

REFORMADO DE CH₄ CON CO₂ SOBRE CATALIZADORES DE Ni-Zn-Al CON ESTRUCTURA ESPINELA

M. Blesa, E. Romero-Pascual, y A. Monzón*

Dpto. Ing. Química y TMA, Fac. de Ciencias, Universidad de Zaragoza, Zaragoza 50009, España

Resumen

En este trabajo se estudia la preparación, caracterización y aplicación al reformado de metano con CO₂ de un catalizador de Ni-Zn-Al, con un análisis de la influencia de la composición de la alimentación y de la temperatura de reacción en la actividad catalítica y en la formación de coque. Se ha comprobado que la actividad del catalizador presenta un máximo cuando la alimentación de reactantes es equimolar. Ello se debe a un efecto sinérgico entre el carbono producido por la descomposición de metano y el oxígeno generado de la descomposición de CO₂, estableciéndose un equilibrio entre la reducción y la oxidación de los centros activos de la interfase metal-soporte. Se ha observado que la formación de coque se produce principalmente a partir de metano, y tiene una estructura grafitica. Para relación molar CH₄:CO₂=1:2 el coque producido es prácticamente nulo, si bien la actividad es inferior a la obtenida con relación molar 1:1. A pesar de que a altas temperaturas se produce reducción de parte del Zn²⁺ y posterior sublimación del zinc metálico generado, la estructura espinela del catalizador se mantiene, y no se observa un efecto apreciable sobre la actividad y selectividad catalíticas durante el tiempo estudiado. Así mismo, la actividad del catalizador estudiado se mantiene en condiciones bajo las cuales la producción de coque es más drástica. Se ha desarrollado un modelo cinético para predecir la evolución del peso del catalizador durante la reacción.

Palabras clave: Reformando de metano, catalizadores de níquel, espinelas.

Abstract

In this work we report the preparation, characterization, and catalytic behaviour over methane reforming with CO₂ of a Ni-Zn-Al sample, checking the influence of both the feed composition and the reaction temperature over the catalytic activity and coke formation. The activity of the catalyst depends on the feed composition and has a maximum when CH₄:CO₂ is 1:1. This fact is due to a synergic effect between the carbon produced from methane decomposition and the oxygen generated from CO₂ dissociation, resulting a redox equilibria at the metal-support interface. At these conditions CO₂ acts as controlling reagent, but for CH₄:CO₂=1:2 this fact is cancelled, and no coke is produced, though the activity is lower than when ratio is 1:1. Coke deposits are graphitic, and they are mainly due to methane cracking. In spite of part of Zn²⁺ reduction and lost of subsequent Zn by evaporating occurs at high temperatures, spinel structure is maintained and no effect in catalytic activity and selectivity is observed during the studied time on stream. Catalyst stability is maintained also under higher coke formation conditions. A model has been developed representing both the initial loss of weight due to reduction and the coke produced during reaction.

Key words: methane reforming, nickel catalyst, spinels.

1. Introducción

En los últimos años ha tomado gran interés la reacción de reformado de metano con CO₂ (Rostrup-Nielsen y Bak Hansen, 1993; Bradford y Vannice, 1999) para obtener gas de síntesis (H₂+CO) ya que ofrece muchas ventajas frente a otros procesos: aprovechamiento de gases causantes del efecto invernadero, la posible utilización como sistema de almacenamiento

y transporte de energía, disponibilidad simultánea y a bajo coste de los reactantes en yacimientos naturales, y una relación de productos H₂:CO=1:1 favorable para la síntesis de hidrocarburos ligeros y compuestos oxigenados como ácido acético y metanol.

Se ha estudiado un número elevado de catalizadores soportados y los basados en Ni son prometedores tanto desde el punto de vista de la actividad que permiten alcanzar

* Autor para la correspondencia. E-mail: amonzon@posta.unizar.es
Tel: (34) 976761157 Fax: (34) 976762142

como de su bajo coste. Sin embargo, el principal problema del níquel es su gran tendencia a la formación de coque (Zhang y Verykios, 1994). Desde el punto de vista industrial se plantea el desarrollo de catalizadores basados en Ni con baja tendencia a la formación de depósitos carbonosos y con alta actividad para la reacción, como alternativa a la utilización de catalizadores basados en metales nobles, que son altamente activos y presentan baja tendencia a la formación de coque, pero tienen un alto coste.

El carácter fuertemente endotérmico de la reacción de reformado de metano con CO_2 hace necesario trabajar a altas temperaturas de operación para la obtención de conversiones elevadas, lo que provoca que la mayoría de los catalizadores, en estas condiciones, sufran una fuerte desactivación por sinterización y/o, dependiendo del catalizador, transformación de las fases componentes entre sus componentes (Gadalla y Bower, 1988). Por tanto, sería recomendable trabajar a temperaturas inferiores (Chen y Ren, 1994), por lo que es necesario el desarrollo de un catalizador con una estructura que limite la formación de depósitos carbonosos, y que presente una elevada actividad (Rodríguez y col., 1997).

Cheng y col., 1996, estudiaron la influencia de la adición de óxidos de La, Ce, Mg, y Ca como promotores de un catalizador de $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$, dando como resultado un efecto de promoción en la actividad inicial. De este modo, la utilización de óxidos con centros activos de carácter básico, que presentan un mayor grado de interacción de la molécula de CO_2 con el soporte, frente a otros óxidos más ácidos, resulta en un aumento de la actividad de los catalizadores para esta reacción. Por otra parte, los gases reactantes empleados para reformado suelen contener impurezas (siendo una de las más importantes el azufre) que conducen al envenenamiento del catalizador y los sistemas de desulfuración empleados en las plantas de reformado con

vapor de agua utilizan óxido de zinc. Asimismo, la incorporación de ZnO en catalizadores $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$ conduce a una efectiva reducción de la formación de coque en la reacción de hidrogenación de acetileno (Rodríguez y col., 1997, Rives y col., 1998). Se ha decidido, por todo ello, y dadas sus características básicas (Auroux y Gervasini, 1990), la presencia de ZnO en el catalizador de Ni-Al con la estructura espinela.

