción de RSM.

#### **2.2 Objetivos particulares.**

- Caracterizar los catalizadores de Ni soportado sobre HMS con diferente contenido metálico.
- Determinar la influencia de la cantidad de Ni en la actividad y selectividad para la reacción de reformado en seco de metano.
- Estudiar la tasa de desactivación de los catalizadores.

## CAPÍTULO 3

### 3. MATERIALES Y MÉTODOS

#### 3.1 Síntesis del soporte y catalizadores

##### 3.1.1 Síntesis del soporte HMS

Para la síntesis del soporte HMS se utilizó el método sol-gel descrito por Zepeda et al. [16]. Brevemente, el método consistió en preparar una mezcla de tetra-etil orto-silicato (TEOS) y etanol. Después se añadió ésta mezcla a una solución agitada de hexadecilamina ( $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{15}\text{NH}_2$ ), etanol y agua destilada. La solución resultante se mantuvo en agitación durante 24 horas a temperatura ambiente. Al terminar este tiempo, se obtuvo un sólido suspendido en la solución de etanol, el cual se separó por filtración, se lavó con etanol y agua, para posteriormente ser secado a temperatura ambiente por 24 horas. Finalmente, se calcinó el sólido obtenido en presencia de aire estático a  $550^\circ\text{C}$  durante 6 horas para eliminar la plantilla orgánica y obtener el soporte HMS

### **3.1.2 Síntesis de catalizadores de Ni**

Se prepararon muestras con 5, 10 y 15% en peso de Ni. El Ni se incorporó en los catalizadores mediante dos métodos, durante la síntesis de la HMS y por impregnación incipiente usando como precursor de Ni una sal de nitrato de níquel (II) hexahidratado en ambos casos. Cada uno de los métodos en particular se describe a continuación.

#### **3.1.2.1 Método de impregnación por humedad incipiente.**

Se preparó una solución de nitrato de níquel con agua destilada ajustando la cantidad de sal de Ni dependiendo del porcentaje en peso deseado en el catalizador. Esta solución (volumen igual al volumen de poro del soporte) fue agregada por goteo a 1 gramo de soporte HMS, mezclando mecánicamente de manera tal que no quedaran grumos a fin de obtener una mezcla homogénea. Una vez que se añadió toda la solución de nitrato de níquel al soporte, se secó el sólido resultante a 40°C por 24 horas, y posteriormente se elevó la temperatura lentamente a 100°C por 4 horas. Una vez terminado el secado se calcinó la mezcla a 550°C por 4 horas para obtener finalmente el catalizador en su forma oxidada (NiO/HMS)[11]. Para estos catalizadores se utiliza en este trabajo la notación iX (X=% en peso de Ni)

### 3.1.2.2 Método de síntesis directa modificada.

Para promover una mayor dispersión del Ni en los catalizadores se utilizó el método de síntesis directa modificada descrito por Wang et al. [12], [14]. Este método consistió en mezclar 20ml de etilenglicol y nitrato de níquel en proporción al porcentaje en peso de Ni deseado en el catalizador. Esta mezcla se dejó reaccionar a 80°C por 10 horas con agitación constante. Después se agregó TEOS a la mezcla y se dejó reaccionar por 10 horas más. Al final de esta reacción se obtuvo el TEOS modificado con níquel y una fase orgánica de etilenglicol dietil-éter y etanol. Al TEOS ya modificado con níquel se le realizó el mismo procedimiento utilizado en la sección 3.1.1 para la síntesis del soporte HMS. Al calcinar el sólido resultante de este procedimiento se obtuvo finalmente el catalizador en su forma oxidada. Para estos catalizadores se utiliza la notación mX ( X = % en peso de Ni teórico).

## 3.2 Actividad catalítica.

La reacción de reformado en seco de metano (RSM) se llevó cabo en un reactor de cuarzo de lecho fijo. El estudio de actividad de los catalizadores se hizo variando la temperatura del reactor desde 400 a 900°C, en incrementos de 100 °C. La mezcla de reacción consistió de CH<sub>4</sub> y CO<sub>2</sub> alimentados de manera equimolar en balance de helio (CH<sub>4</sub>:CO<sub>2</sub>:He, 1:1:1). Antes de las pruebas catalíticas, los catalizadores se redujeron *in situ* con una mezcla consistente de 5%H<sub>2</sub> (v/v) en balance de N<sub>2</sub> a presión atmosférica a 700 °C (determinada por la caracterización por reducción a temperatura programada con hidrógeno, H<sub>2</sub>-TPR) a fin de obtener

Ni<sup>0</sup> en los catalizadores, el cual es el agente activo para la reacción de RSM. La alimentación y el efluente del reactor se analizaron en línea por cromatografía de gases (Shimadzu, GC-15A) usando un detector de conductividad térmica (TCD).

### 3.3 Caracterización.

Se utilizó la técnica de absorción atómica (220FS SpectrAA, Varian) para determinar cuantitativamente la cantidad de Ni en los sólidos catalíticos.

Se utilizó Difracción de Rayos-X para determinar las propiedades estructurales de los sólidos catalíticos, como cristalinidad y tamaño de los cristalitas de Ni. Se utilizó un equipo Siemens D-5000, operado a 40 kV, 35 mA y radiación CuK $\alpha$ . El tamaño de cristalito se calculó a partir de la ecuación de Scherrer (ecuación 2).

$$\tau = \frac{K\lambda}{\beta \cos \theta} \quad (2)$$

Donde:

- $\tau$  es el tamaño de cristalito promedio.
- K es el factor de forma.
- $\lambda$  es la longitud de onda de los rayos-X
- $\beta$  es el ensanchamiento de línea a la mitad del pico de máxima intensidad (FWHM).
- $\theta$  es el ángulo de Bragg.

Para analizar las interacciones químicas del Ni con el soporte se utilizó la técnica de espectroscopia Infrarroja con transformada de Fourier (FTIR). Para complementar estos análisis se utilizó espectroscopia UV-Vis por reflectancia difusa (Cary 5E, Varian) la cual aporta información sobre el estado de oxidación y coordinación del Ni en los catalizadores.

Se realizaron pruebas de reducción a temperatura programada con H<sub>2</sub> (H<sub>2</sub>-TPR) con el fin de evaluar la reducibilidad del Ni en los catalizadores y determinar la temperatura a la cual efectuar el tratamiento de reducción previo a la reacción (activación del catalizador). La prueba se hizo en un rango de temperatura de 25 a 900 °C utilizando un flujo de 50 ml/min de una mezcla gaseosa consistente de 5% H<sub>2</sub> en balance de Argón. Además se hizo la desconvolución de los perfiles de reducción para hacer la asignación de las especies de Ni reducidas y cuantificar el Ni reducido. En este caso por cada mol de H<sub>2</sub> consumido se reduce un mol de Ni<sup>2+</sup>. La cantidad de Ni reducido se utilizó para determinar la reducibilidad del Ni en los distintos catalizadores al hacer la comparación con el porcentaje en peso de Ni determinado por absorción atómica como se muestra en la ecuación 3.

$$\%Reducibilidad = \frac{\%en\ peso\ de\ Ni\ reducido}{\% en\ peso\ Ni\ por\ Absorción\ atómica} \quad (3)$$

Para determinar el área superficial, volumen de poro y diámetro de poro de los catalizadores se utilizó la técnica de fisisorción de N<sub>2</sub> (ASAP 2020, Micrometrics Instruments). Previo a esto se realizó la desgasificación con vacío por 4 horas.



## **CAPÍTULO 4**

### **4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN**

#### **4.1 Contenido de níquel en los catalizadores.**

En la Tabla 2 se muestra la cantidad de níquel teórica deseada en los catalizadores y la cantidad medida mediante la técnica de absorción atómica. Se puede observar que estas cantidades concuerdan razonablemente bien para los catalizadores obtenidos por el método de síntesis directa modificada, mientras que los resultados de los catalizadores obtenidos por el método de impregnación tienen una mayor desviación. Esto se atribuyó a un calentamiento brusco durante la etapa de secado que pudo provocar que la sal de níquel impregnada en el soporte se licuara y escurriese al contenedor, pues se observó el oscurecimiento del fondo del crisol donde fueron secados y calcinados los sólidos sintetizados por impregnación incipiente. No obstante, la diferencia de contenido de Ni en estos catalizadores no fue relevante para contrastar los resultados de actividad catalítica entre los dos métodos de síntesis empleados, como se verá más adelante.

**Tabla 2. Contenido de níquel en los catalizadores estimado por absorción atómica.**

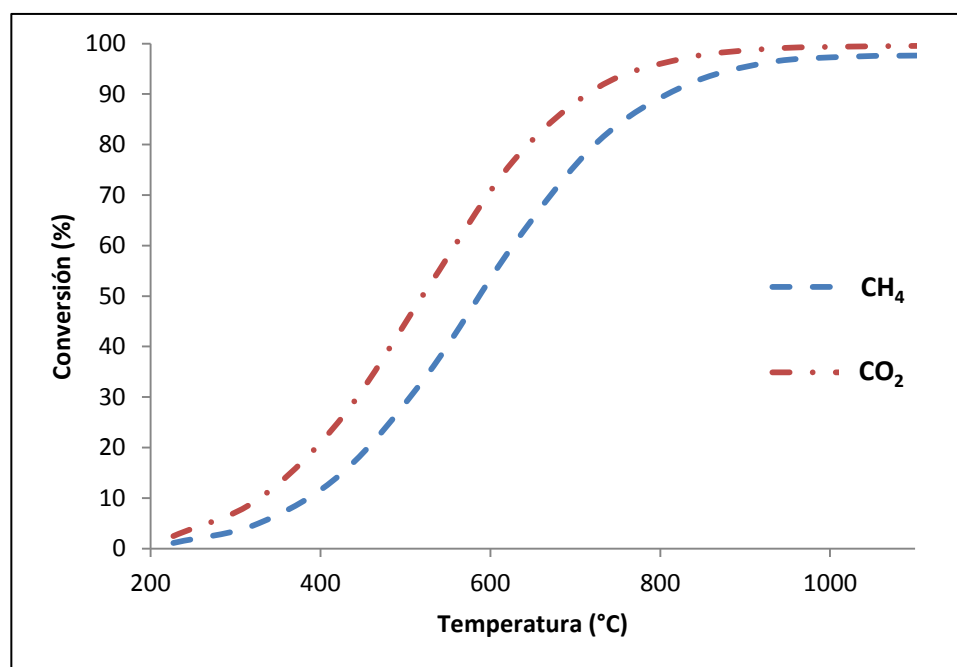
| <b>Método de preparación</b>               | <b>Nomenclatura</b> | <b>% en peso de Ni teórico</b> | <b>% en peso de Ni</b> |
|--|---------------------|--------------------------------|------------------------|
|  | m05                 | 5%                             | 4.0%                   |
| <b>Síntesis directa modificada</b>         | m10                 | 10%                            | 9.4%                   |
|  | m15                 | 15%                            | 13.1%                  |
| <b>Impregnación por humedad incipiente</b> | i05                 | 5%                             | 2.9%                   |
|  | i10                 | 10%                            | 7.9%                   |
|  | i15                 | 15%                            | 9.8%                   |

## **4.2 Reacción de reformado de metano con dióxido de carbono.**

### **4.2.1 Análisis termodinámico de la reacción de reformado en seco de metano.**

Para facilitar el análisis de las pruebas de actividad se realizó el análisis termodinámico de la reacción de reformado de metano con dióxido de carbono simultáneamente con la reacción secundaria de desplazamiento agua-gas. En la Figura 2 se muestra la conversión de metano y dióxido de carbono al equilibrio en función de la temperatura. Se puede observar que hay una mayor conversión de CO<sub>2</sub> en comparación con la conversión de CH<sub>4</sub> debido a que el CO<sub>2</sub> es consumido en

las dos reacciones consideradas. Los datos de la Figura 2 concuerdan con lo reportado en la literatura [17], [18]. Como puede observarse, el intervalo de temperatura en donde ocurre la reacción de RSM es de 400 a 1000°C. Sin embargo, en este trabajo se decidió estudiar la reacción sólo hasta 900 °C, dado que a esta temperatura prácticamente se obtiene el máximo de conversión de los reactantes. Aunque los reactivos, en este caso el metano no se agote al 100%, de ser posible la operación del reactor a esta temperatura se lograría un ahorro considerable de energía si el catalizador empleado alcanza durante reacción el equilibrio termodinámico y conserva por un tiempo prolongado su actividad catalítica.

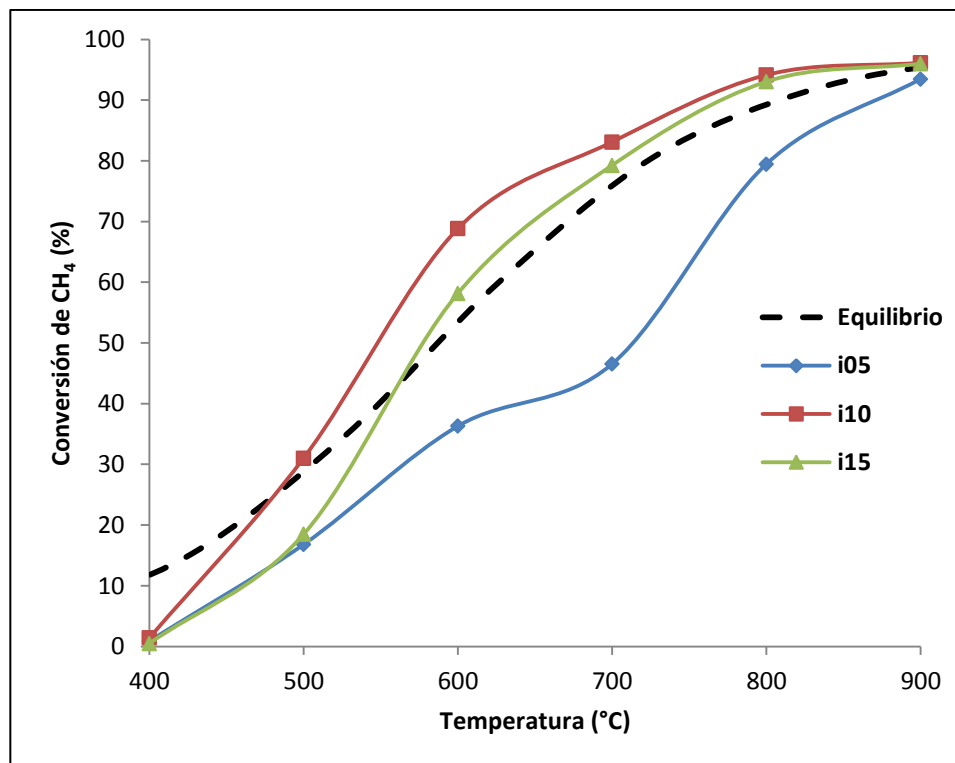


**Figura 2. Equilibrio termodinámico para el RSM.**

Nikoo et al. [19] realizaron el análisis termodinámico del RSM incluyendo las reacciones de formación de carbón sólido proveniente de la reacción de Boudouard y la descomposición de metano. En este estudio los autores encontraron que la producción de carbón sólido se favorece en el intervalo de temperatura de 300 a 700°C. Después de esta última temperatura la formación de carbón sólido disminuye considerablemente; ellos observaron también que la formación de otros hidrocarburos, tales como el dimetil éter y metanol se favorece en el intervalo de temperatura entre 800 y 1000°C. Sin embargo, la cantidad producida de éstos es despreciable en comparación con los productos del reformado ( $H_2$  y  $CO$ ).

