

**EVALUACIÓN DE UNA UNIDAD PILOTO A ESCALA LABORATORIO DE
VAPORREFORMADO USANDO BAJAS CONCENTRACIONES DE AGUA**

SANTIAGO PÁEZ DUQUE

IVÁN ELIECER SUÁREZ ACELAS

**UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER
FACULTAD DE INGENIERÍAS FISCOQUÍMICAS
ESCUELA DE INGENIERÍA QUÍMICA
BUCARAMANGA**

2016

**EVALUACIÓN DE UNA UNIDAD PILOTO A ESCALA LABORATORIO DE
VAPORREFORMADO USANDO BAJAS CONCENTRACIONES DE AGUA**

SANTIAGO PÁEZ DUQUE

IVÁN ELIECER SUÁREZ ACELAS

Trabajo de grado presentado como requisito para optar al título de:
Ingeniero Químico

Directora:

María Paola Maradei García
Ing. Química, Ph.D

Co-director:

Juan Sebastián Vecino Mantilla
Ing. Químico, M.Sc

UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER
FACULTAD DE INGENIERÍAS FISCOQUÍMICAS
ESCUELA DE INGENIERÍA QUÍMICA
BUCARAMANGA

2016

Encarecidamente a mis padres, que decidieron renunciar a sus sueños para luchar por los míos, por hacerlos suyos y por su eterno cariño, esto es por ustedes.

A mi ángel que me vigila cada día desde el cielo, por su recuerdo intacto en mi corazón, porque estaría orgullosa de mi en este momento.

A mi abuelita, mi tía Ximena, mis primos Daniela y Felipe, mis padrinos y a los que ya no me acompañan en vida, gracias por su cariño y por creer en mí.

A los que demostraron que existen lazos más fuertes que la sangre, los que crecieron, vivieron y aprendieron conmigo, mis amigos, mis hermanos.

A la “profe” Paola, por permitirme trabajar a su lado estos tres años, por guiarme a lo largo de tantas decisiones, por su sencillez, su calidez y por todas las lecciones de vida que me dejó su compañía.

Al “profe” Fernando Viejo, por sus palabras y su tiempo, aunque fue poco valoré cada consejo y comentario que se tomó la molestia de regalarme.

A María Paula mi eterna gratitud, a Iván y Cata por la compañía y las experiencias que compartimos juntos, a Sanabria por ser mi compañero de lucha en este capítulo de la vida.

“El mundo está en manos de aquellos que tienen el coraje de soñar y de correr el riesgo de vivir sus sueños”.

Santiago Páez Duque

A Dios por su bendición y su infinito amor.

A Indalecio y Nelly, mis papás, quienes son las personas más importantes de mi vida. Gracias por hacer realidad mis sueños, por todos los sacrificios que día a día hacen por mi bienestar. Para ustedes este logro.

A Tatiana y Nicolás, mis hermanos, porque con su apoyo llenaron de entusiasmo cada paso dado durante estos años.

A mi familia, quienes siempre me han demostrado su cariño y su admiración.

A esos profesores que han llenado de sabiduría mis días, gracias por sus consejos.

A Santiago, quien me escogió como compañero en esta difícil tarea. Nunca nos rendimos.

A Cata, mi eterna amiga.

A mis amigos, quienes fueron mis compañeros de carrera, por esos momentos vividos durante estos cinco años. Serán inolvidables.

A todas las personas que conocí durante estos años, y que hoy hacen parte de mi vida.

A ti...

Juán Eliécer Suárez Acelas

AGRADECIMIENTOS

Primero que todo a Dios por darnos la posibilidad de ser mejores cada día.

Especialmente y con mucho cariño a la profesora Paola Maradei por su influencia a lo largo de nuestra vida universitaria, por cada consejo brindado, por confiar en nosotros y apoyarnos en los retos que tuvimos que afrontar a lo largo de este camino.

A Sebastián Vecino por su acompañamiento, su paciencia, sus consejos y su constante apoyo en este arduo trabajo, más que un gran profesional un excelente ser humano.

Al profesor Gilles Gauthier por su carisma, su apoyo y orientación durante la realización de este proyecto.