En este trabajo se estudia la preparación, caracterización y aplicación al reformado de metano con CO_2 de un catalizador de Ni-Zn-Al . Se ha investigado la influencia de la composición de la alimentación y de la temperatura de reacción en la actividad catalítica y en la formación de coque. Por último se ha desarrollado un modelo cinético que predice la reducción del catalizador y la reducción simultánea del coque durante la reacción.

2. Metodología experimental

El catalizador empleado, de fórmula nominal $(\text{NiO})(\text{ZnO})_3\text{Al}_2\text{O}_3$, se ha preparado por coprecipitación a pH y temperatura constantes ($\text{pH}=7$ y $T=60^\circ\text{C}$), mediante la adición simultánea de K_2CO_3 1M y una disolución 1M de nitratos de Ni, Zn y Al (Aldrich, 99% pureza). El precursor hidratado obtenido se ha calcinado en flujo de N_2 a 800°C durante 10 h. Los espectros de DRX han sido obtenidos en un difractómetro Rigaku/Max utilizando radiación $\text{Cu-K}\alpha$. Se ha empleado la ecuación de Scherrer para calcular, a partir de los espectros de difracción de rayos X, el tamaño medio de partícula de NiO y de Ni , en los planos (012) y (111), respectivamente. El perfil de reducción a temperatura programada (TPR) se ha realizado en un equipo provisto de un detector de conductividad térmica, con una corriente de gases $\text{H}_2(5.7\%)/\text{N}_2$ y una velocidad de calentamiento de $5^\circ\text{C}/\text{min}$. La superficie específica del sólido (área BET) se ha medido en un equipo Micromeritics,

modelo Pulse Chemisorb 2700, mediante adsorción de N_2 a 77K.

Los ensayos cinéticos se han llevado a cabo en un reactor de lecho fijo, equipado con un sistemas automáticos de control de flujo (Brooks Instruments modelo 5850TR) y temperatura (Eurotherm 818P) y conectado a un cromatógrafo de gases (HP 5890 series II) con TCD. Las medidas de formación de coque y de oxidación a temperatura programada (TPO) se han realizado en una termobalanza (C. I. Electronics modelo MK2). La activación (reducción) de la muestra se ha llevado a cabo siempre "in situ" en atmósfera de $H_2:N_2=50:100$ (flujo total 150 ml/min) a 600°C durante 2 h. La masa de catalizador empleada ha sido de 100 mg. con un flujo total de 400 cm^3/min . Se han realizado ensayos con diferentes temperaturas de reacción (600, 650, 700 y 800°C) para una alimentación fija $CH_4:CO_2:N_2=100:100:200$ (mlN/min) (flujo total de 400 mlN/min). Asimismo, para una temperatura constante de 800°C, se ha llevado a cabo otra serie de experimentos variando la composición de la alimentación $CH_4:CO_2:N_2$ (33:66:200, 50:50:200 y 66:33:200) (flujo total de 300 mlN/min).

2.1. Teoría

En la Fig. 1 se presenta un resultado típico de la evolución del peso del catalizador durante la reacción (curva a). Esta curva muestra la existencia de un descenso inicial del peso, hasta alcanzar un mínimo y un posterior crecimiento hasta el final de la reacción. La presencia del tramo inicial de pérdida de peso (curva c) se ha atribuido a la reducción adicional que sufre el catalizador durante la reducción, ya que la temperatura de reducción utilizada es inferior a la de reacción, y que la atmósfera de reacción es reductora. Por otra parte, simultáneamente y desde el comienzo de la reacción se forma coque sobre la superficie del catalizador (curva b), lo que provoca el aumento de peso

observado. A partir de estas consideraciones la variación global del peso (W) puede expresarse a partir del siguiente modelo cinético:

$$\frac{dW}{dt} = \left(-\frac{dW}{dt} \right)_{reducción} + \left(\frac{dW}{dt} \right)_{coque} \quad (1)$$

Se ha tomado un modelo potencial para expresar la cinética de reducción:

$$\left(-\frac{dW}{dt} \right)_{reducción} = k_r \cdot W^p \quad p = 1, 2 \quad (2)$$

Al integrar la ecuación 2 para valores de $p=1$ ó 2 se obtiene:

$$p = 1;$$

$$\Delta W_{reducción} = -W_0 \left(1 - e^{-k_r \cdot t} \right) \quad (3)$$

$$p = 2;$$

$$\Delta W_{reducción} = -W_0 \left(1 - \frac{1}{1 + k_r \cdot t} \right) \quad (4)$$

En las ecuaciones anteriores W_0 representa la máxima cantidad de peso perdida por reducción. Por otra parte, la cinética de formación de coque se ha representado también mediante un modelo potencial:

$$\left(\frac{dW}{dt} \right)_{coque} = k_c \cdot C_c^m \quad (5)$$

Mediante la integración de la ecuación anterior se obtiene el modelo de Voorhies:

$$Cc = A \cdot t^n \quad (6)$$

donde $k_c = n \cdot A^{1/n}$ y

$$m = \frac{n-1}{n}$$

Por lo tanto, la evolución global del peso del catalizador puede expresarse mediante las siguientes ecuaciones:

$$p = 1;$$

$$\Delta W = A \cdot t^n - W_0 \left(1 - e^{-k_r \cdot t}\right) \quad (7)$$

$$p = 2;$$

$$\Delta W = A \cdot t^n - W_0 \cdot \frac{k_r \cdot t}{1 + k_r \cdot t} \quad (8)$$

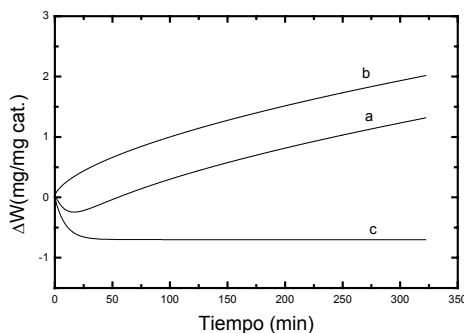


Fig. 1. Evolución típica del peso del catalizador durante la reacción (curva a), proceso de formación de coque (curva b) y proceso de reducción (curva c).