#### **4.2.2 Actividad y selectividad catalítica de los catalizadores obtenidos por el método de impregnación por humedad incipiente.**

Las pruebas para evaluar la actividad catalítica de los catalizadores impregnados (i05, i10 y i15) se dividieron en dos intervalos de temperatura para cada catalizador debido a los problemas de la alta formación de coque con estos catalizadores y la consecuente oclusión del flujo en el reactor. El primer intervalo fue de 400 a 600 °C y el segundo de 700 a 900 °C; en cada intervalo de temperatura el catalizador gastado fue reemplazado por catalizador fresco. La Figura 3 muestra la conversión de metano obtenida para los catalizadores impregnados junto a los datos calculados en el equilibrio termodinámico en función de la temperatura.



**Figura 3. Conversión de metano con catalizadores iX.**

Como se puede observar la tendencia de las curvas obtenidas es distinta a la curva de equilibrio en todos los casos.

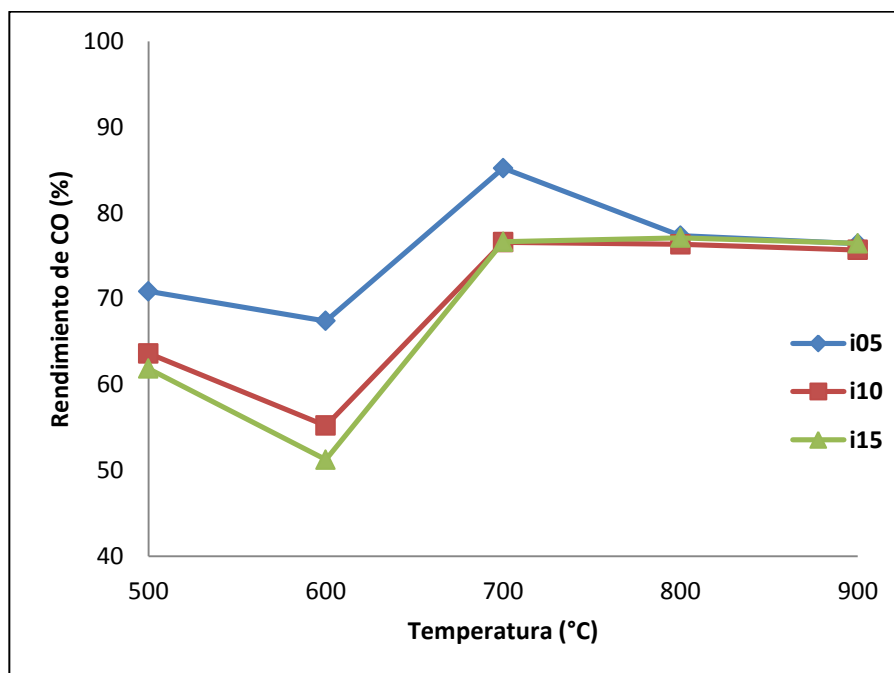
Se sabe que en el intervalo de 400 a 600 °C las reacciones de descomposición de metano y reacción de Boudouard están favorecidas termodinámicamente [19] lo que explica el por qué no se obtiene la forma sigmoidea de la curva. Esto a su vez es consecuencia de la baja selectividad de los catalizadores impregnados hacia los productos deseados (CO e H<sub>2</sub>), ya que en este intervalo de temperatura la producción de carbón es elevada, lo que provoca el taponamiento del reactor.

Para el caso de las mediciones de actividad en el intervalo de 600-900 °C se obtuvieron conversiones de CH<sub>4</sub> arriba del equilibrio para los catalizadores i10 e i15 (ver Figura 3), haciendo patente que durante la reacción de RSM al utilizar estos catalizadores se llevan a cabo en paralelo reacciones secundarias no deseadas, tal como la descomposición de metano. Por otro lado, se puede observar que el catalizador i05 alcanzó una conversión cercana al equilibrio termodinámico hasta los 900°C, además de que no rebasó la curva del equilibrio termodinámico en el intervalo de temperatura utilizado. Por su parte, el catalizador i10 alcanzó conversiones más altas que el catalizador i15, posiblemente a causa de que este último catalizador posee una menor disponibilidad de sitios activos de Ni, atribuible a la formación de grandes cúmulos de Ni debido a la alta carga metálica.

Debido a que la formación de carbón sólido en los catalizadores está directamente ligada a la cantidad de átomos de carbono alimentados al reactor (en este caso proveniente del CH<sub>4</sub> y CO<sub>2</sub>), y a cuántos de estos átomos salen del reactor, el análisis de selectividad se debe de centrar en la producción de monóxido de carbono. De esta manera, el rendimiento de la reacción de RSM hacia monóxido de carbono proporciona información sobre la cantidad de carbono en forma gaseosa que es alimentado y sale del reactor versus la cantidad que se acumula en el catalizador en forma de depósitos de carbón sólido (coque). Por lo anterior, para calcular el porcentaje de rendimiento hacia monóxido de carbono se utilizó la ecuación 4.

$$\%Rendimiento\ de\ CO = \frac{moles\ de\ CO}{moles\ de\ CH_4 + moles\ de\ CO_2} \cdot 100\% \quad (4)$$

En la Figura 4 se muestra el rendimiento hacia CO obtenido a las distintas temperaturas de reacción para los catalizadores preparados por el método de impregnación incipiente. Se puede observar en dicha figura que en el intervalo de temperatura de 500 a 600 °C se tuvieron rendimientos bajos, lo cual es de esperarse debido a que la formación de carbón en este intervalo de temperatura es altamente favorecida termodinámicamente [19].



**Figura 4. Rendimiento de CO con catalizadores iX.**

Asimismo, se observa que al incrementar la cantidad de Ni en los catalizadores impregnados, el rendimiento hacia monóxido de carbono disminuye. No obstante, todos los catalizadores, sin importar el contenido de Ni, alcanzaron un rendimiento cercano al 80% a partir de 800°C. Se puede observar además que el catalizador i05 mostró el mayor rendimiento en el intervalo de 500 a 700°C con 85% de los reactivos convirtiéndose en monóxido de carbono a 700°C, siendo éste el mejor catalizador impregnado para llevar a cabo la reacción de RSM a esta temperatura. En general los catalizadores impregnados presentaron una alta conversión de los reactivos, sin embargo, gran parte de lo convertido de metano y dióxido de carbono (~ 30%) fue hacia la formación de carbón sólido depositado en el catalizador, lo que condujo al ensuciamiento y taponamiento del reactor. Lo anterior hace poco viable el uso de estos catalizadores por periodos prolongados de tiempo operando a baja temperatura ( $T \leq 700$  °C), lo cual es requerido para poder llevar a cabo la reacción de RSM de manera sustentable [20].

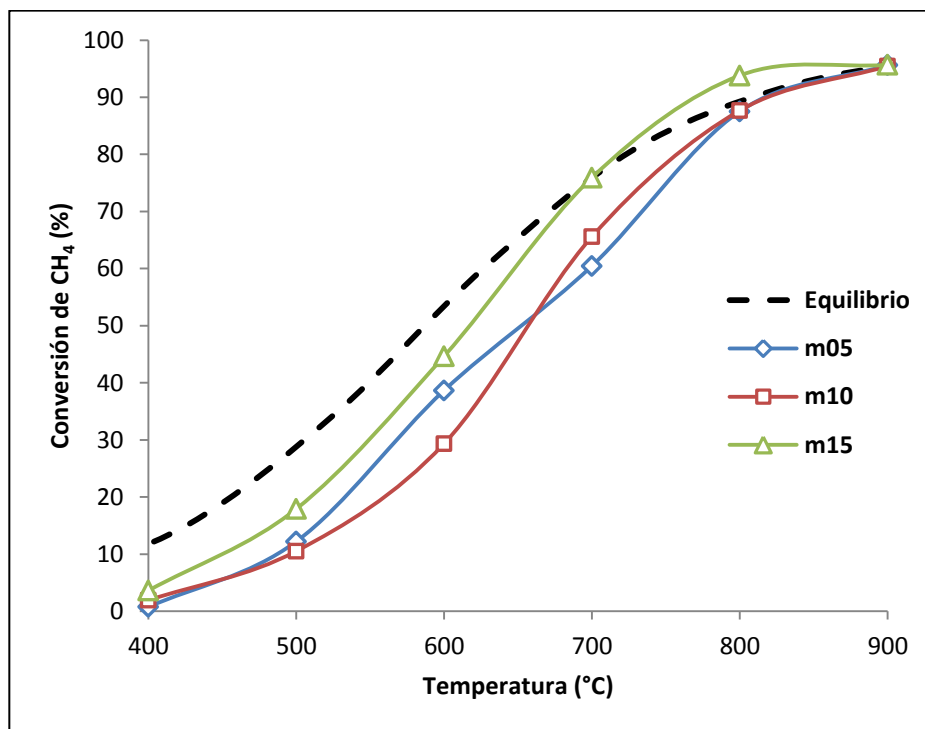
#### **4.2.3 Actividad y selectividad catalítica de los catalizadores obtenidos por síntesis directa modificada.**

Al utilizar el llamado método de síntesis directa modificada para sintetizar los catalizadores, se espera que estos sean resistentes a la formación de carbón durante la reacción de RSM y con ello sean más selectivos hacia la formación de gas de síntesis ( $\text{CO}$  e  $\text{H}_2$ ), pues este método permite obtener una mejor dispersión del



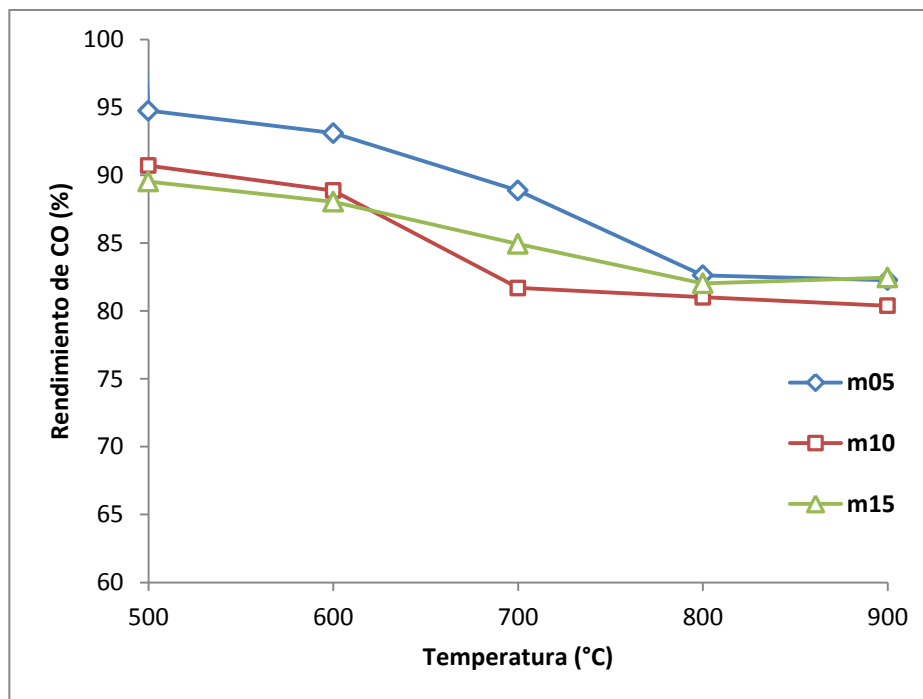
Ni en el catalizador debido a que el Ni está unido químicamente al precursor del soporte (TEOS)[14].

En la Figura 5 se muestra la conversión de metano utilizando los catalizadores obtenidos por el método de síntesis directa modificada (m05, m10 y m15). Se puede observar que los catalizadores m10 y m15 mostraron un comportamiento de la curva de conversión de CH<sub>4</sub> del tipo sigmoideo, similar a la forma del equilibrio termodinámico. La conversión de metano para el catalizador m05 presentó una tendencia similar a la del catalizador i05, lo cual sugiere que el catalizador m05 favorece la descomposición de metano en el intervalo de 400 a 700°C. Los catalizadores m05 y m10 no rebasaron el equilibrio termodinámico en ninguno de sus puntos, mientras que a 800°C el catalizador m15 logró una conversión ligeramente por encima del equilibrio termodinámico. De acuerdo a lo reportado en la literatura, existe la posibilidad de formación de dimetil éter y metanol a 800 °C [19], el resultado de actividad para el catalizador m15 sugiere la posibilidad de que éste catalizador favorezca la producción de estos compuestos debido a su alta carga metálica. Este hecho es un factor importante de comprobar, sin embargo, debido a las limitaciones experimentales no fue posible la detección de los compuestos citados.



**Figura 5. Conversión de metano con catalizadores mX.**

Al igual que con los catalizadores impregnados se realizó el análisis de selectividad de los catalizadores con base en el rendimiento hacia monóxido de carbono utilizando la ecuación 4. En la Figura 6 se puede observar que todos los catalizadores lograron un rendimiento de CO superior a 80% en todo el intervalo de temperatura, incluso a baja temperatura (500 y 600°C) en donde termodinámicamente se favorece la formación de coque.



**Figura 6. Rendimiento de CO con catalizadores mX.**

Comparando las Figuras 4 y 6 se observa que a las temperaturas de 800 y 900°C el rendimiento fue similar al de los catalizadores impregnados, lo que sugiere que a estas temperaturas se esté llevando a cabo la descomposición térmica directa de los reactivos así como la producción de dimetil éter y metanol. Sin embargo, como se mencionó anteriormente, no se encontraron señales de dimetil éter y metanol en los cromatogramas, aunque existe también la posibilidad de que estos compuestos sufran descomposición térmica por la alta temperatura de reacción.

Un indicio de la alta selectividad mostrada por los catalizadores preparados con el método de síntesis directa modificada hacia los productos deseados (CO e H<sub>2</sub>) y no hacia la producción de carbón, es que las pruebas de actividad catalítica

con estos catalizadores se hicieron desde 400 a 900°C sin necesidad de reemplazar el catalizador, esto es, no se presentó durante todo el transcurso de la prueba de reacción ningún indicio de taponamiento del reactor (No existió cambio en la medición de la presión dentro del reactor).