Al grupo de investigación INTERFASE por acogernos y brindarnos todo el apoyo necesario para el desarrollo de este trabajo, son una gran familia y ha sido gratificante trabajar a su lado.

Al Laboratorio de Difracción de Rayos X del Parque Tecnológico Guatigará por su generosa colaboración en el análisis de las muestras estudiadas en este trabajo.

A la Escuela de Ingeniería Química y a la Universidad Industrial de Santander por ser nuestro hogar y a todos sus profesores por las lecciones que de una u otra forma influyeron en nuestro perfil profesional.

Al Centro de Estudios de Ingeniería Química, nuestros amigos, compañeros, colegas, recorrimos este camino juntos y hoy podemos decir con orgullo ¡Lo logramos!

TABLA DE CONTENIDO

| | Pág. |
|--|-------------|
| INTRODUCCIÓN..... | 18 |
| 1. METODOLOGÍA..... | 23 |
| 1.1. SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE MATERIALES | 23 |
| 1.1.1. Síntesis del catalizador. | 23 |
| 1.1.2. Análisis DRX..... | 24 |
| 1.2. MONTAJE DE LA UNIDAD PILOTO | 24 |
| 1.2.1. Definición de elementos para el sistema experimental..... | 24 |
| 1.2.2. Calibración del sistema de análisis. | 24 |
| 1.2.3. Calibración del sistema de humidificación del gas. | 25 |
| 1.3. PRUEBAS EXPERIMENTALES..... | 26 |

| | |
|---|----|
| 1.3.1. Determinación de régimen de reacción..... | 26 |
| 1.3.2. Validación y reproducibilidad de la unidad. | 27 |
| 1.3.3. Acondicionamiento del catalizador en atmósfera reductora. | 28 |
| 1.3.4. Evaluación de condiciones de operación de la celda. | 28 |
| 2. RESULTADOS Y ANÁLISIS..... | 29 |
| 2.1. SÍNTESIS DEL CATALIZADOR..... | 29 |
| 2.2. MONTAJE DEL REACTOR | 30 |
| 2.3. ENSAYOS PRELIMINARES | 33 |
| 2.3.1. Determinación del régimen cinético. | 33 |
| 2.3.2. Validación del sistema experimental. | 35 |
| 2.3.3. Acondicionamiento del catalizador..... | 37 |
| 2.3.4. Evaluación de condiciones de operación. | 38 |
| 2.3.5. Análisis DRX..... | 41 |

| | |
|---------------------------------|----|
| 3. CONCLUSIONES..... | 43 |
| 4. RECOMENDACIONES..... | 44 |
| REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS..... | 45 |
| BIBLIOGRAFÍA..... | 50 |
| ANEXOS | 52 |

LISTA DE FIGURAS

| | Pág. |
|--|------|
| Figura 1. Esquema general de la metodología..... | 23 |
| Figura 2. Perfil de refinamiento del material LSM..... | 29 |
| Figura 3. Esquema del montaje experimental de vaporreformado. | 31 |
| Figura 4. Unidad piloto a escala laboratorio de vaporreformado. | 33 |
| Figura 5. Conversión de metano a 800°C durante 2 horas, variando WHSV. | 34 |
| Figura 6. Conversión de metano a 800°C en función de WHSV. | 35 |
| Figura 7. Producción promedio de hidrógeno en función del tiempo para prueba sin activación y con activación a 900°C..... | 38 |
| Figura 8. Producción promedio de hidrógeno en función del tiempo a 800°C a un WHSV =0,5056 min ⁻¹ | 39 |
| Figura 9. Producción de H ₂ , CO ₂ , CO en ppm _v en función del tiempo a 800°C a un WHSV =0,5056 min ⁻¹ | 39 |
| Figura 10. Producción de H ₂ , CO ₂ , CO en ppm _v en función del tiempo a 900°C a un WHSV =0,3611 min ⁻¹ | 40 |
| Figura 11. Perfiles de difracción de rayos X del material LSM de las pruebas catalíticas de vaporreformado de metano a 800 °C y 900 °C. | 41 |