3. Resultados y discusión

3.1. Caracterización del catalizador

La superficie específica BET del sólido calcinado es de $39 \text{ m}^2/\text{g}$, la cual puede considerarse elevada, dadas las drásticas condiciones de tratamiento. En la Figura 2 se presenta el espectro de difracción de la muestra calcinada, observándose una estructura tipo espinela (ZnAl_2O_4 , NiAl_2O_4), así como picos correspondientes a ZnO y NiO . El tamaño medio de partícula de NiO calculado mediante la ecuación de Scherrer es $85 \text{ \AA}$.

El resultado de la reducción a temperatura programada (Fig. 3) muestra una zona de reducción hacia 400°C (partículas de NiO de mayor tamaño), y un pico, de mayor área, con máximo a 660°C , que corresponde a la reducción de Ni^{2+} con alta interacción con el soporte (NiAl_2O_4 y/o partículas de

NiO de menor tamaño) (Rodríguez y col., 1997).

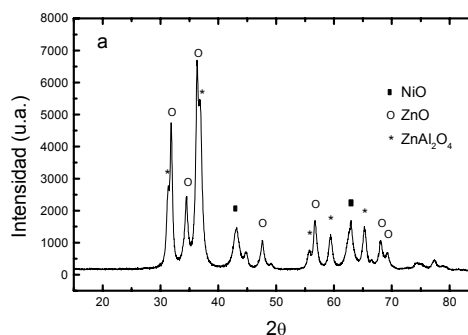


Fig. 2. Espectro de difracción de rayos X después de la calcinación del catalizador a 800°C .

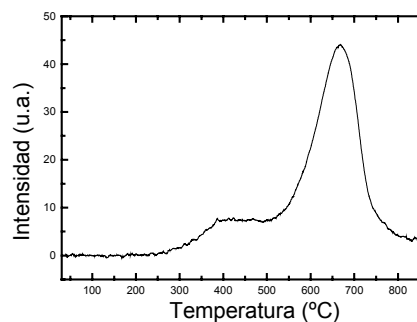


Fig. 3. Perfil de reducción a temperatura programada.

3.2. Actividad catalítica. Influencia de la composición de la alimentación

Los estudios cinéticos se han llevado a cabo para relaciones de alimentación $\text{CH}_4:\text{CO}_2:\text{N}_2=33:66:200$, $50:50:200$, y $66:33:200$ (en ml/min). Como se puede observar en la Fig. 4, no se observa un aumento de la conversión de metano al cambiar la relación $\text{CH}_4:\text{CO}_2$ de 1:1 a 1:2, dado que se alcanzan niveles de conversión cercanos al equilibrio. No obstante, para la relación 1:1 se encuentra que la conversión de metano es claramente superior a la de CO_2 , en contradicción a otros resultados normalmente reportados en la literatura (Bradford y Vannice, 1999). Esto implica que el dióxido

de carbono se activa en menor medida que el metano sobre este catalizador, y por lo tanto, se puede decir que el CO_2 ejerce como reactivo limitante en el desarrollo de la reacción de reformado de metano con CO_2 .

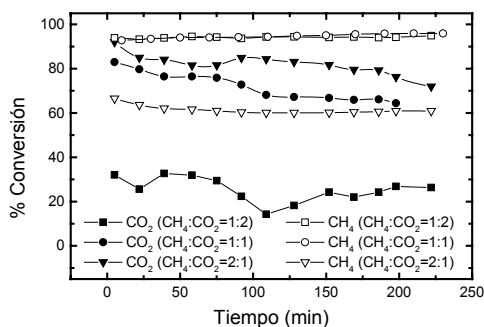


Fig. 4. Variación de la conversión de CH_4 y CO_2 en función del tiempo a 800°C .

El mecanismo más aceptado en bibliografía supone que tanto el CH_4 como el CO_2 se activan mutuamente. Lercher y col. (1997), y Resasco y col. (1998), utilizando catalizadores de Pt soportado, proponen que la reacción transcurre mediante un mecanismo bifuncional, de manera que la activación del metano se produce en la fase metálica, mientras que el CO_2 se disocia en el soporte o en la interfase metal-soporte.

Esto supone que ambos productos se podrían obtener independientemente. Sin embargo, estos autores muestran además que la extensión de la interfase metal-soporte determina no sólo la actividad, sino también la estabilidad del catalizador. Ello es debido a la reacción entre el carbón generado por la descomposición del metano y el oxígeno atómico proveniente de la descomposición del CO_2 . Esta última se da principalmente en los centros activos situados en la interfase metal-soporte. Por tanto, la continua oxidación (causada por el oxígeno obtenido de la descomposición del CO_2) y reducción (por el H_2 o bien el C provenientes de la descomposición del metano) de los centros activos de la interfase explican la actividad y

estabilidad del catalizador y determinan el nivel de coque alcanzado durante la reacción.