A diferencia de los catalizadores impregnados, los catalizadores sintetizados por el método de síntesis directa modificada mostraron alta selectividad a 500, 600 y 700°C abriendo la posibilidad de poder llevar a cabo la reacción a estas temperaturas con estos catalizadores. Sin embargo, la conversión de metano obtenida a 500 y 600°C es menor al 50% lo cual dificultaría su aplicación industrial. Considerando esto, la temperatura a la cual sería eficiente llevar a cabo la reacción es al menos de 700°C, donde se obtienen rendimientos cercanos al 90% para los catalizadores m05. Con esta idea se trabajó en el análisis de la estabilidad catalítica (Sección 4.4) a fin de probar su viabilidad de trabajo en condiciones en que pueda ahorrarse energía para su implementación.

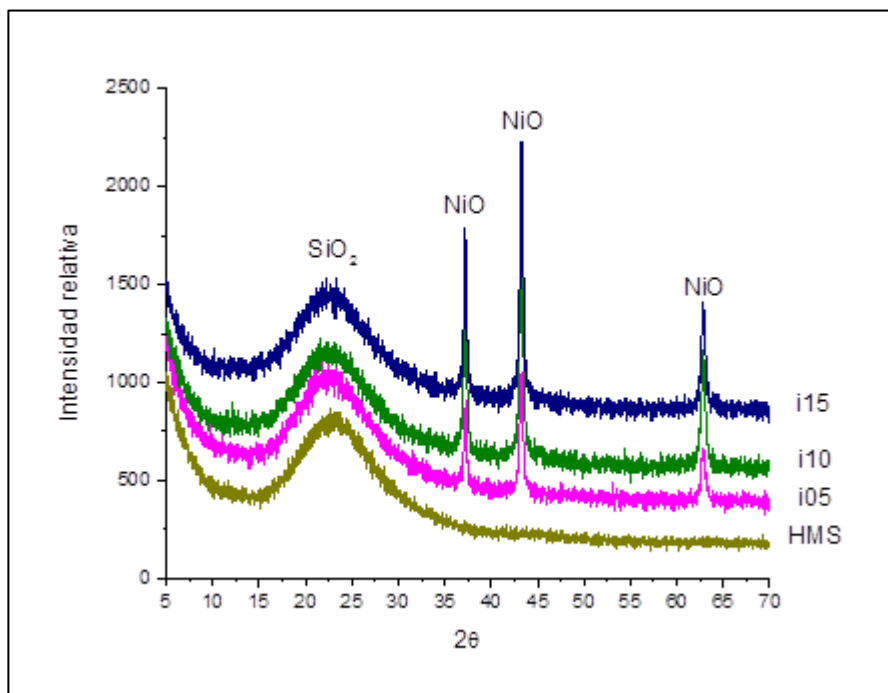
## **4.3 Caracterización.**

### **4.3.1 Difracción de rayos-X**

La energía de los rayos-X penetra en los sólidos y con esto es posible identificar fases cristalinas a partir de la interacción que existe entre el analito y los rayos-X. Por esta razón la difracción de rayos-X (DRX) es una técnica muy

utilizada en cristalografía para la caracterización de sólidos, especialmente minerales [21].

Se ha encontrado en literatura que a partir de distintos métodos de síntesis de catalizadores de Ni soportado en sílice se puede obtener distintas especies cristalinas de este metal como óxido de níquel (NiO), hidróxido de níquel (Ni(OH)<sub>2</sub>) y silicatos de níquel [22]–[24]. Por esta razón, en este trabajo se realizaron estudios de DRX con el fin de conocer el estado del Ni en los catalizadores sintetizados por impregnación incipiente y por el método de síntesis directa modificada.



**Figura 7. Difracción de rayos-X de catalizadores impregnados. NiO, JCPDS No. 04-0835.**

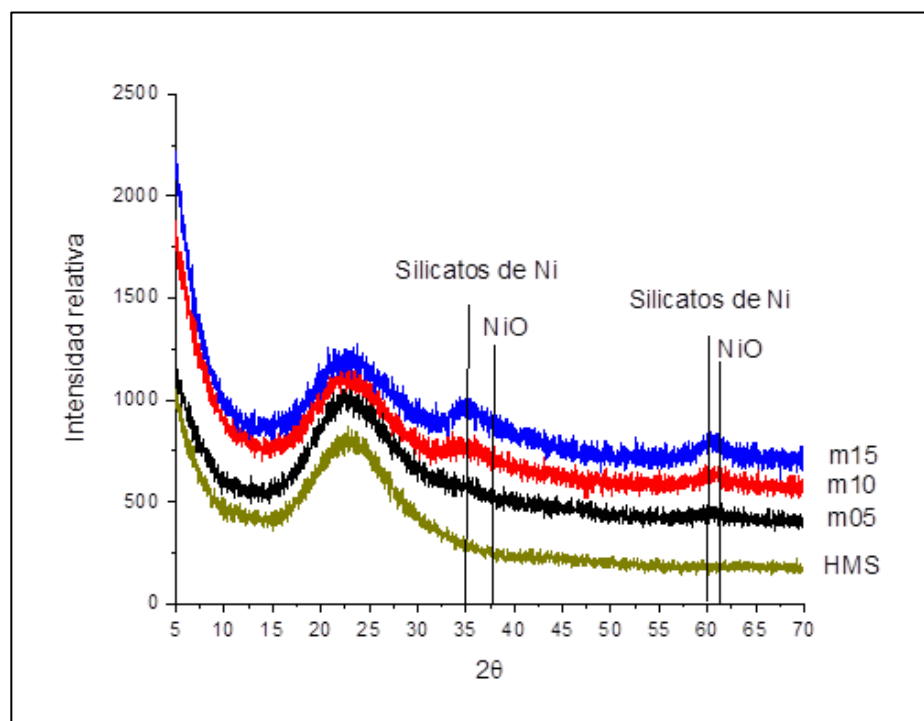
En la Figura 7 se muestran los difractogramas para los catalizadores sintetizados por impregnación incipiente, observándose una banda ancha a  $2\theta = 22^\circ$  característico de la amorficidad del soporte HMS [9], [16]. Se pueden observar además picos a  $37^\circ$ ,  $43^\circ$  y  $63^\circ$  que son asignados a cristales de óxido de níquel (NiO) (JCPDS# 00-004-0835). Los picos de NiO se vuelven más intensos y estrechos conforme se incrementa la cantidad de Ni en los catalizadores (i15 > i10 > i05) sugiriendo mayores tamaños de cristalito [16]. En la Tabla 3 se muestran los tamaños de cristalito calculados a partir de la ecuación de Scherrer (ecuación 2).

**Tabla 3. Tamaño de cristalito.**

| <b>Muestras</b> | <b>Tamaño de cristalito, <math>\tau</math> (nm)</b> |
|-----------------|---|
| <b>i05</b>      | 20  |
| <b>i10</b>      | 21  |
| <b>i15</b>      | 22  |
| <b>m05</b>      | -   |
| <b>m10</b>      | 2   |
| <b>m15</b>      | 3   |

Los resultados de la prueba de DRX para los catalizadores sintetizados vía síntesis modificada se muestran en la Figura 8. Al igual que en los catalizadores impregnados, se puede observar una banda ancha a  $2\theta=22^\circ$  y otros picos a  $35^\circ$ ,  $37^\circ$ ,  $60^\circ$  y  $63^\circ$ . Los picos a  $35^\circ$  y  $60^\circ$  fueron asignados a silicatos de níquel [25] y los picos

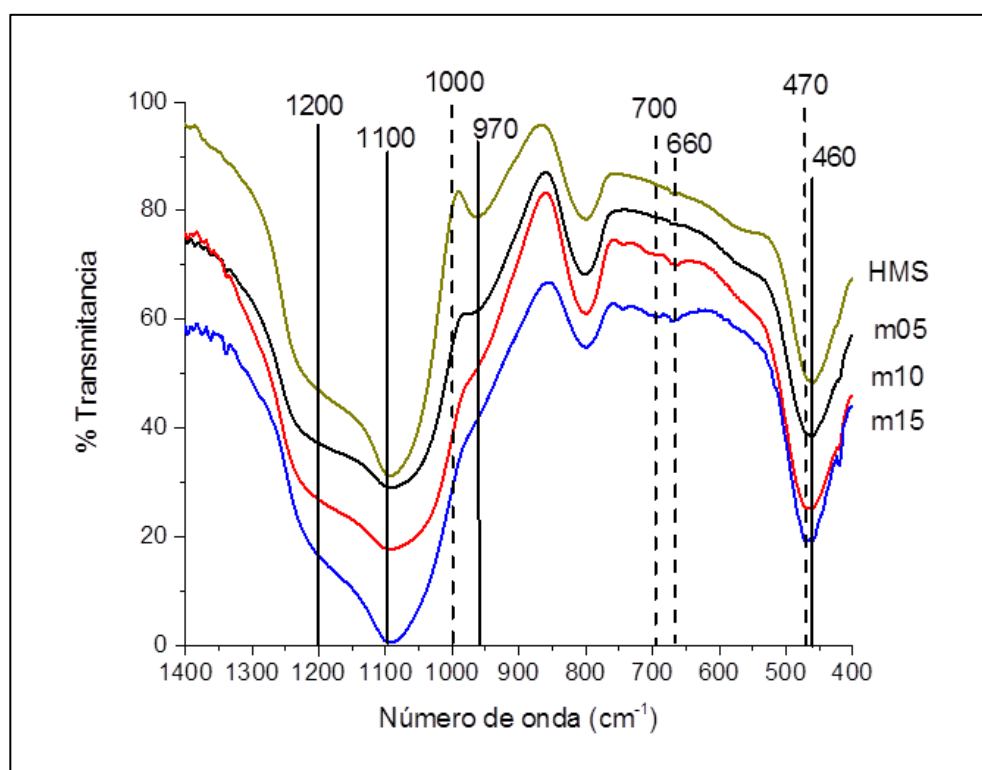
de 37 y 63° a NiO. De los difractogramas de los catalizadores mX no es posible identificar la clase de silicato de níquel que está presente en estos catalizadores, debido a que los otros picos característicos de estos cristales aparecen en la región donde se encuentra el pico de la fase amorfa de la HMS. Por otra parte, los picos asignados a las especies de Ni en estos difractogramas son anchos y de baja intensidad (Figura 8), indicando que son cristales pequeños y muy dispersos (ver Tabla 3).



**Figura 8. Difracción de rayos-X de catalizadores sintetizados directamente. Silicatos de Ni, JCPDS No. 49-1859; NiO, JCPDS No. 04-0835**

### 4.3.2 Espectroscopia infrarroja con transformada de Fourier

Una forma de identificar los silicatos de níquel presentes en los catalizadores obtenidos por el método de síntesis directa modificada, es utilizar la técnica de FTIR, ya que las vibraciones que presentan estos compuestos al interactuar con la radiación infrarroja son características.



**Figura 9. Espectrograma de FTIR de catalizadores mX.**

La Figura 9 muestra los espectros de IR del soporte HMS y los catalizadores sintetizados por el método de síntesis directa modificada. Se puede observar que al incrementar la cantidad de níquel en el catalizador hay un desplazamiento desde



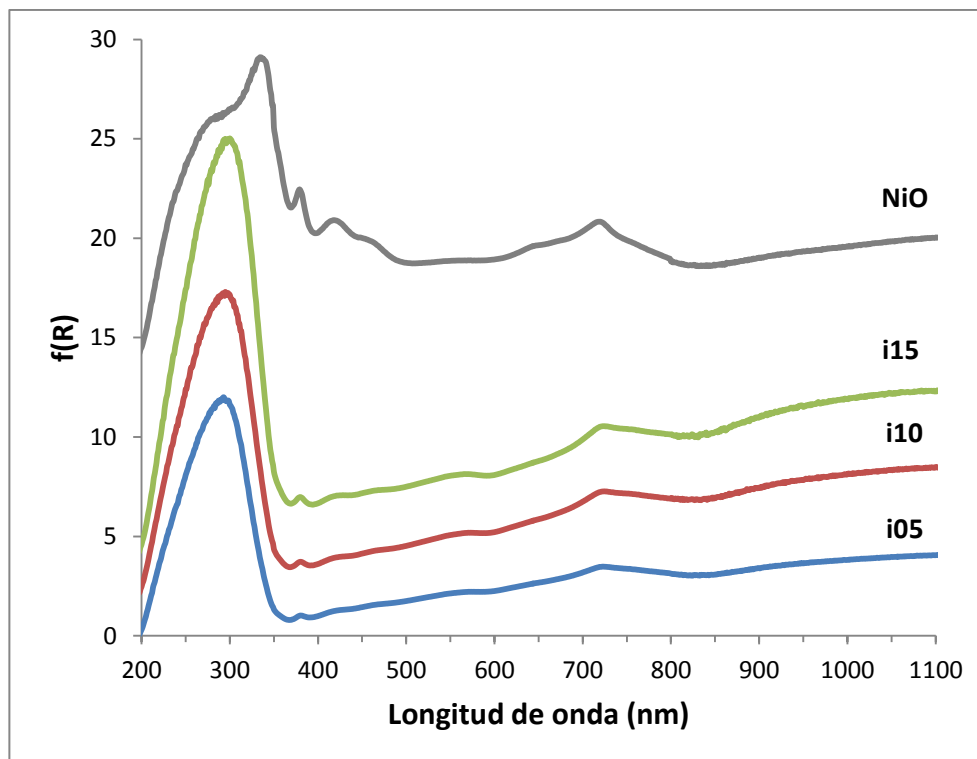
460 a 470  $\text{cm}^{-1}$  de la banda asignada a la flexión Si-O-Si, esto es un indicio de la interacción que hay entre los iones de níquel dentro de la red de la HMS [14]. En 660 y 700  $\text{cm}^{-1}$  aparecen las bandas asignadas a la flexión Si-O tetraédrico y a la vibración OH rodeado por iones de Ni respectivamente [22], [26]. La banda a 800  $\text{cm}^{-1}$  es asignada al estiramiento simétrico de Si-O-Si de la red de HMS y las bandas en 970, 1100 y 1200  $\text{cm}^{-1}$  al estiramiento asimétrico de Si-O-Si en distintas direcciones [22], [26]. En 1000  $\text{cm}^{-1}$  aparece la banda de Si-O tetraédrico que deforma la banda de estiramiento asimétrico de Si-O-Si localizada en 970  $\text{cm}^{-1}$  conforme se incrementa la cantidad de Ni en el catalizador [27]. En el intervalo de 900 a 1400  $\text{cm}^{-1}$  hay un incremento en la intensidad y una modificación en la forma de las bandas posiblemente ocasionada por una perturbación de las vibraciones de Si-O-Si a causa de la presencia de iones de Ni en la matriz del soporte. Las bandas que se asignaron a Si-O tetraédrico y a vibraciones de Ni-OH son evidencia de la presencia de filosilicatos de níquel laminares, específicamente el filosilicato de níquel 2:1 ( $\text{Ni}_3(\text{Si}_4\text{O}_{10})(\text{OH})_2$ ) y el filosilicato de níquel 1:1 ( $\text{Ni}_3(\text{Si}_2\text{O}_5)(\text{OH})_4$ ) [14], [15], [26]. Estos silicatos están compuestos de láminas de  $\text{SiO}_2$  tetraédrica y láminas de Ni y OH en coordinación octaédrica. La designación 2:1 indica que hay dos láminas de sílice tetraédrica y una lámina de Ni octaédrico en medio de las dos láminas, mientras que 1:1 designa que hay una lámina de cada uno [22], [28]. Se sabe que estos compuestos se producen cuando hay una fuerte interacción entre iones de níquel y la matriz del soporte al momento de calcinar.