LISTA DE TABLAS

| | Pág. |
|---|-------------|
| Tabla 1. Composición gas natural Cusiana. | 21 |
| Tabla 2. Comparación de parámetros de red. | 30 |
| Tabla 3. Fracciones molares de la mezcla de reacción, así como del diluyente, presión total de la mezcla y rendimientos de CO ₂ para las pruebas de vaporreformado realizadas en el IRCELYON y en los laboratorios de INTERFASE usando LSM como catalizador. | 36 |
| Tabla 4. Valores de energía libre de Gibbs de la reacción en función de la temperatura de las reacciones (1) a (5). | 40 |
| Tabla 5. Parámetros de red del material LSM antes y después de las pruebas catalíticas a 800 °C y 900 °C. | 42 |

LISTA DE ANEXOS

| | Pág. |
|--|-------------|
| Anexo A. Protocolo de Preparación de $\text{La}_{0,5}\text{Sr}_{1,5}\text{MnO}_{4\pm d}$ (3 gramos de material) .. | 52 |
| Anexo B. Protocolo de encendido Cromatógrafo de gases MG #3 | 55 |
| Anexo C. Calibraciones de gases en el cromatógrafo..... | 56 |
| Anexo D. Métodos de temperatura y presión del cromatógrafo | 60 |
| Anexo E. Protocolo de Reacción | 61 |
| Anexo F. Calibración de rotámetros..... | 63 |

LISTA DE ABREVIATURAS

| | |
|------|---|
| CGO | Ceria dopada con gadolinio |
| DRX | Difracción de Rayos X |
| HID | Helium Ionization Detector |
| LSGM | Galatos de lantano dopados con estroncio y magnesio |
| LSM | $\text{La}_{0,5}\text{Sr}_{1,5}\text{MnO}_4$ |
| MIEC | Mixed Ionic and Electronic Conductors |
| SOFC | Solid Oxide Fuel Cells |
| TCD | Thermal Conductivity Detector |
| TGA | Thermogravimetric Analysis |
| TPB | Triphasic Boundary |
| WGS | Water Gas Shift |
| WHSV | Weight Hourly Space Velocity |
| YSZ | Zirconia estabilizada con Itrio |

RESUMEN

TITULO: EVALUACIÓN DE UNA UNIDAD PILOTO A ESCALA LABORATORIO DE VAPORREFORMADO USANDO BAJAS CONCENTRACIONES DE AGUA*.

AUTORES: PÁEZ DUQUE, Santiago**; SUÁREZ ACELAS, Iván Eliecer**.

PALABRAS CLAVE: SOFC, Montaje, Agua, Vaporreformado, WHSV, LSM, Actividad catalítica.

DESCRIPCIÓN:

El reformado de metano es un proceso endotérmico industrial importante para la producción de hidrógeno y/o gas de síntesis. Existen varios procesos de reformado, entre ellos, el vaporreformado, donde la presencia de vapor de agua favorece la producción de H₂. Dicho proceso se lleva a cabo en condiciones severas que hacen promisorio el uso de celdas de combustible, siendo las SOFC de las más estudiadas debido a su alto rango de eficiencia (50-60%). Actualmente el grupo de investigación INTERFASE de la Universidad Industrial de Santander está desarrollando nuevos materiales de la familia Ruddlesden-Popper $n=1, 2$; prometedores como material de ánodo para celdas SOFC, de los cuales aún se desconoce su actividad catalítica. Por ende, se realizó el montaje y puesta en marcha de una unidad piloto a escala laboratorio de vaporreformado para mediciones de actividad catalítica de dichos materiales. Se sintetizó el material $\text{La}_{0,5}\text{Sr}_{1,5}\text{MnO}_4$ (LSM) y se verificó su estructura cristalina con estudios anteriormente publicados. Se diseñó el montaje experimental del sistema de vaporreformado identificando cinco zonas fundamentales: zona de inyección de gases, de medición de flujos y presión, de humidificación, de reacción y de análisis, y se procedió a la adquisición de los implementos necesarios para su puesta en marcha. Se realizó la calibración de los instrumentos de análisis y control, se verificó la reproducibilidad de la unidad y se procedió a evaluar la actividad catalítica del material a condiciones de 1atm y $R_m=10$ de $\text{CH}_4/\text{H}_2\text{O}$. Se verificó la estabilidad catalítica del material a $T=800$ y 900°C . Se encontró un límite de velocidad espacial (WHSV) de $0,4334 \text{ min}^{-1}$ para operar en régimen cinético. Se obtuvo un rendimiento de CO_2 de 11,19 % y producción molar de H₂ de 20-25%.