Como se puede observar en la Fig. 4, la relación $\text{CH}_4:\text{CO}_2$ más favorable para la obtención de altas conversiones de ambos reactantes es la 1:1 lo que concuerda con el mecanismo para muestras de Pt, anteriormente mencionado. Así, Luo y cols. (1999), trabajando con un catalizador $\text{Ni-La}_2\text{O}_3/5\text{A}$ soportado, demostraron mediante técnicas de pulsos alternativos de CO_2 y CH_4 , que las cantidades convertidas de uno u otro reactivo se incrementan cuando la cantidad de H y O, respectivamente, en la superficie es superior. El resultado es que CO_2 y CH_4 se activan sinérgicamente, conduciendo a una mayor actividad y estabilidad en los catalizadores que facilitan esta interacción.

La relación H_2/CO (Fig. 5) obtenida para los tres casos estudiados decrece al disminuir la relación $\text{CH}_4:\text{CO}_2$, ya que al elevar la cantidad de CO_2 introducida, se produce más CO y menos H_2 , por lo que el cociente H_2/CO disminuye. El hecho de que la relación $\text{H}_2:\text{CO}$ sea menor que 1, aún en el caso de una alimentación equimolar de los dos reactivos, se debe a la existencia simultánea de la reacción inversa de “water-gas shift”.

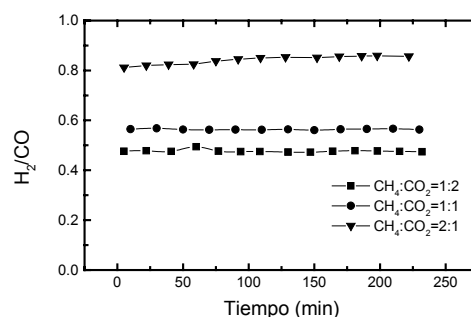
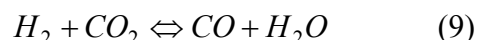


Fig. 5. Influencia de la alimentación en la evolución de la relación H_2/CO con el tiempo.

El rendimiento a H_2 (Fig. 6) aumenta con la proporción de CH_4 en la alimentación. Sin embargo, no se aprecia una diferencia importante entre los resultados obtenidos para una alimentación $CH_4:CO_2=1:1$ y $CH_4:CO_2=2:1$ ya que se alcanzan valores de conversión de metano cercanos a los de equilibrio en los dos casos. En cuanto al CO, presenta su mayor rendimiento en el caso de una relación $CH_4:CO_2=1:1$.

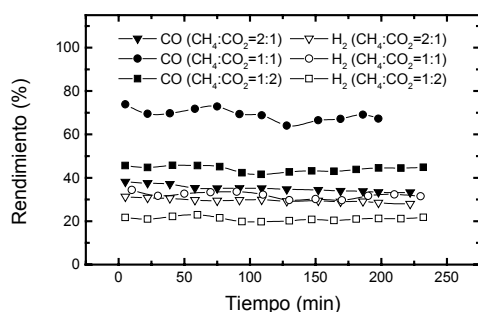


Fig. 6. Evolución en el tiempo del rendimiento a H_2 y CO dependiendo de la composición de la alimentación.

En la Fig. 7 se muestra la evolución del peso de la muestra a lo largo de la reacción para las diferentes composiciones de la alimentación. En todos los casos se aprecia un descenso inicial del peso, correspondiente a la reducción del catalizador a $800^\circ C$, debida tanto a los gases reactantes (CH_4) como a los productos (H_2 y CO). En esta figura se observa que la velocidad de formación de coque aumenta con la relación $CH_4:CO_2$, lo que indica que en este catalizador, la formación de depósitos carbonosos proviene mayoritariamente de la descomposición de metano (Chen y Ren, 1994), y no tanto de la descomposición del CO. Así, al aumentar la relación $CH_4:CO_2$ el craqueo de metano viene a ser la reacción dominante, produciéndose carbono e hidrógeno. Sin embargo, se observa que la cantidad de H_2 que se obtiene para la relación 2:1 (Fig. 6) no corresponde con el que teóricamente se debería obtener a partir de la descomposición

de metano que se observa en la Fig. 7. Dicho valor es muy similar al obtenido para relación 1:1, mientras que el aumento de peso (coque) es claramente superior. Este hecho puede ser debido a: (a) la formación de un coque más hidrogenado, (b) al consumo de parte del H_2 en una reacción lateral no considerada (posible reducción del soporte), o (c) más probablemente, la reacción del C (proveniente del metano) con el oxígeno (generado a partir de la descomposición de CO_2) se ve limitada al aumentar la relación $CH_4:CO_2$, de tal forma que el carbono se va acumulando progresivamente. Este hecho supone el deficiente aporte de oxígeno en la interfase metal-soporte, para que el coque generado se vea convertido en CO. Esto se corrobora con el hecho de que la producción de CO se ve disminuida respecto a la relación 1:1 (Fig. 6), mientras que la cantidad de H_2 generada es similar (máximo termodinámico en la cantidad convertida de metano).

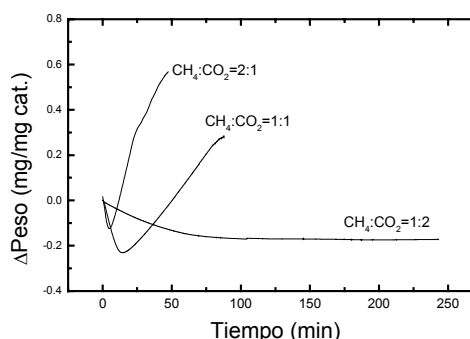


Fig. 7: Influencia de la relación $CH_4:CO_2$ en los perfiles de variación del peso.

En la curva correspondiente a la relación $CH_4:CO_2=1:2$, tras el periodo de reducción inicial, no hay aumento de peso, lo que en principio indica que todo el coque que se genera se elimina por reacción con el oxígeno superficial.