Algunos estudios sugieren que al llevar a cabo el tratamiento de reducción con  $\text{H}_2$  sobre los silicatos, se obtienen sitios activos pequeños y resistentes a la

sinterización debido a la estructura de las láminas de SiO<sub>2</sub> tetraédrico remanentes que restringen el transporte de partículas de Ni [15], [28]. Esto último podría explicar la alta selectividad y resistencia a la formación de carbón de los catalizadores preparados por el método de síntesis directa modificada en comparación con los preparados por impregnación incipiente.

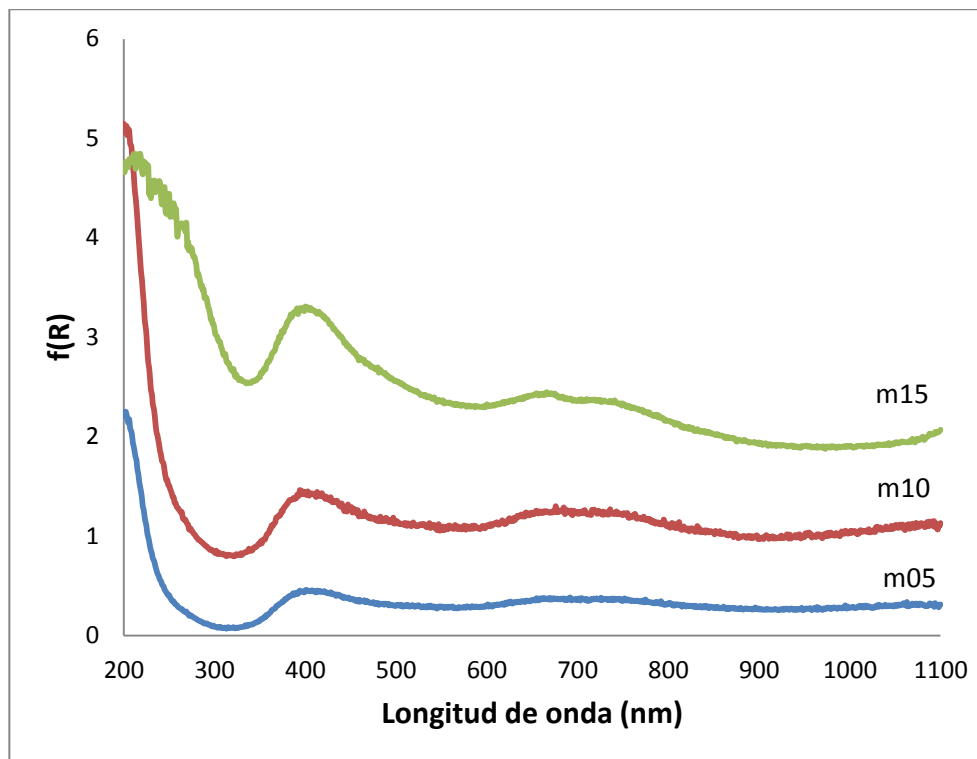
#### 4.3.3 Espectroscopia UV-Vis.

La técnica de espectroscopia UV-Vis es una herramienta sensible que permite obtener información sobre el estado de oxidación y coordinación de especies metálicas como el Ni. La Figura 10 muestra el espectro UV-Vis de los catalizadores iX y como referencia una muestra de NiO obtenido de la calcinación de la sal precursora utilizada. Se observan en esta Figura dos bandas, una a 380 y otra a 720 nm atribuidas ambas a iones de Ni<sup>2+</sup> presente en el NiO másico, intensificándose estas bandas al aumentar el porcentaje en peso de Ni[29]. La banda que normalmente aparece en 280 nm asignada a Ni<sup>2+</sup> interaccionando con el soporte de manera aislada al NiO másico presentó un corrimiento hacia 300 nm, causado posiblemente por interacciones metal-soporte. En esta figura se observa una similitud clara entre los catalizadores iX y la muestra de NiO indicando que el óxido másico es la especie de Ni preponderante en estos catalizadores y confirmando el resultado obtenido en DRX.



**Figura 10. Espectro UV-Vis por reflectancia difusa de catalizadores iX.**

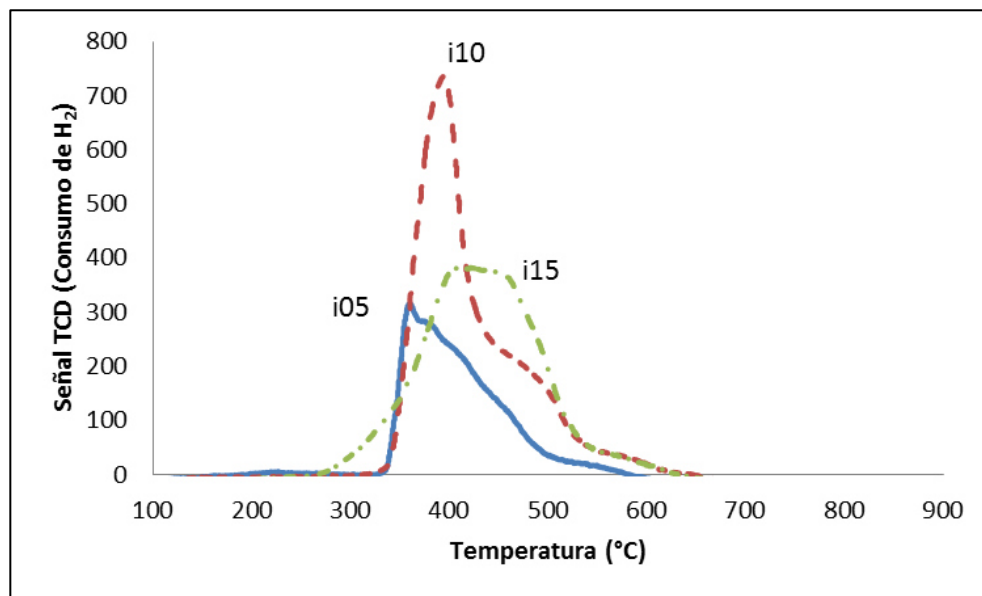
La Figura 11 muestra los espectros UV-Vis de los catalizadores preparados por el método de síntesis directa modificada (mX). Se observan dos bandas, una a 390 y otra a 670 nm, ambas con hombros centrados en 420 y 730 nm respectivamente. Estas bandas se han asociado a transiciones *d-d*, características de  $\text{Ni}^{2+}$  en configuración octaédrica [30]. Esto confirma la presencia de los filosilicatos de Ni identificados en la caracterización por espectroscopia IR, ya que estos están conformados por láminas de  $\text{SiO}_2$  tetraédrico intercaladas por láminas de  $\text{Ni}^{2+}$  octaédrico. En el caso del filosilicato de Ni 1:1 se tiene una lámina de  $\text{SiO}_2$  tetraédrico unida a una lámina de  $\text{Ni}^{2+}$  octaédrico con enlaces OH terminales; en el caso del filosilicato 2:1 la lámina de  $\text{Ni}^{2+}$  octaédrico está ubicada entre dos láminas de  $\text{SiO}_2$  tetraédrico [28].



*Figura 11. Espectro UV-Vis por reflectancia difusa de catalizadores mX.*

#### 4.3.4 Reducción a temperatura programada con H<sub>2</sub>.

Para complementar el análisis de las distintas especies de Ni se utilizó la técnica de reducción a temperatura programada con H<sub>2</sub> (H<sub>2</sub>-TPR) con la cual es posible cuantificar, en base al consumo de hidrógeno, la proporción de óxido de Ni ubicado en diferentes posiciones en los catalizadores.



**Figura 12. Perfil de reducción de los catalizadores iX.**

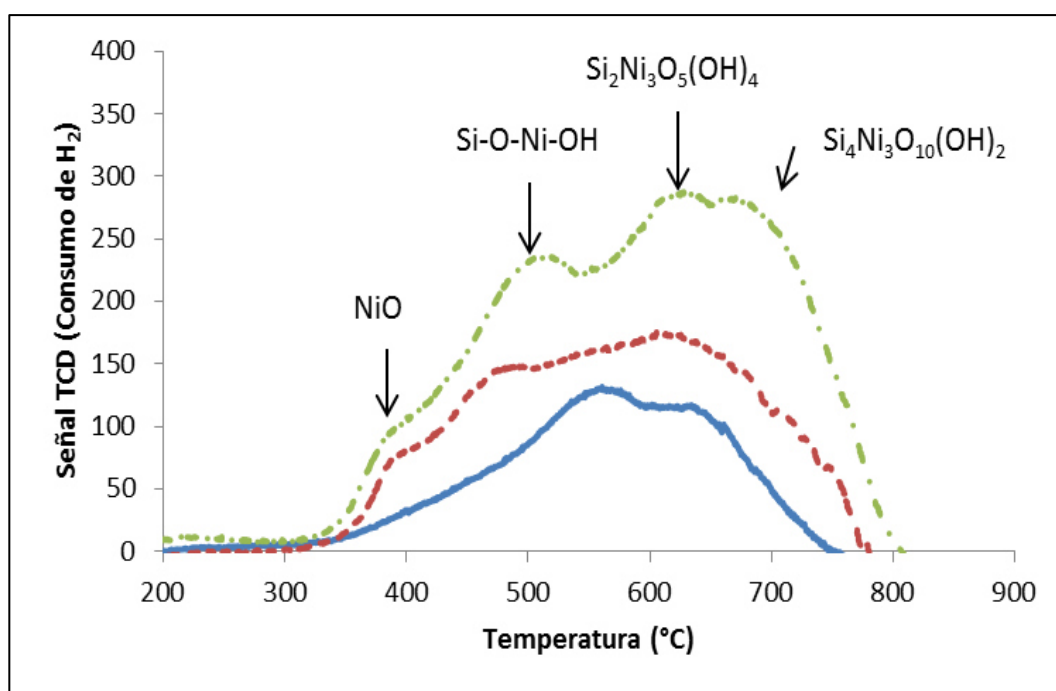
La Figura 11 muestra los patrones de reducción para los catalizadores preparados por impregnación incipiente. Como puede observarse, para los tres catalizadores estudiados (i05, i10 e i15) se presentó un pico de reducción alrededor de los 400°C, el cual fue asignado a la reducción de NiO másico, en todos los casos se observa un coleo hasta 500 °C lo cual sugiere la presencia de cúmulos grandes de NiO que se reducen gradualmente al incrementar la temperatura debido al efecto de reacción en una esfera decreciente [31]. El indicio de cúmulos grandes de Ni observado por esta técnica puede explicar la baja selectividad a la reacción de RSM que tienen los catalizadores impregnados a temperaturas por debajo de 700 °C. Por otro lado, la intensidad del pico de reducción del catalizador i15 fue menor al observado para el catalizador i10; ésto se puede deber a un bloqueo de los poros de la HMS debido a la gran cantidad de Ni impregnado en el soporte, lo cual evita que se lleve a cabo la reducción adecuadamente porque el H<sub>2</sub>

no puede difundirse por los poros bloqueados para reaccionar con el óxido de níquel. Adicionalmente, al poseer este catalizador cristales de NiO más grandes (ver sección de DRX) una parte importante del NiO queda fuera del alcance de las moléculas de H<sub>2</sub> pues estas últimas no pueden llegar al interior de los cristales. Lo anterior se corroboró al realizar la comparación (Tabla 4) entre el porcentaje en peso de Ni medido por la técnica de absorción atómica y el porcentaje en peso de Ni estimado a partir del consumo de H<sub>2</sub> determinado en los patrones de reducción a temperatura programada (H<sub>2</sub>-TPR). Para una mejor comparación del consumo de hidrógeno por los catalizadores se utilizó el concepto de reducibilidad, definido en la ecuación 3.

**Tabla 4. Reducibilidad de los distintos catalizadores.**

| Muestra | %Ni reducido | %Ni FAAS | % Reducibilidad |
|---------|--------------|----------|-----------------|
| i05     | 2.81         | 2.90     | 96.79           |
| i10     | 6.27         | 7.90     | 79.39           |
| i15     | 5.71         | 9.80     | 58.23           |
| m05     | 3.75         | 4.00     | 93.76           |
| m10     | 9.21         | 9.44     | 97.56           |
| m15     | 12.49        | 13.01    | 95.48           |

Se puede observar en la Tabla 4 que al incrementar el porcentaje en peso de Ni impregnado en el soporte, la reducibilidad disminuye. El catalizador i05 presenta una reducción casi completa mientras que el Ni en los catalizadores i10 e i15 no se reduce totalmente teniendo un porcentaje de Ni reducido de 79.39 y 58.23% respectivamente. La menor cantidad de Ni reducido en el catalizador i15 concuerda con los resultados de actividad donde este catalizador mostró menor actividad catalítica que el catalizador i10, pues como se observa de los resultados de reducibilidad, la cantidad de sitios activos disponibles para que se lleve a cabo la reacción en el catalizador i15 es menor a la que presenta el catalizador i10.



**Figura 13. Perfil de reducción de los catalizadores mX.**

Los patrones de reducción para los catalizadores sintetizados por el método de síntesis directa modificada se muestran en la Figura 13. A 400°C se observó el pico de reducción asignado al NiO, el cual es pequeño en comparación con el observado en los catalizadores impregnados. A 500°C se observó un pico de reducción asignado a los sitios terminales de níquel [16]. En los intervalos de 600-650 °C y 700-750 °C se observaron los picos de reducción asignados al filosilicato de níquel 1:1 y el filosilicato de níquel 2:1 respectivamente [15]. En todos los casos la cantidad de NiO estimado fue menor al 20% del Ni presente lo cual puede explicar la menor producción de carbón que se tiene con estos catalizadores, ya que los sitios activos de Ni<sup>0</sup> provenientes de la reducción del NiO superficial (máscico) no son muy selectivos hacia la producción de gas de síntesis, debido a que forman grandes cúmulos y son susceptibles a la sinterización [32]. Asimismo, las otras especies de níquel presentes en estos catalizadores interactúan fuertemente con la matriz de la HMS y son muy estables térmicamente, dando como resultado temperaturas de reducción más elevadas (ver Figura 13).