En las Tablas 1 y 2 se muestran los resultados obtenidos del ajuste de las curvas a las ecuaciones 7 y 8. En todos los casos se ha obtenido un excelente ajuste como lo indican los bajos valores del error estándar de cada

parámetro y del valor de χ^2 . En paralelo a la relación H_2/CO (Fig. 5), el valor de la constante cinética de reducción, k_r , aumenta con la relación $CH_4:CO_2$. En cuanto al término correspondiente a la velocidad neta de formación de coque, se observa que en los casos de $CH_4:CO_2=2:1$ y $1:1$ el valor de n es prácticamente el mismo y A es mayor cuanto más elevada es la cantidad de CH_4 , lo que

indica que este reactante genera principalmente el coque (Fig. 7). Para los dos modelos, los resultados obtenidos siguen la misma tendencia, y desde el punto de vista estadístico el modelo propuesto por la ecuación 7 permite un ajuste ligeramente mejor, según el valor de χ^2 que el propuesto por la ecuación 8.

Tabla 1. Parámetros cinéticos de la reducción y la formación de coque. Influencia de la relación $CH_4:CO_2$. $p=1$.

$$\Delta W = A \cdot t^n - W_0(1 - e^{-k_r \cdot t})$$

$CH_4:CO_2$	W_0	k_r	A	n	χ^2
1:2	$0.2 \pm 8.1 \cdot 10^{-4}$	$2.6 \cdot 10^{-2} \pm 1.5 \cdot 10^{-4}$	$5.9 \cdot 10^{-2} \pm 2.7 \cdot 10^{-4}$	$0.3 \pm 9.1 \cdot 10^{-3}$	$3.0 \cdot 10^{-5}$
1:1	$0.7 \pm 4.8 \cdot 10^{-3}$	$1.1 \cdot 10^{-1} \pm 7.0 \cdot 10^{-4}$	$6.3 \cdot 10^{-2} \pm 1.7 \cdot 10^{-3}$	$0.6 \pm 5.1 \cdot 10^{-3}$	$4.0 \cdot 10^{-5}$
2:1	$0.6 \pm 6.4 \cdot 10^{-3}$	$2.9 \cdot 10^{-1} \pm 2.7 \cdot 10^{-3}$	$1.4 \cdot 10^{-1} \pm 3.4 \cdot 10^{-3}$	$0.6 \pm 5.4 \cdot 10^{-3}$	$7.2 \cdot 10^{-6}$

Tabla 2. Parámetros cinéticos de la reducción y la formación de coque. Influencia de la relación $CH_4:CO_2$. $p=2$.

$$\Delta W = A \cdot t^n - W_0 \cdot \frac{k_r \cdot t}{1 + k_r \cdot t}$$

$CH_4:CO_2$	W_0	k_r	A	n	χ^2
1:2	$0.4 \pm 2.4 \cdot 10^{-3}$	$2.1 \cdot 10^{-2} \pm 2.8 \cdot 10^{-4}$	$1.2 \cdot 10^{-2} \pm 4.4 \cdot 10^{-4}$	$0.5 \pm 6.3 \cdot 10^{-3}$	$3.6 \cdot 10^{-4}$
1:1	$1.3 \pm 8.3 \cdot 10^{-3}$	$9.6 \cdot 10^{-2} \pm 1.0 \cdot 10^{-3}$	$1.3 \cdot 10^{-1} \pm 2.8 \cdot 10^{-3}$	$0.5 \pm 3.9 \cdot 10^{-3}$	$5.0 \cdot 10^{-5}$
2:1	$1.1 \pm 3.3 \cdot 10^{-2}$	$0.4 \pm 2.9 \cdot 10^{-2}$	$2.9 \cdot 10^{-1} \pm 1.9 \cdot 10^{-2}$	$0.5 \pm 1.3 \cdot 10^{-2}$	$1.0 \cdot 10^{-5}$

3.3. Influencia de la temperatura de operación

En la Fig. 8 se muestra la evolución de la conversión del CH_4 y CO_2 en función de la temperatura de operación entre 600 y 800°C. De acuerdo a lo esperado se observa un aumento de ambas conversiones con la temperatura, siendo siempre mayor la conversión de metano que la de CO_2 .

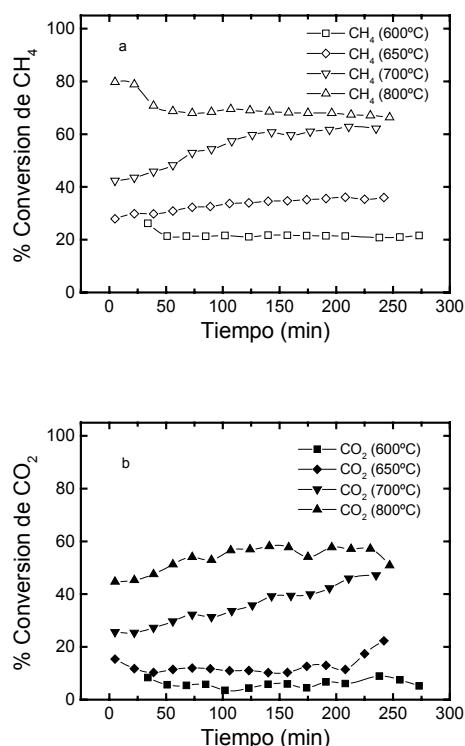


Fig. 8. Influencia de la temperatura en la conversión de a) CH_4 y b) CO_2 .

En la Fig. 9 se muestra la influencia de la temperatura de operación sobre la relación H_2/CO . A temperaturas superiores a 600°C el valor de la relación H_2/CO presenta valores entre 0.46 y 0.50. Sin embargo, a 600°C la relación H_2/CO varía entre 0.58 y 0.54, siendo ligeramente superior al resto. Esto se debe a que el proceso de reducción adicional del catalizador durante la reacción sólo se produce si la temperatura de operación es superior a 600°C, que es la temperatura de

activación. Durante la reducción, el catalizador consume H_2 y esto hace que la relación H_2/CO disminuya.