La especiación de Ni de los catalizadores obtenida a partir de la desconvolución de los perfiles de reducción se muestra en la Tabla 5. En todos los catalizadores mX, la fracción de especies de Ni que interactúan fuertemente con sílice (sitios terminales y filosilicatos de Ni) es mayor al 80%, por lo cual los sitios activos que se producen al reducirse son menos proclives a sinterizar debido a la obstrucción de las estructuras del soporte y forman “pequeños” sitios activos,



explicando la mayor selectividad observada hacia el RSM [33]. A pesar de que estas especies de Ni son difíciles de reducir y tienen una fuerte interacción con el soporte se obtuvo una reducción del níquel casi completa (superior al 90%) para todos los catalizadores mX (ver Tabla 4) indicando que se tiene una buena dispersión en el soporte y la mayor parte del Ni está disponible para llevar a cabo la reacción de RSM.

**Tabla 5. Especiación de Ni en los catalizadores.**

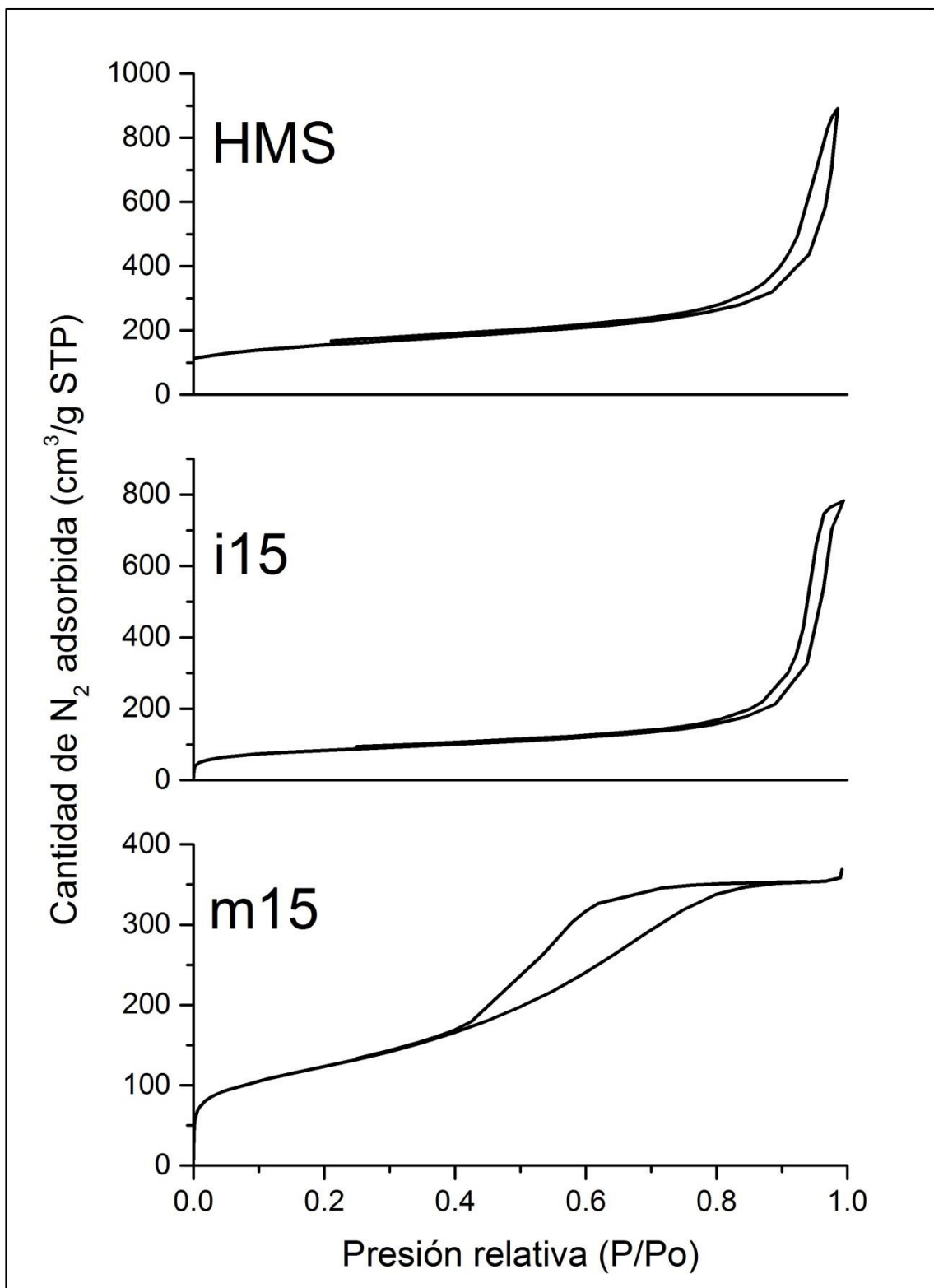
| Muestra | %NiO  | %Si-O-Ni-OH | %Ni <sub>3</sub> (Si <sub>2</sub> O <sub>5</sub> )(OH) <sub>4</sub> | %Ni <sub>3</sub> (Si <sub>4</sub> O <sub>10</sub> )(OH) <sub>2</sub> |
|---------|-------|-------------|---|--|
| i05     | 100   | -           | -   | -  |
| i10     | 100   | -           | -   | -  |
| i15     | 100   | -           | -   | -  |
| m05     | 17.16 | 44.21       | 38.63   | 0.00   |
| m10     | 16.76 | 26.53       | 31.59   | 22.54  |
| m15     | 12.59 | 26.67       | 32.03   | 28.71  |

#### 4.3.5 Fisisorción de N<sub>2</sub>

Las propiedades superficiales y estructurales de un catalizador también influyen en la actividad y selectividad de un catalizador. La técnica de fisisorción de nitrógeno permite evaluar el área superficial específica, el diámetro de poro y el volumen de poro de los catalizadores. En la Figura 14 se muestran las isotermas de

adsorción-desorción de  $N_2$  para los sólidos HMS, i15 y m15. En todos los casos, las isothermas fueron del tipo IV, típica para materiales principalmente mesoporosos [34]. Por otra parte, al realizar la comparación de las isothermas del soporte HMS y el catalizador i15 se observó que fueron muy similares, teniendo como diferencia una menor cantidad adsorbida para el catalizador i15. Sin embargo, las isothermas de adsorción-desorción del catalizador m15 presentaron una forma distinta a la encontrada con el sólido HMS, mostrando un ciclo de histéresis más pronunciado, además de mayor cantidad adsorbida a presiones relativas menores, indicando que los catalizadores mX desarrollan microporos a pesar de ser predominantemente mesoporosos, lo que permite la adsorción de más capas de  $N_2$  [14]. Asimismo, la anchura de la histéresis observada en el catalizador m15 sugiere que los microporos presentan boca pequeña, lo que retarda la salida del  $N_2$  en la isoterma de desorción.

En la Tabla 6 se muestran el área superficial específica, volumen de poro y diámetro de poro de la HMS y los catalizadores iX y mX. Al comparar los catalizadores iX con la HMS se aprecia que el área superficial disminuye al aumentar la cantidad de Ni en los catalizadores, además de que hay un incremento en el diámetro de poro promedio para todos los catalizadores impregnados. Este incremento en el diámetro de poro promedio se debe a que al impregnar la sal de



*Figura 14. Isothermas de adsorción-desorción.*

Ni al soporte HMS los poros de menor diámetro son fácilmente llenados y bloqueados ocasionando un sesgo a diámetros de poro más grandes que son difíciles que terminen bloqueados después de la impregnación de Ni [35]. Esto es soportado por la tendencia en el volumen de poro promedio de los catalizadores iX donde el volumen disminuye al aumentar la cantidad de Ni a pesar de que se tiene un diámetro de poro similar en todos los catalizadores de esta serie. La reducción del área superficial y el bloqueo de poros son resultado de la mala dispersión del Ni en el soporte HMS lo cual fue observado también en los resultados de H<sub>2</sub>-TPR, donde se observó un coque característico de la reducción de cúmulos de Ni y en el caso del catalizador i15 una conversión de NiO a Ni<sup>0</sup> incompleta, posiblemente a causa de problemas de difusión provocados por el taponamiento de los poros.

***Tabla 6. Parámetros estructurales de los catalizadores.***

| <b>Muestras</b> | <b>Área Superficial<br/>BET (m<sup>2</sup>/g)</b> | <b>Volumen de<br/>poro (cm<sup>3</sup>/g)</b> | <b>Diámetro de<br/>poro (nm)</b> |
|-----------------|---|---|----------------------------------|
| <b>HMS</b>      | 532   | 1.34  | 10.0                             |
| <b>i05</b>      | 378   | 1.52  | 16.1                             |
| <b>i10</b>      | 323   | 1.31  | 16.2                             |
| <b>i15</b>      | 289   | 1.18  | 16.4                             |
| <b>m05</b>      | 347   | 0.56  | 6.5                              |
| <b>m10</b>      | 362   | 0.59  | 6.5                              |
| <b>m15</b>      | 411   | 0.55  | 5.3                              |

En la Tabla 6 también se reportan los parámetros estructurales de los catalizadores mX donde se observa que el diámetro de poro promedio y el volumen de poro es menor en comparación con la HMS y los catalizadores impregnados, lo cual indica diferencias estructurales claras entre los catalizadores obtenidos, promovidas por los dos métodos de síntesis empleados. Asimismo, el área superficial específica de los catalizadores obtenidos por síntesis directa modificada aumenta al incrementar la cantidad de Ni incorporada. Este comportamiento se puede deber a la presencia del filosilicato de Ni 2:1 el cual tiene una estructura laminar que podría contribuir a una mayor área superficial. La posible influencia de estas características en el desempeño catalítico se tratará en la sección de desactivación.

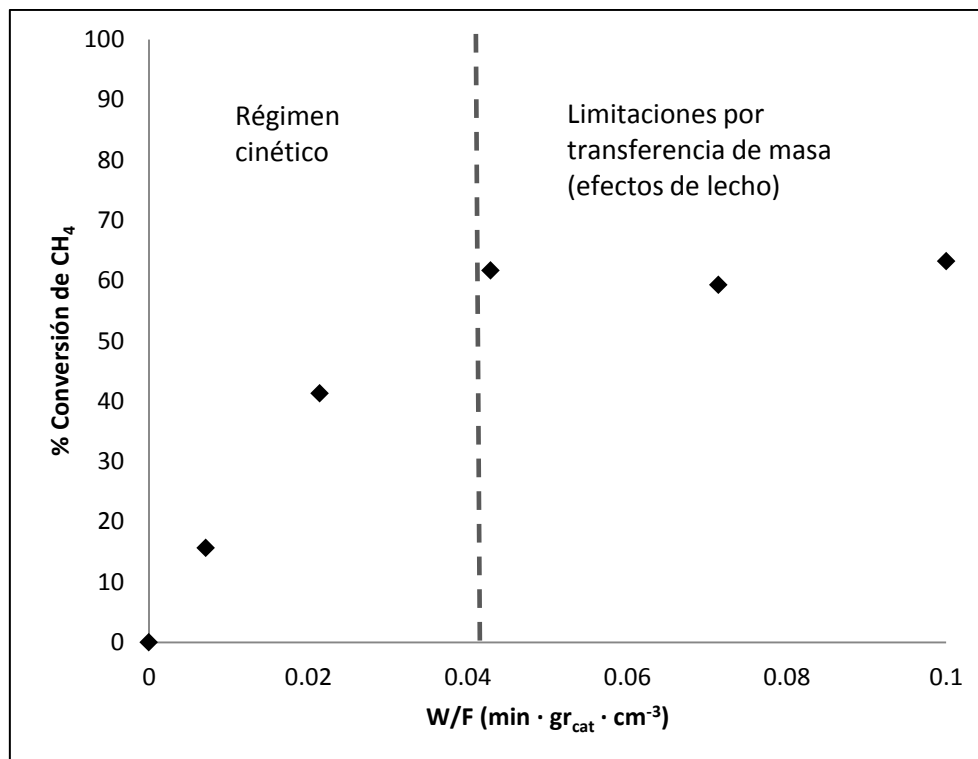
## **4.4 Desactivación**

### **4.4.1 Pruebas de reacción en régimen cinético.**

Para realizar las pruebas de desactivación es necesario garantizar que la reacción se lleve a cabo en régimen cinético, es decir, que las condiciones de reacción sean tales que la reacción se conduzca a baja conversión (de ser posible en régimen diferencial, < 10% de conversión) a fin de que los efectos de

transferencia de masa (externa e interna) en el catalizador sean mínimos [36]. Para lograr lo anterior se ajustó la masa de catalizador ( $W$ ) colocada en el reactor de lecho fijo manteniendo el flujo de reactantes ( $F$ ) constante a 70 mL/min, variando de esta manera el tiempo de contacto en relación con la cantidad de catalizador y el volumen ( $W/F$ ). Para esta prueba se decidió utilizar el catalizador m10 debido a que en pruebas de reacción preliminares (ver Figura 4 y 5) mostró mejor desempeño catalítico comparado con los otros catalizadores sintetizados por la ruta de síntesis directa modificada.

En la Figura 15 se muestra la conversión de metano en función del tiempo de contacto para el catalizador m10, en donde se observa que a valores iguales o superiores a  $0.04 \text{ min g}_{\text{cat}} \text{ cm}^{-3}$  se alcanzó la máxima conversión de metano. Este resultado indica que a un tiempo de contacto superior a  $0.04 \text{ min g}_{\text{cat}} \text{ cm}^{-3}$  se tiene un exceso de catalizador para la reacción, lo que implica la existencia de efectos de transferencia de masa externos durante la reacción dificultando la discriminación de efectos cinéticos vs transferencia de masa [36]. De los resultados mostrados en la Figura 15, se decidió realizar las pruebas de desactivación catalítica utilizando un  $W/F$  de  $0.02 \text{ min} \cdot \text{g}_{\text{cat}} \cdot \text{cm}^{-3}$  equivalente a utilizar 1.5 mg de catalizador a pesar de que con esta cantidad de catalizador aún se obtienen conversiones de  $\text{CH}_4$  cercanas al 20%, pues a estas cantidades de catalizador ya se tienen restricciones experimentales en la medición del peso de catalizador.