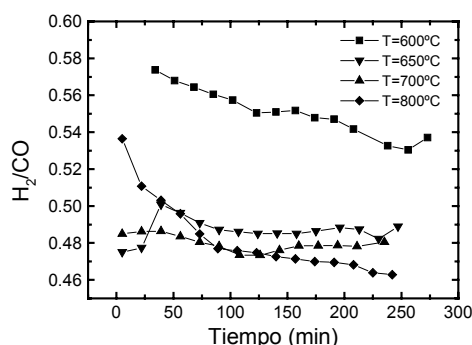


Fig. 9. Relación H_2/CO en función de la temperatura de operación.

En la Fig. 10 se muestra la evolución del rendimiento a CO e H_2 en función de la temperatura. En todos los casos estudiados el valor del rendimiento a CO es mayor que el rendimiento a H_2 , lo que se debe a la reacción inversa de “water-gas shift”. Se observa, asimismo, que la diferencia entre los rendimientos de CO y H_2 crece al aumentar la temperatura de reacción, lo que puede deberse a un consumo adicional de hidrógeno debido a la reducción simultánea del catalizador a elevadas temperaturas del catalizador.

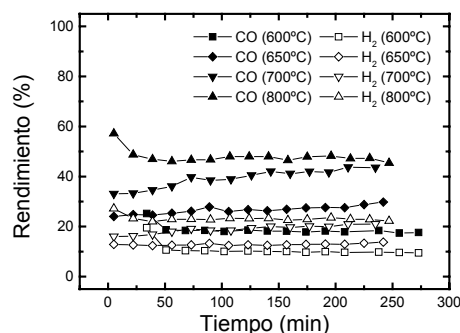


Fig. 10. Influencia de la temperatura de reacción en el rendimiento a H_2 y a CO .

Respecto a la formación de coque, en la Fig. 11 se observa que el descenso inicial del peso de la muestra es más acusado a altas

temperaturas. Ello contribuye, así mismo, al notable aumento de la actividad entre 650°C y 700°C (Fig. 8). El aumento de la actividad del catalizador con la temperatura de operación supone que también aumente la cantidad y la velocidad de formación de coque. Por otra parte, se observa que la velocidad de formación de coque prácticamente se mantiene constante en el intervalo de tiempo estudiado. Ello puede estar directamente relacionado con la deposición de carbono en forma de filamentos, los cuales crecen de forma lineal con el tiempo, y generalmente no producen una pérdida de actividad del catalizador, puesto que las partículas metálicas siguen expuestas a los gases reactantes (Baker, 1989).

En las Tablas 3 y 4 se presentan los valores de los parámetros cinéticos de reducción (k_r) y de formación de coque (A , n). A baja temperatura el proceso de reducción es despreciable.

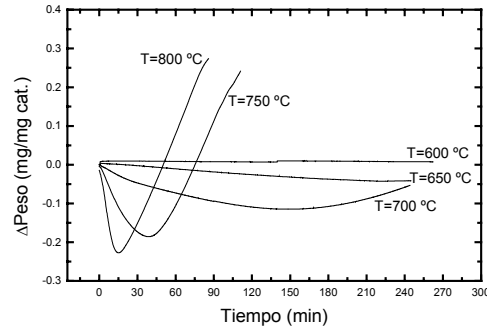


Fig. 11. Influencia de la temperatura en el perfil de variación del peso.

Al aumentar la temperatura de operación, aumenta tanto k_r como el valor del parámetro A , lo que indica que tanto el proceso de reducción como el de formación de coque se aceleran.

De nuevo se observa que los ajustes son excelentes, siendo una vez más, la ecuación 7 la mejor ajuste proporciona.

Tabla 3. Parámetros cinéticos de la reducción y la formación de coque. Influencia de temperatura. $p=1$.

$$\Delta W = A \cdot t^n - W_0(1 - e^{-k_r \cdot t})$$

(°C)	W_0	k_r	A	n	χ^2
600	$8.2 \cdot 10^{-3} \pm 2.0 \cdot 10^{-2}$	$4.8 \cdot 10^{-3} \pm 3.8 \cdot 10^{-3}$	$1.5 \cdot 10^{-3} \pm 3.5 \cdot 10^{-4}$	0.5 ± 0.1	$2.0 \cdot 10^{-5}$
650	$4.0 \cdot 10^{-2} \pm 1.3 \cdot 10^{-1}$	$2.1 \cdot 10^{-3} \pm 2.7 \cdot 10^{-3}$	$-5.2 \cdot 10^{-4} \pm 6.0 \cdot 10^{-5}$	0.7 ± 0.2	$3.2 \cdot 10^{-5}$
700	$0.4 \pm 1.1 \cdot 10^{-2}$	$9.4 \cdot 10^{-3} \pm 3.0 \cdot 10^{-4}$	$3.9 \cdot 10^{-3} \pm 2.4 \cdot 10^{-4}$	$0.8 \pm 1.3 \cdot 10^{-2}$	$4.0 \cdot 10^{-5}$
750	$1.4 \pm 1.4 \cdot 10^{-2}$	$2.5 \cdot 10^{-2} \pm 3.2 \cdot 10^{-4}$	$4.0 \cdot 10^{-2} \pm 7.2 \cdot 10^{-4}$	$0.8 \pm 4.3 \cdot 10^{-2}$	$4.0 \cdot 10^{-5}$
800	$0.7 \pm 4.8 \cdot 10^{-3}$	$1.1 \cdot 10^{-1} \pm 7.0 \cdot 10^{-4}$	$6.3 \cdot 10^{-2} \pm 1.7 \cdot 10^{-3}$	$0.6 \pm 5.1 \cdot 10^{-3}$	$4.0 \cdot 10^{-5}$