**Figura 15. Prueba de la influencia de  $W/F$  sobre la conversión a un mismo tiempo de contacto para el catalizador m10,  $VE= 46000\text{ h}^{-1}$ ,  $T=700^{\circ}\text{C}$ .**

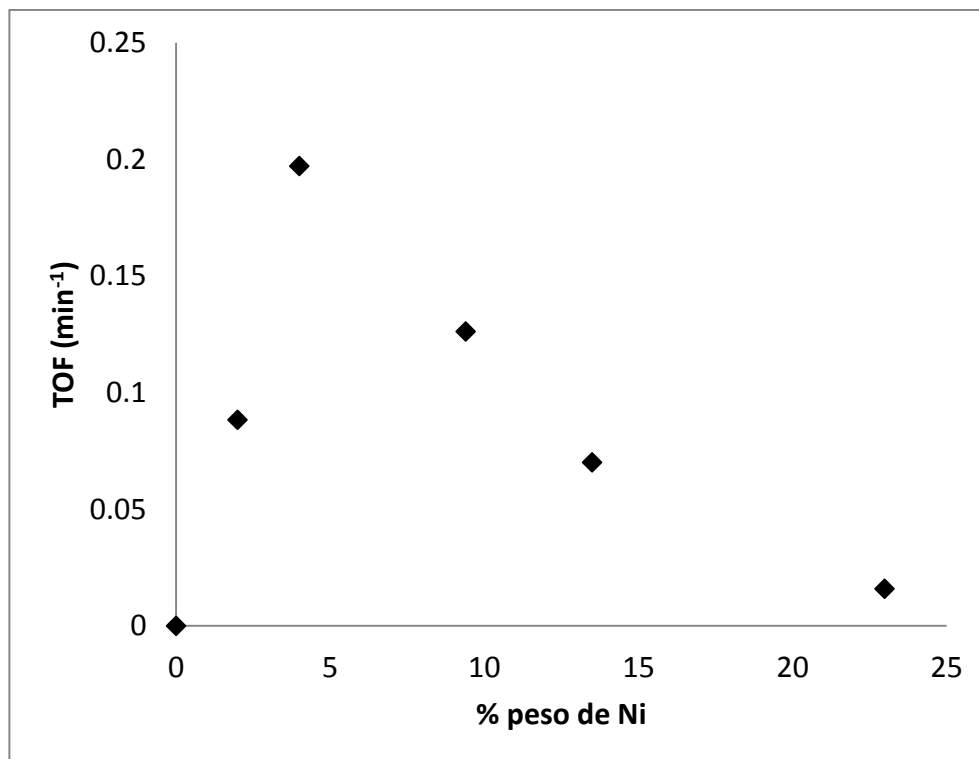
#### 4.4.2 Tasa de recambio y eficiencia catalítica.

Una vez definida la velocidad espacial (VE) para realizar las pruebas de desactivación en régimen cinético se llevó a cabo la reacción a  $700^{\circ}\text{C}$  por un lapso de 4 horas para analizar la tasa de recambio (TOF, por sus siglas en inglés) y la eficiencia catalítica de los catalizadores mX. El TOF ( $\text{min}^{-1}$ ) es el número de ciclos catalíticos por unidad de tiempo. El número de ciclos catalíticos de una reacción se puede calcular al dividir la cantidad de moles convertidos de un reactivo por la cantidad de sitios activos disponibles en el catalizador, el resultado de esto nos

proporciona información acerca de la velocidad y eficacia de un catalizador para llevar a cabo la reacción en función de la cantidad de sitios activos que éste posee [37], en este caso sitios activos de  $\text{Ni}^0$ . En este trabajo no fue posible cuantificar la cantidad de sitios de Ni disponibles para reacción, por lo que se supuso que todo el Ni presente es activo para la reacción. Esta suposición está basada en los resultados de  $\text{H}_2$ -TPR (ver sección 4.3.4) en donde se encontró que para los catalizadores mX la cantidad de Ni reducida en esta prueba fue prácticamente el 100% de la cantidad medida por absorción atómica.

La Figura 16 muestra el TOF de los catalizadores mX en función del porcentaje en peso de Ni contenido en cada catalizador, incluye además el resultado de TOF medido para los catalizadores m02 (1.9% en peso de Ni) y m25 (23% en peso de Ni) con el fin de observar la dependencia del TOF con el contenido de Ni. Se puede notar que los datos tienen una tendencia tipo campana, en donde el catalizador con 5% en peso (m05) presentó el mayor valor de TOF, indicando que este catalizador tiene sitios activos que convierten el metano más rápidamente en comparación con el resto de los catalizadores. La forma de campana muestra una clara dependencia de la conversión de metano a la dispersión y cantidad de Ni en el catalizador, lo cual ha sido confirmado por otros autores donde se menciona que la reacción de RSM es sensible a la dispersión, tamaño y morfología de los sitios activos [38].

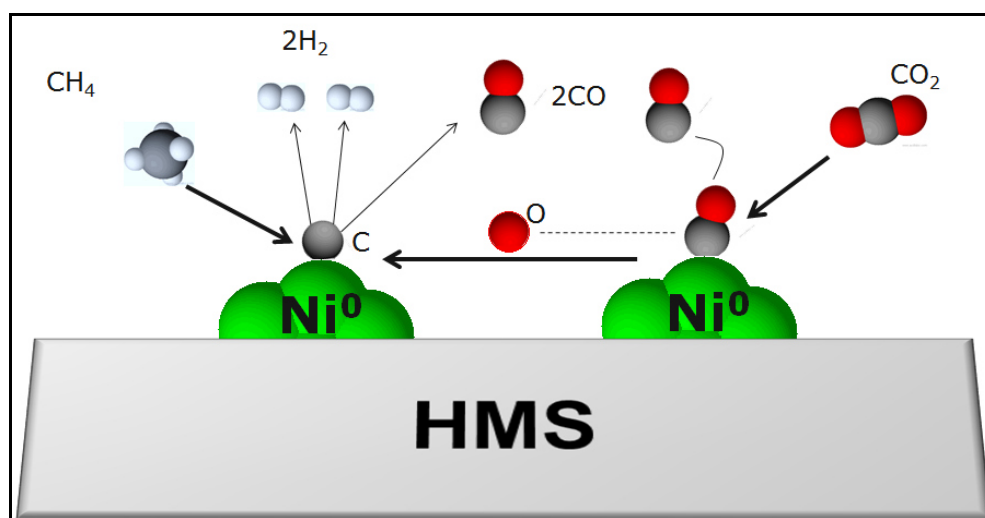




**Figura 16.** TOF en función del porcentaje en peso de Ni en los catalizadores mX. 700 °C y VE=46000 h<sup>-1</sup>.

Para poder explicar el comportamiento observado del TOF respecto a la cantidad de Ni en los catalizadores es necesario examinar el mecanismo propuesto para la reacción de RSM. La Figura 17 muestra una versión simplificada de dicho mecanismo, en donde se propone la participación de dos sitios activos de Ni metálico, sobre los cuales se adsorbe en cada uno de estos sitios una molécula de metano y otra de dióxido de carbono respectivamente [39]. Posteriormente a la adsorción de las moléculas, el CH<sub>4</sub> libera los hidrógenos en pasos secuenciales produciendo dos moléculas de H<sub>2</sub> mientras que el CO<sub>2</sub> sufre una reacción de desproporción, en la cual termina cediendo un átomo de oxígeno al átomo de carbono remanente de la descomposición de CH<sub>4</sub> formando un carbonilo el cual se

desadsorbe en forma de CO, produciendo finalmente el llamado gas de síntesis ( $H_2$  y CO). Por otro lado, el transporte del átomo de oxígeno proveniente del  $CO_2$  al átomo de carbono remanente de la descomposición del metano es considerado el paso determinante de la reacción, es decir la rapidez con la que ocurre este paso determina la tasa de reacción y consecuentemente cualquier característica que inhíba o favorezca este paso se verá reflejado en el TOF.

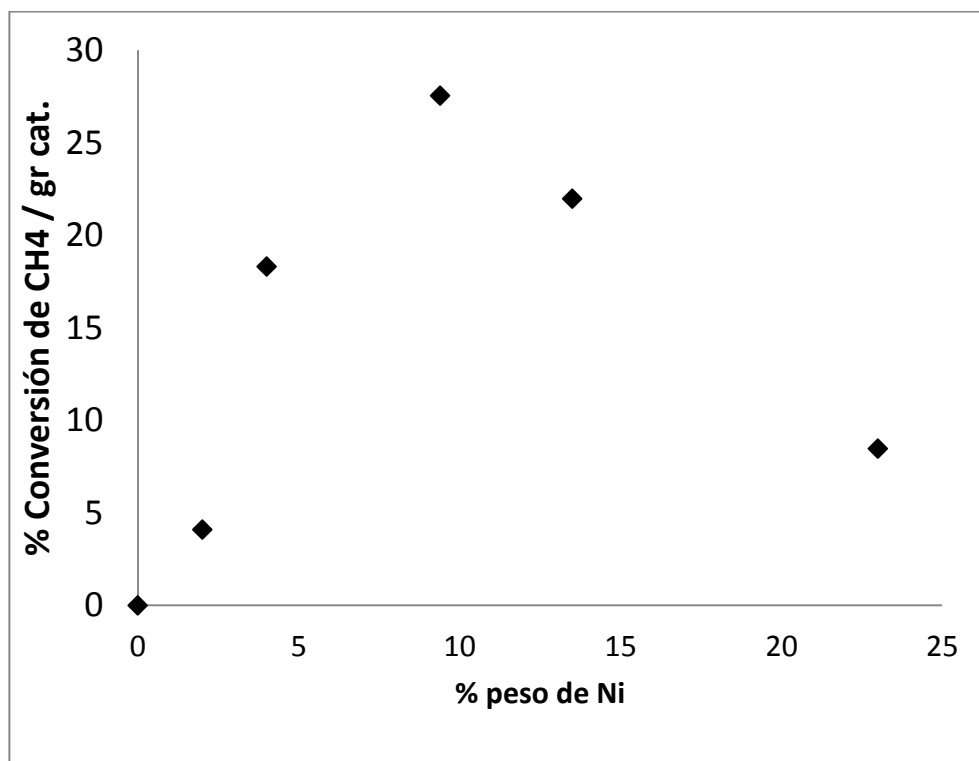


**Figura 17. Mecanismo simplificado para la reacción de reformado en seco de metano (adaptado de [39]).**

Considerando que en el mecanismo propuesto para la reacción del RSM participan dos sitios activos, la distancia entre dichos sitios es crítica para que se lleve a cabo el paso determinante de la reacción. De esta manera, las características del catalizador que afectan mayormente la reacción de RSM son la dispersión y tamaño de los sitio activos [40], [41]. Estas dos características dependen de gran

manera de la cantidad de Ni utilizada, donde cantidades bajas de Ni producen sitios activos pequeños y muy dispersos entre sí, mientras que cantidades grandes de Ni producen sitios grandes y menos dispersos.

Aunque el TOF aporta información valiosa sobre la eficiencia de los sitios activos de Ni presentes en los catalizadores, este dato no representa que tan eficiente es el catalizador para llevar a cabo la reacción de RSM ya que este dato está calculado en base a los moles de Ni en el catalizador y no en la cantidad de catalizador que se utiliza [37]. La Figura 18 muestra la eficiencia catalítica de los catalizadores mX (incluyendo a m02 y m25) la cual es representada por la conversión de metano dividida entre la cantidad de catalizador utilizada. Se puede observar que se tiene una forma de campana similar a los resultados del TOF, pero en este caso se observa que el catalizador m10 es el más eficiente. Este resultado de eficiencia catalítica se puede entender al considerar que el catalizador m05 es el catalizador con los sitios con mayor actividad catalítica, sin embargo éste tiene dos veces menos Ni que el catalizador m10, dando como resultado que el catalizador m10 presente mejor eficiencia catalítica debido a que posee una mayor cantidad de sitios. Asimismo, bajo esta comparación el catalizador m15 también supera en eficiencia al catalizador m05 pero al poseer un TOF mucho menor no alcanza a superar al catalizador m10 a pesar de que posee 3 veces la cantidad de Ni en comparación al catalizador m05.



*Figura 18. Eficiencia catalítica de los catalizadores mX.*

#### 4.4.3 Ajuste de las curvas de desactivación al modelo DMRA

Uno de los grandes problemas que se tiene al llevar a cabo la reacción de RSM es la formación de coque en la superficie del catalizador, lo que conduce a su desactivación y ocasiona además otros problemas de operación en el reactor. Por esta razón, es importante analizar la tasa de desactivación de los catalizadores.

Para estudiar la desactivación de los catalizadores sintetizados se utilizaron las mismas condiciones de reacción que en la medición del TOF (ver Fig 16), ya que bajo estas condiciones se garantiza el régimen cinético, logrando

observar el efecto cinético de la desactivación. Fuera del régimen cinético los datos de desactivación no pueden ser fácilmente recabados ya que el catalizador en “exceso” compensa (efecto de lecho catalítico) la pérdida de actividad del catalizador que se va desactivando [36].

Por otra parte, se ha reportado [42] que la tasa de desactivación de este tipo de catalizadores puede determinarse utilizando el modelo de desactivación con actividad residual (DMRA, por sus siglas en inglés). El modelo DMRA general se presenta en la ecuación 5:

$$-\frac{da}{dt} = \psi_d^*(p_i, T)(a - a_S(p_i, T))^{d^*} \quad (5)$$

Donde  $a$  representa la actividad,  $t$  el tiempo  $d^*$  el orden de desactivación,  $\psi$  es la función de desactivación que depende de la presión parcial del componente ( $p_i$ ) y de la temperatura ( $T$ ) y  $a_s$  es la actividad residual la cual es función de las mismas variables que  $\psi_d$ . Los órdenes de desactivación comúnmente observados son de 1 o 2, para los cuales el modelo adquiere la forma de las ecuaciones 6 y 7 respectivamente al resolver la ecuación 5 considerando operación en condiciones isotérmicas y de flujo constante [42].

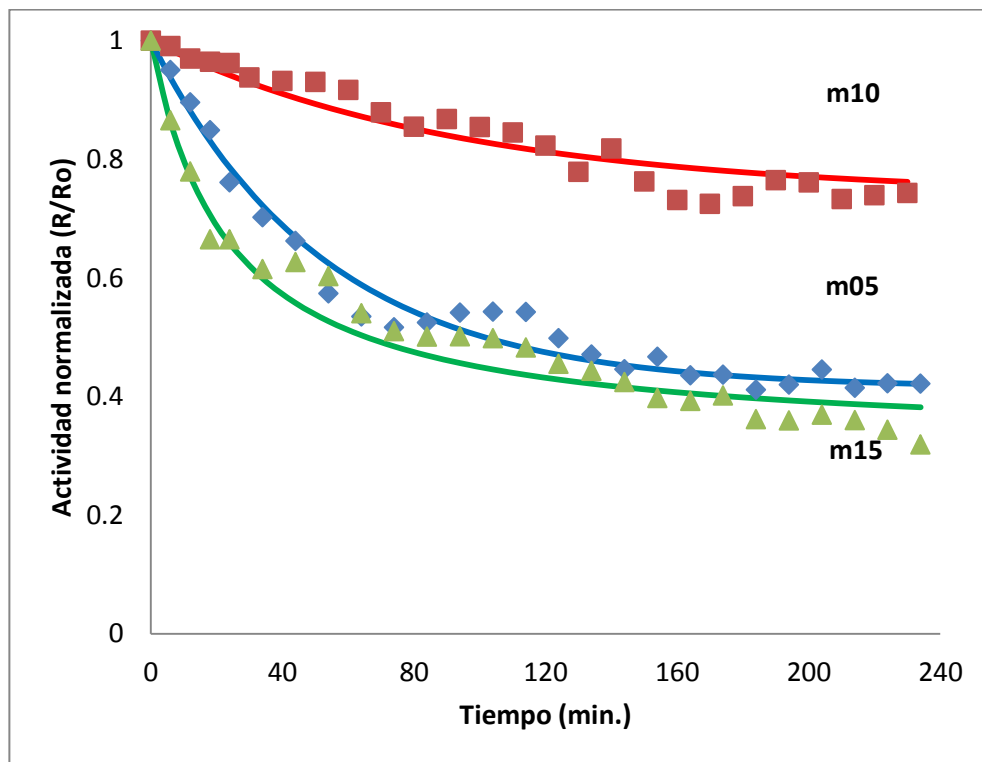
Para  $d^*=1$ :

$$a = a_{S_1} + (1 - a_{S_1}) \exp(-\psi_{d_1}^* t) \quad (6)$$

Para  $d^*=2$ :

$$a = a_{S_2} + \frac{(1 - a_{S_2})}{1 + (1 - a_{S_2})\psi_{d_2}^* t} \quad (7)$$

Con el fin de determinar el orden de desactivación de los catalizadores estudiados, se realizó el ajuste de los datos experimentales con las ecuaciones 6 y 7.



**Figura 19. Pérdida de actividad vs. tiempo para los catalizadores mX.**

En la Figura 19 se muestra la pérdida de actividad en función del tiempo para los catalizadores m05, m10 y m15. Los puntos son los datos experimentales y las líneas continuas el ajuste al modelo DMRA para cada catalizador. Se puede observar que el catalizador m10 tiene una pérdida de actividad menor en

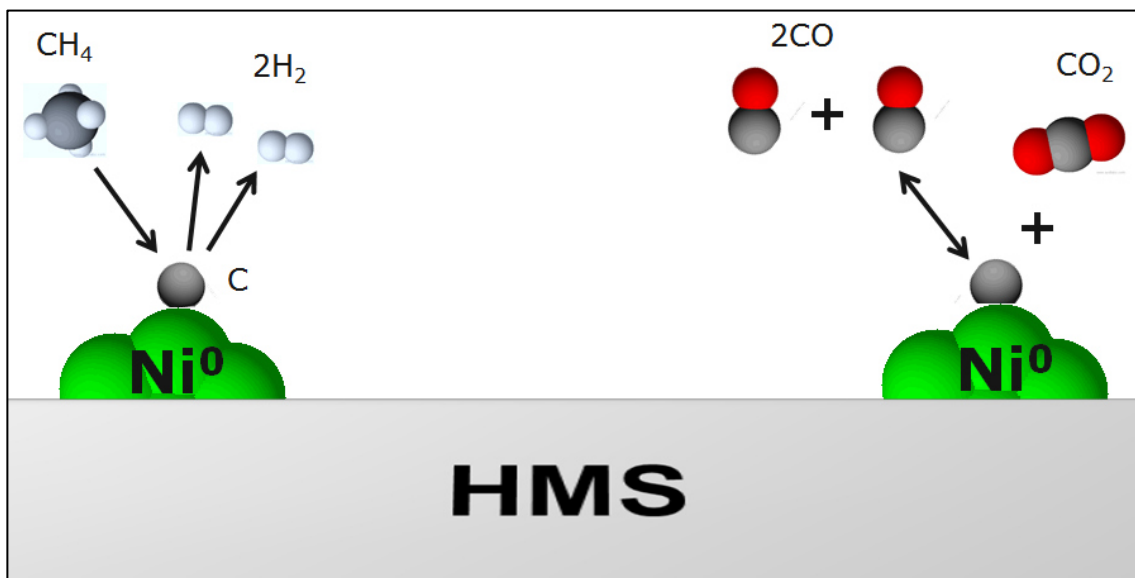
comparación con el resto de los catalizadores reteniendo cerca del 70% de su actividad al término de 4 horas. Los catalizadores m05 y m15 se desactivan más rápidamente reteniendo alrededor del 40% de su actividad al término de 4 horas.

**Tabla 7. Parámetros de desactivación de los catalizadores mX.**

| <b>Catalizador</b> | Orden de desactivación, $d^*$ | Actividad residual, $a_s$ | Constante de desactivación, $\psi$ ( $\text{min}^{-1}$ ) |
|--------------------|-------------------------------|---------------------------|--|
| <b>m05</b>         | 1                             | 0.41                      | 1.90E-02   |
| <b>m10</b>         | 1                             | 0.74                      | 1.05E-02   |
| <b>m15</b>         | 1                             | 0.34                      | 9.73E-03   |

En la Tabla 7 se muestran los parámetros del ajuste DMRA para los catalizadores mX. Los catalizadores m05, m10 y m15 presentaron un orden de desactivación de 1 lo que indica que el proceso de desactivación en estos catalizadores procede con la misma naturaleza química (mismo mecanismo de desactivación). Por otra parte, de la Tabla 7 se observa que las constantes de desactivación tienen la misma tendencia que los valores de TOF para cada catalizador, donde el catalizador más activo (m05) tiene la constante de desactivación más alta y la constante disminuye al incrementar la cantidad de Ni, indicando que entre más activo es el catalizador más rápido se desactivará hasta llegar a su actividad residual.

Cabe resaltar que la rapidez de desactivación y el grado de desactivación son independientes [42], [43], lo cual es evidente al comparar las constantes de desactivación de los catalizadores con la actividad residual de cada catalizador. Donde a pesar de que la constante de desactivación del catalizador m10 es mayor a la del catalizador m15, el catalizador m10 parece estar estabilizándose cerca de los 160 minutos y mantiene una actividad residual de 0.74 mientras que el catalizador m15 aún tiene una tendencia decreciente al término de los 240 minutos. Esta discrepancia se debe a que el modelo no toma en cuenta la cantidad ni calidad de los sitios activos de Ni de cada catalizador.

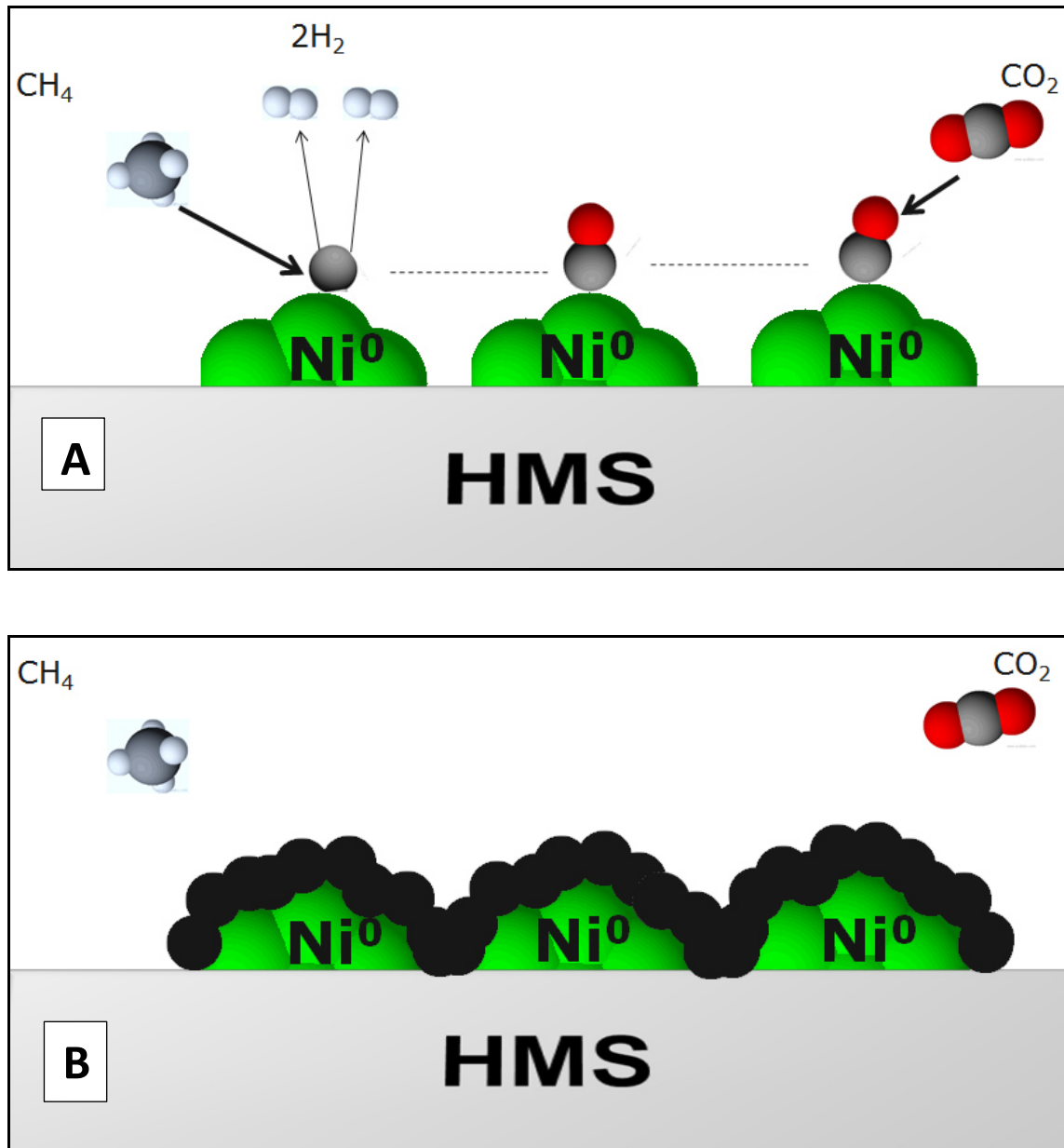


**Figura 20. Desactivación por ensuciamiento con coque a causa de la descomposición de  $\text{CH}_4$  (der.) y reacción de Boudouard (izq.).**



Como se discutió en la sección de H<sub>2</sub>-TPR, los catalizadores mX contienen diversas especies de Ni y están presentes en distinta cantidad en cada catalizador. En el caso del catalizador m05, se observó que los sitios activos de Ni<sup>0</sup> provienen de sitios terminales Si-O-Ni-OH (44.21%) y filosilicato de Ni 1:1 (38.63%) y una pequeña cantidad de NiO (17.16%) de los cuales se sabe que el filosilicato de Ni es resistente a la desactivación por coque [15]. Sin embargo la resistencia a la producción de coque de estas especies puede ser inhibida por consecuencias estructurales. Como se mencionó en la sección de tasa de recambio y eficiencia catalítica la dispersión de los sitios de Ni es importante para que se lleve a cabo el paso determinante de la reacción de RSM. En el caso del catalizador m05 la baja cantidad de Ni sumada a la alta dispersión de los sitios podría ocasionar que algunos sitios activos estén muy separados entre sí ocasionando que no se lleve a cabo el paso determinante de la reacción de RSM (intercambio del átomo de oxígeno) y se favorezcan las reacciones secundarias de descomposición de CH<sub>4</sub> y reacción de Boudouard. La Figura 20 ilustra lo anterior, donde la distancia entre los sitios de Ni es tal que las reacciones en el mecanismo descrito en la Figura 17 no pueden llevarse a cabo, lo que resulta en el ensuciamiento del sitio activo por la descomposición de compuestos de carbono. La deposición de coque sobre el sitio activo fomenta la encapsulación del sitio, ya que el coque depositado interacciona fuertemente con otras especies de carbono (ver Figura 21-B). El favorecimiento de reacciones secundarias debido a problemas de transporte además de tener menor cantidad de sitios activos de Ni resistentes a la desactivación, resulta en una rápida desactivación en el caso del catalizador m05.

En el caso del catalizador m15, éste tiene la mayor cantidad de especies de Ni resistentes a la desactivación (ver Tabla 5) y la constante de desactivación más baja con  $9.73E-03 \text{ min}^{-1}$ , sin embargo presenta la mayor pérdida de actividad con una actividad residual de 0.34. Este comportamiento se puede deber a una combinación de efectos. Por un lado como ya se mencionó anteriormente el modelo DMRA no considera la cantidad y calidad de los sitios activos por lo que la baja constante de desactivación podría ser resultado de tener una mayor cantidad de Ni activo (comparado con el catalizador m05), lo cual conducirá a que tarde más en desactivarse en comparación con el resto de los catalizadores mX. Por otro lado, el tener mayor cantidad de Ni también implica que los sitios no estén tan dispersos como en el caso del catalizador m05. Al haber una menor distancia entre sitios se podrían favorecer las interacciones C-C [44], entre los intermediarios de reacción adsorbidos en los sitios, las cuales conducen a la producción de coque, ocasionando el encapsulamiento de los sitios activos y por consiguiente un mayor grado de desactivación a pesar de tener la mayor cantidad de especies de Ni con sitios activos resistentes a la desactivación (32.03% en peso de filosilicato de Ni 1:1 y 28.71% en peso de filosilicato de Ni 2:1). La Figura 21 ilustra como las interacciones C-C pueden llevar al encapsulamiento de los sitios activos, lo cual impide la interacción con los reactivos inhibiendo la reacción de RSM.



*Figura 21. A) Interacciones C-C y B) desactivación por encapsulamiento.*

Como ya se mencionó, la desactivación de los sitios activos no solo depende de la calidad (actividad intrínseca) y cantidad de los sitios, también depende de propiedades como el tamaño de cristalito y la distribución de los sitios sobre el soporte. En el caso del catalizador m10 se podría suponer que la alta actividad

residual (0.74) es consecuencia de una dispersión de Ni tal que se favorece el paso determinante de la reacción de RSM (intercambio de oxígeno) y a la vez los sitios están lo suficientemente alejados para evitar interacciones C-C, previniendo de esta manera que se favorezca el encapsulamiento. Esto permite en el catalizador un uso eficiente de las especies de Ni (31.59% en peso de filosilicato de Ni 1:1 y 22.54% en peso de filosilicato de Ni 2:1) que favorecen la formación de gas de síntesis, a la vez que se disminuye la rapidez de desactivación. Sin embargo, para poder determinar con certidumbre cuáles de las especies de Ni son las responsables de una mejor selectividad en los catalizadores mX es necesario realizar la caracterización de éstos después de la reacción con técnicas que permitan la identificación del tipo de carbón formado (e.g. RAMAN), y las interacciones del carbón con el Ni (e.g., TEM), así como incrementar el estudio de la desactivación de los catalizadores en condiciones de reacción con diferente composición de alimentación al reactor y a diferente temperatura.

## CAPÍTULO 5

### 5. CONCLUSIONES

Se sintetizaron catalizadores con 2.9, 7.9 y 9.8% en peso de Ni por el método de impregnación por humedad incipiente y 4.0, 9.4 y 13.1% en peso de Ni por el método de síntesis directa modificada. En el intervalo de temperatura de 500-700°C se observó que los catalizadores preparados por impregnación por humedad incipiente (iX) presentaron menor selectividad a la reacción de reformado en seco de metano en comparación con los catalizadores preparados por síntesis directa modificada (mX), mostrando estos últimos rendimientos de CO mayores al 85% incluso en el intervalo de 500-700 °C donde las reacciones de formación de carbón se ven favorecidas termodinámicamente.