Tabla 4. Parámetros cinéticos de la reducción y la formación de coque. Influencia de temperatura. $p=2$.

$$\Delta W = A \cdot t^n - W_0 (1 - e^{-k_r \cdot t})$$

T (°C)	W_0	k_r	A	n	χ^2
600	$1.7 \cdot 10^{-2} \pm 1.1 \cdot 10^{-3}$	$1.4 \cdot 10^{-2} \pm 5.6 \cdot 10^{-4}$	$7.1 \cdot 10^{-3} \pm 1.2 \cdot 10^{-4}$	$0.2 \pm 8.4 \cdot 10^{-3}$	$8.4 \cdot 10^{-8}$
650	$1.9 \cdot 10^{-1} \pm 5.9 \cdot 10^{-3}$	$3.6 \cdot 10^{-3} \pm 5.0 \cdot 10^{-5}$	$3.1 \cdot 10^{-3} \pm 6.0 \cdot 10^{-5}$	$0.5 \pm 1.2 \cdot 10^{-2}$	$5.5 \cdot 10^{-7}$
700	$1.1 \pm 3.2 \cdot 10^{-2}$	$5.4 \cdot 10^{-3} \pm 2 \cdot 10^{-4}$	$7.9 \cdot 10^{-3} \pm 3.2 \cdot 10^{-4}$	$0.7 \pm 9 \cdot 10^{-3}$	$4.0 \cdot 10^{-5}$
750	$4.1 \pm 8.0 \cdot 10^{-4}$	$1.1 \cdot 10^{-2} \pm 2.4 \cdot 10^{-4}$	$4.9 \cdot 10^{-2} \pm 8 \cdot 10^{-4}$	$0.8 \pm 4.3 \cdot 10^{-3}$	$4.0 \cdot 10^{-5}$
800	$1.3 \pm 8.3 \cdot 10^{-3}$	$9.6 \cdot 10^{-2} \pm 1.0 \cdot 10^{-3}$	$1.3 \cdot 10^{-1} \pm 2.8 \cdot 10^{-3}$	$0.5 \pm 3.9 \cdot 10^{-3}$	$5.0 \cdot 10^{-5}$

3.4. Caracterización del catalizador después de reacción

Se ha medido la superficie específica del catalizador después de reacción a 800°C con relación de alimentación $\text{CH}_4:\text{CO}_2=1:1$, resultando en $78 \text{ m}^2/\text{g}$. En contra de lo esperado, éste valor es superior al obtenido tras la etapa de calcinación ($39 \text{ m}^2/\text{g}$). Se ha supuesto que este aumento es debido a la propia microestructura del coque generado en la reacción. Para comprobar esta hipótesis, se ha quemado el depósito carbonoso mediante combustión a temperatura programada (TPO) (Fig. 12), y se ha vuelto a medir el área, que ha resultado de $43 \text{ m}^2/\text{g}$, similar a la observada antes de la reacción.

La oxidación a temperatura programada (Fig. 12) ha mostrado un solo tipo de coque, con un pico de combustión a 530°C correspondiente a un carbono relativamente activo, por lo que no causa una desactivación importante (ver Figs. 4 y 8) y puede participar en la formación de CO a altas temperaturas mediante reacción con CO_2 o especies oxígeno procedentes del CO_2 adsorbido (Zhang y Verykios, 1994).

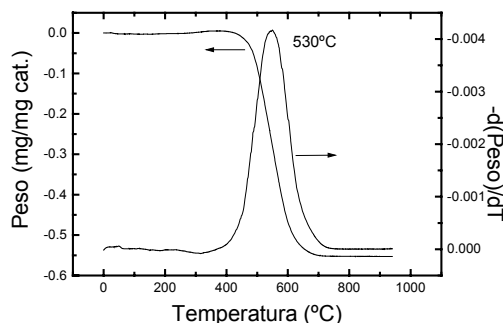


Fig. 12. Perfil de oxidación a temperatura programada y velocidad de combustión del coque.

El espectro de DRX de la muestra después de reacción con $\text{CH}_4:\text{CO}_2=1:1$ (Fig. 13) muestra un importante descenso de la intensidad de los picos correspondientes a ZnO y ZnAl_2O_4 . En particular, las reflexiones de óxido de zinc desaparecen del espectro, observándose en los espectros DRX de las muestras después de reacción a altas temperaturas. Este hecho puede deberse a una disminución de tamaño de partícula, hasta alcanzar el valor indetectable mediante DRX (3 nm). Todo ello supone, invariablemente, una pérdida de ZnO en el catalizador, debido a las drásticas condiciones de la reacción.

El óxido de zinc tiene una energía libre estándar de reducción ΔG^0 superior a 50 kJ/mol para las temperaturas empleadas, y por tanto, su reducción se vería imposibilitada. Sin embargo, la presencia de níquel reducido puede catalizar dicha reducción, mediante la activación del hidrógeno en la superficie del primero. Si además se tiene en cuenta que se está retirando continuamente el agua producto de la reducción del ZnO, entonces la energía libre estándar puede tener a determinadas temperaturas valores negativos, y de este modo, producirse la reducción del óxido de zinc, y posteriormente la sublimación del Zn metálico. Se ha observado la aparición de zinc metálico en la salida del reactor. Tras la reacción, en el espectro de DRX aparecen los picos correspondientes a níquel metálico (Ni^0) y a carbono grafitico. El tamaño medio de las partículas de Ni, calculado a partir de la ecuación de Scherrer, resultó en 225 Å, indicando una sinterización de la fase metálica.