De las pruebas de tasa de recambio (TOF) y desactivación se encontró que para los catalizadores mX la actividad por sitio de Ni siguió el orden m05>m10>m15, mientras que la constante de desactivación estimada por medio del modelo de desactivación con actividad residual (DMRA) mostró la misma tendencia, implicando que a mayor actividad de sitio el catalizador alcanzará su actividad residual con mayor rapidez. El catalizador m10 mostró el menor grado de desactivación (actividad residual de 0.74) en comparación con el resto de los catalizadores mX, por lo cual se puede concluir que este catalizador fue el más

selectivo a la reacción de reformado en seco de metano. Del ajuste al modelo DMRA se observó un orden de desactivación de 1 en todos los catalizadores mX, indicando que se tiene el mismo mecanismo de desactivación; en este caso los resultados sugieren que el encapsulamiento por coque es la razón de la pérdida de actividad observada.

Por DRX se observó que la especie de Ni preponderante en los catalizadores iX fue NiO másico y se corroboró por H<sub>2</sub>-TPR la reducción de esta especie de Ni con un pico de reducción centrado a 400 °C. Se encontró que incorporar cantidades de Ni superiores al 5% en peso por este método ocasionó la formación de cúmulos de Ni que favorecen la formación de carbón que obstruyen los poros del soporte.

Por DRX, FTIR y espectroscopia UV-Vis por reflectancia difusa se encontró que los catalizadores mX contienen óxido de Ni (NiO), sitios terminales de Ni (Si-O-Ni-OH), filosilicato de Ni 1:1 (Ni<sub>3</sub>(Si<sub>2</sub>O<sub>5</sub>)(OH)<sub>4</sub>) y filosilicato de Ni 2:1 (Ni<sub>3</sub>(Si<sub>4</sub>O<sub>10</sub>)(OH)<sub>2</sub>) en distintas proporciones. Es a estos filosilicatos de Ni a los que se les atribuye la alta selectividad a la reacción de reformado en seco de metano y la resistencia a la formación de carbón que tienen estos catalizadores, ya que los sitios activos de Ni<sup>0</sup> que producen al reducirse son pequeños y están rodeados de las estructuras remanentes del silicato que dificultan la formación de carbón.

Es necesario hacer más estudios sobre los sitios activos producidos por los filosilicatos de Ni y el tipo de carbón que se produce en este tipo de sitios para determinar con certidumbre el mecanismo de desactivación en los catalizadores mX.

## CAPÍTULO 6

### 6. REFERENCIAS

- [1] S. Wang, G. Q. M. Lu, and G. J. Millar, "Carbon Dioxide Reforming of Methane To Produce Synthesis Gas over Metal-Supported Catalysts: State of the Art," *Energy & Fuels*, vol. 10, no. 4, pp. 896–904, 1996.
- [2] A. W. Budiman, S. H. Song, T. S. Chang, C. H. Shin, and M. J. Choi, "Dry Reforming of Methane Over Cobalt Catalysts: A Literature Review of Catalyst Development," *Catal. Surv. from Asia*, vol. 16, no. 4, pp. 183–197, 2012.
- [3] P. Ferreira-Aparicio, A. Guerrero-Ruiz, and I. Rodríguez-Ramos, "Comparative study at low and medium reaction temperatures of syngas production by methane reforming with carbon dioxide over silica and alumina supported catalysts," *Appl. Catal. A Gen.*, vol. 170, no. 1, pp. 177–187, 1998.
- [4] P. Ferreira-aparicio and I. Rodr, "Mechanistic aspects of the dry reforming of methane over ruthenium catalysts," *Appl. Catal.*, vol. 202, no. 2, pp. 183–196, 2000.
- [5] A. Beuls, C. Swalus, M. Jacquemin, G. Heyen, A. Karelavic, and P. Ruiz, "Methanation of CO \n 2: Further insight into the mechanism over Rh/??-Al \n 2O \n 3 catalyst," *Appl. Catal. B Environ.*, vol. 113–114, pp. 2–10, 2012.
- [6] V. P. Ananikov, "Nickel: The 'Spirited Horse' of Transition Metal Catalysis," *ACS Catal.*, pp. 1964–1971, 2015.
- [7] M. Zangouei, A. Z. Moghaddam, and M. Arasteh, "The influence of nickel loading on reducibility of NiO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts synthesized by sol-gel method," *Chem. Eng. Res. Bull.*, vol. 14, no. 2, pp. 97–102, 2010.
- [8] S. Tomiyama, R. Takahashi, S. Sato, T. Sodesawa, and S. Yoshida, "Preparation of Ni / SiO<sub>2</sub> catalyst with high thermal stability for CO<sub>2</sub> -reforming of CH<sub>4</sub>," *Appl. Catal. A*

*Gen.*, vol. 241, pp. 349–361, 2003.

- [9] J. Chen, J. Zhou, R. Wang, and J. Zhang, "Preparation, characterization, and performance of HMS-supported Ni catalysts for hydrodechlorination of chlorobenzene," *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol. 48, no. 8, pp. 3802–3811, 2009.
- [10] S. Wang and G. Q. M. Lu, "CO<sub>2</sub> reforming of methane on Ni catalysts: Effects of the support phase and preparation technique," *Appl. Catal. B Environ.*, vol. 16, no. 3, pp. 269–277, 1998.
- [11] J. Haber, J. H. Block, and B. Delmon, "Manual of methods and procedures for catalyst characterization (Technical Report)," *Pure Appl. Chem.*, vol. 67, no. 8–9, pp. 1257–1306, 1995.
- [12] W. Wang and M. Song, "Preparation of high nickel-containing MCM-41-type mesoporous silica via a modified direct synthesis method," *Mater. Res. Bull.*, vol. 40, pp. 1737–1744, 2005.
- [13] H. Gamsjäger, F. J. Mompean, Issy-les-Moulineaux (France), NEA Data Bank, and OECD Nuclear Energy Agency, *Chemical thermodynamics of nickel*, no. 6, 2005.
- [14] W. Wang, M. Song, Z. Y. Zhang, and M. Richardson, "Synthesis and characterization of high nickel-containing mesoporous silica via a modified direct synthesis method," *J. Non. Cryst. Solids*, vol. 352, pp. 2180–2186, 2006.
- [15] M. V Sivaiah, S. Petit, J. Barrault, C. Batiot-Dupeyrat, and S. Valange, "CO<sub>2</sub> reforming of CH<sub>4</sub> over Ni-containing phyllosilicates as catalyst precursors," *Catal. Today*, vol. 157, no. 1–4, pp. 397–403, 2010.
- [16] T. A. Zepeda, J. L. G. Fierro, B. Pawelec, R. Nava, T. Klimova, G. A. Fuentes, and T. Halachev, "Synthesis and Characterization of Ti-HMS and CoMo/Ti-HMS Oxide Materials with Varying Ti Content," *Chem. Mater.*, vol. 17, no. 16, pp. 4062–4073, 2005.
- [17] Ş. Özkara-Aydınoğlu, "Thermodynamic equilibrium analysis of combined carbon dioxide reforming with steam reforming of methane to synthesis gas," *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 35, no. 23, pp. 12821–12828, 2010.
- [18] N. A. S. Amin and T. C. Yaw, "Thermodynamic equilibrium analysis of combined carbon dioxide reforming with partial oxidation of methane to syngas," *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 32, no. 12, pp. 1789–1798, 2007.



- [19] M. K. Nikoo and N. A. S. Amin, "Thermodynamic analysis of carbon dioxide reforming of methane in view of solid carbon formation," *Fuel Process. Technol.*, vol. 92, no. 3, pp. 678–691, 2011.
- [20] J. M. Lavoie, "Review on dry reforming of methane, a potentially more environmentally-friendly approach to the increasing natural gas exploitation," *Front. Chem.*, vol. 2, no. November, pp. 1–17, 2014.
- [21] D. Mohammadyani, S. A. Hosseini, and S. K. Sadrnezhad, "Characterization of Nickel Oxide Nanoparticles Synthesized Via Rapid Microwave-Assisted Route," *Int. J. Mod. Phys. Conf. Ser.*, vol. 05, pp. 270–276, 2012.
- [22] P. Burattin, M. Che, and C. Louis, "Characterization of the Ni(II) Phase Formed on Silica Upon Deposition–Precipitation," *J. Phys. Chem. B*, vol. 101, no. 36, pp. 7060–7074, 1997.
- [23] L. A. Saghatforoush, M. Hasanzadeh, S. Sanati, and R. Mehdizadeh, "Ni(OH)<sub>2</sub> and NiO nanostructures: Synthesis, characterization and electrochemical performance," *Bull. Korean Chem. Soc.*, vol. 33, no. 8, pp. 2613–2618, 2012.
- [24] G. W. Brindley, "The Nature and Nomenclature of Hydrous Nickel-Containing Silicates," *Clay Miner.*, vol. 10, no. 4, pp. 271–277, 1974.
- [25] J. C. Park, H. J. Lee, J. U. Bang, K. H. Park, and H. Song, "Chemical transformation and morphology change of nickel-silica hybrid nanostructures via nickel phyllosilicates," *Chem. Commun. (Camb)*, no. 47, pp. 7345–7, 2009.
- [26] M. Kermarec, J. Y. Carriat, P. Burattin, M. Che, and A. Decarreau, "FTIR Identification of the Supported Phases Produced in the Preparation of Silica-Supported Nickel Catalysts," *J. Phys. Chem.*, vol. 98, no. 46, pp. 12008–12017, 1994.
- [27] P. Innocenzi, "Infrared spectroscopy of sol-gel derived silica-based films: A spectral-microstructure overview," *J. Non. Cryst. Solids*, vol. 316, no. 2–3, pp. 309–319, 2003.
- [28] M. V Sivaiah, S. Petit, M. F. Beaufort, D. Eyidi, J. Barrault, C. Batiot-Dupeyrat, and S. Valange, "Nickel based catalysts derived from hydrothermally synthesized 1:1 and 2:1 phyllosilicates as precursors for carbon dioxide reforming of methane," *Microporous Mesoporous Mater.*, vol. 140, no. 1–3, pp. 69–80, 2011.
- [29] F. Prinetto, D. Tichit, R. Teissier, and B. Coq, "Mg- and Ni-containing layered double hydroxides as soda substitutes in the aldol condensation of acetone," *Catal. Today*, vol. 55, no. 3, pp. 103–116, 2000.

- [30] R. Prihod'ko, E. J. . Hensen, M. Sychev, I. Stolyarova, T. E. Shubina, I. Astrelin, and R. A. van Santen, "Physicochemical and catalytic characterization of non-hydrothermally synthesized Mg-, Ni- and Mg-Ni-saponite-like materials," *Microporous Mesoporous Mater.*, vol. 69, no. 1–2, pp. 49–63, 2004.
- [31] R. Chatterjee, S. Banerjee, S. Banerjee, and D. Ghosh, "Reduction of Nickel Oxide Powder and Pellet by Hydrogen," *Trans. Indian Inst. Met.*, vol. 65, no. 3, pp. 265–273, 2012.
- [32] S. Wang, "A Comprehensive Study on Carbon Dioxide Reforming of Methane over Ni/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Catalysts," *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol. 38, no. 7, pp. 2615–2625, 1999.
- [33] M. C. J. Bradford and M. A. Vannice, "Catalytic reforming of methane with carbon dioxide over nickel catalysts II. Reaction kinetics," *Appl. Catal. A Gen.*, vol. 142, no. 1, pp. 97–122, 1996.
- [34] T. R. Pauly and T. J. Pinnavaia, "Pore size modification of mesoporous HMS molecular sieve silicas with wormhole framework structures," *Chem. Mater.*, vol. 13, no. c, pp. 987–993, 2001.
- [35] E. Rodriguez-Castellón, L. Diaz, J. Merida-Robles, P. Maireles-Torres, A. Jiménez-López, and A. Vaccari, "Nickel-impregnated zirconium-doped mesoporous molecular sieves as catalysts for the hydrogenation and ring-opening of tetralin," *Appl. Catal. A Gen.* 240, vol. 240, pp. 83–94, 2003.
- [36] C. Perego, "Experimental methods in catalytic kinetics," *Catal. Today*, vol. 52, no. 2–3, pp. 133–145, 1999.
- [37] M. Boudart, "Turnover Rates in Heterogeneous Catalysis," *Chem. Rev.*, vol. 95, no. 3, pp. 661–666, 1995.
- [38] D. Pakhare and J. Spivey, "A review of dry (CO<sub>2</sub>) reforming of methane over noble metal catalysts," *Chem. Soc. Rev.*, vol. 43, 2014.
- [39] M. M. Barroso Quiroga and A. E. Castro Luna, "Kinetic Analysis of Rate Data for Dry Reforming of Methane," *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol. 46, no. 16, pp. 5265–5270, 2007.
- [40] M. C. J. Bradford and M. A. Vannice, "CO<sub>2</sub> Reforming of CH<sub>4</sub>," *Catal. Rev.*, vol. 41, no. 1, pp. 1–42, 1999.

- [41] X. Lv, J.-F. Chen, Y. Tan, and Y. Zhang, "A highly dispersed nickel supported catalyst for dry reforming of methane," *Catal. Commun.*, vol. 20, pp. 6–11, 2012.
- [42] A. Monzón, E. Romeo, and A. Borgna, "Relationship between the kinetic parameters of different catalyst deactivation models," *Chem. Eng. J.*, vol. 94, no. 1, pp. 19–28, 2003.
- [43] C. H. Bartholomew, "Mechanisms of catalyst deactivation," *Appl. Catal. A Gen.*, vol. 212, no. 1–2, pp. 17–60, 2001.
- [44] M. Argyle and C. Bartholomew, "Heterogeneous Catalyst Deactivation and Regeneration: A Review," *Catalysts*, vol. 5, no. 1, pp. 145–269, 2015.

## RESUMEN AUTOBIOGRAFICO

Víctor Gerardo de la Cruz Flores

Candidato para el Grado de

Maestría en Ciencias con Orientación en Procesos Sustentables

Tesis: ACTIVIDAD Y DESACTIVACIÓN DE *Ni* en *HMS* PARA EL REFORMADO DE METANO CON  $CO_2$

Campo de estudio: Ciencias Químicas

### Biografía

Datos Personales: Nacido en Monterrey, Nuevo León, el 4 de abril de 1991, hijo de Gerardo de la Cruz Fuentes y Lucina Flores Padilla.

Educación: Egresado de la Universidad Autónoma de Nuevo León, grado obtenido de Ingeniero Químico en 2013.

Experiencia Profesional: Ingeniero de Producción en la empresa PQM, S.A. de C.V. desde Agosto 2012 hasta Diciembre 2012.