En la Fig. 13a se observa que a medida que aumenta la temperatura de reacción, los picos correspondientes a la estructura espinela se ensanchan, lo que indica una disminución del tamaño de partícula de la espinela. Ello es debido probablemente a la reducción de Zn^{2+} , que conlleva una reducción del tamaño de partícula, produciéndose la incorporación de parte del níquel a la estructura espinela. Este proceso de reducción se ve fuertemente disminuido (Fig. 13b) cuando la relación $\text{CH}_4:\text{CO}_2$ es 1:2, puesto que la atmósfera de reacción es menos reductora, y en la superficie metálica y en su entorno se dispone de una mayor presencia de especies oxígeno derivadas de la descomposición de CO_2 que con valores mayores de la relación $\text{CH}_4:\text{CO}_2$ en la alimentación. Esto hace que la velocidad neta de formación de coque (es decir, la diferencia entre la generación de carbono por la descomposición de metano, y su

oxidación/combustión con el oxígeno superficial) sea prácticamente nula (Fig. 7).

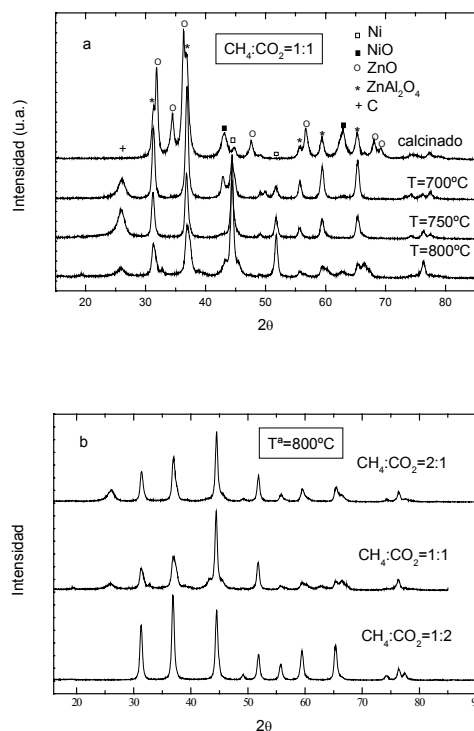


Fig. 13. Resultados de DRX del catalizador después de reacción : a) influencia de la temperatura de operación; b) influencia de la relación $\text{CH}_4:\text{CO}_2$.

Conclusiones

Se ha observado una fuerte dependencia de la actividad catalítica con la composición de la alimentación. Se presenta un máximo de actividad cuando la alimentación de reactantes es equimolar, puesto que existe un efecto sinérgico entre el carbono producido por la descomposición de metano, y el oxígeno generado de la descomposición de CO_2 , debido a la oxidación del primero por el segundo. De este modo, para relación molar 1:2 la cantidad de coque producido es prácticamente nula, si bien la actividad es menor que la obtenida con relación 1:1. Se ha observado que la formación de coque se produce principalmente a partir de metano. Asimismo, el coque generado presenta estructura

grafítica con cierta porosidad, ya que induce una mayor área superficial en el catalizador después de reacción. A altas temperaturas de reacción, se observa cierta reducción de las especies Zn^{2+} y la pérdida parcial por sublimación del Zn metálico generado. Este hecho supone un cambio en la estructura del catalizador, produciéndose una sinterización de Ni, si bien la estructura espínela se mantiene, y además no tiene un efecto apreciable sobre la actividad y selectividad catalíticas durante el tiempo estudiado. La estabilidad en reacción del catalizador estudiado se mantiene asimismo en las condiciones bajo las cuales la producción de coque es más drástica.

Referencias

- Auroux, A., y Gervasini, A. (1990). *Journal of Chemistry* 94, 6371-6379.
- Baker, R. T. K. (1989). Catalytic growth of carbon filaments. *Carbon* 27 (3), 315-323.
- Bitter, J. H., Seshan, K., y Lercher, J. A. (1997). The State of Zirconia Supported Platinum Catalysts for CO_2/CH_4 Reforming. *Journal of Catalysis* 171, 279-286.
- Bradford, M. J. B. y Vannice, M. A. (1999). CO_2 Reforming of CH_4 . *Catalysis Review Science Engineering* 41, 1-42.
- Chen, Y. y Ren, J. (1994). Conversion of methane and carbon dioxide into synthesis gas over alumina-supportes nickel catalysts. Effect of $\text{Ni-Al}_2\text{O}_3$ interactions. *Catalysis Letters* 29, 39-48.
- Cheng, Z., Wu, Q., Li, J., y Zhu, Q. (1996). Effects of promoters and preparation procedures on reforming of methane with carbon dioxide over $\text{Ni/Al}_2\text{O}_3$ catalysts, *Catalysis Today* 30, 147-155.
- Gadalla, A. M. y Bower, B. (1988). The role of catalysts support on the activity of nickel for reforming methane with CO_2 , *Chemical Engineering Science* 43, 3049-3062.
- Luo, J. Z., Gao, L. Z., Ng, C. F., y Au, C. T. (1999). Mechanistic studies of CO_2/CH_4 reforming over $\text{Ni-La}_2\text{O}_3/5\text{A}$. *Catalysis Letters* 62, 153-158.
- Rives, V., Labajos, F.M., Trujillano, R., Romeo, E., Royo, C., y Monzón, A. (1998). Acetylene hydrogenation on Ni-Al-Cr oxide catalysts: the role of the added Zn. *Applied Clay Science* 13, 363-379.
- Rodríguez, J. C., Marchi, A. J., Borgna, A., y Monzón, A. (1997). Effect of Zn content on catalytic activity and physicochemical properties of Ni-based catalysts for selective hydrogenation of acetylene. *Journal of Catalysis* 171, 268-278.
- Rostrup-Nielsen, J. R. y Bak Hansen, J.-H. (1993). CO_2 reforming of methane over transition metals. *Journal of Catalysis* 144, 38-49.
- Zhang, Z. L. y Verykios, X. E. (1994). Carbon dioxide reforming of methane to synthesis gas over supported Ni catalysts. *Catalysis Today* 21, 589-595.