* Trabajo de grado.

** Facultad de Ingenierías Físicoquímicas. Escuela de Ingeniería Química. Director: María Paola Maradei García, Ingeniera Química, PhD. Juan Sebastián Vecino Mantilla, Ingeniero Químico, MSc.

ABSTRACT

TITLE: EVALUATION OF A LABORATORY SCALE UNIT PILOT FOR STEAM REFORMING USING LOW CONCENTRATIONS OF WATER*.

AUTHORS: PÁEZ DUQUE, Santiago**; SUÁREZ ACELAS, Iván Eliecer**.

KEY WORDS: SOFC, Assembly, Water, Steam Reforming, WHSV, LSM, Catalytic activity.

DESCRIPTION:

Methane reforming is an important endothermic process for hydrogen or syngas production on the industry. There are several reforming processes like steam reforming, where steam presence promotes H₂ production. Steam reforming is carried out under severe conditions what make promising the use of fuel cells, being SOFC one of the most studied due to its high efficiency range (50-60%). Nowadays INTERFASE research group, from Universidad Industrial de Santander, is developing new Ruddlesden-Popper family materials (for n=1, 2) promising as anode material for SOFC, whose catalytic activity still remains unknown. Therefore, the assembly and start-up of a laboratory scale unit pilot was necessary for the measurement of the catalytic activity of those materials. The La_{0,5}Sr_{1,5}MnO₄ (LSM) material was synthesized and verified its crystal structure with published researchs. Steam reforming unit was designed by identifying five key areas: gas injection zone, flow and pressure measurement zone, humidification zone, reaction zone and analysis zone. Afterwards, proceeded to the acquisition of the necessary equipment for its start-up. Analysis and control instruments calibration was realized, reproducibility of the unit pilot was verified and it proceeded to catalytic activity measurements under 1atm and Rm=10 de CH₄/H₂O conditions. Catalytic stability was verified at T of 800 and 900 °C. A space velocity (WHSV) limit was found at 0,4334 min⁻¹ to operate under kinetic regime. CO₂ yield of 11,19% and H₂ molar production of 20-25% was obtained.

* Thesis.

** Physicochemical Engineering Department. Chemical Engineering School. Advisors: María Paola Maradei García, Chemical Engineer, PhD. Juan Sebastián Vecino Mantilla, Chemical Engineer, MSc.

INTRODUCCIÓN

A causa de la crisis generada por el agotamiento de las fuentes de energía fósil, de la mano con la problemática del desabastecimiento de agua, el calentamiento global y la falta de seguridad energética, los últimos años han estado llenos de cambios importantes en los sistemas energéticos de los países mediante la incorporación de tecnologías más eficientes y el uso de fuentes alternativas, limpias y renovables [1], [2].

En esa búsqueda de alternativas energéticas, el hidrógeno es un candidato promisorio y desde el siglo pasado existe una atención especial sobre el desarrollo de nuevas tecnologías para su producción y aprovechamiento. Actualmente, dentro de la variedad de dispositivos de conversión energética sobresalen de manera particular las celdas de combustible ya que ofrecen una gran ventaja al realizar la transformación directa y eficiente de energía química en energía eléctrica [1], [3]–[6].

Las celdas de combustible son dispositivos de conversión energética que producen electricidad a partir de un combustible sometido a una transformación electroquímica [7], [8]. Presentan muchas ventajas como su alta eficiencia (45 a 60%), su amplio rango de capacidad eléctrica, las bajas emisiones de gases de efecto invernadero, la capacidad para trabajar con múltiples combustibles y costos de operación y mantenimiento alrededor de 0,0019 a 0,0153 USD/kW. Estos dispositivos están compuestos por cuatro partes principales: ánodo, cátodo, electrolito y circuito externo [8]–[12].

Las celdas que presentan un rango de eficiencia considerable (entre 50-60%) son las SOFC, del inglés *Solid Oxide Fuel Cells*, en donde el material empleado como electrolito es comúnmente un cerámico denso, selectivo al paso de iones y su temperatura de operación es usualmente entre los 800 y 1000°C [10], [13].

De manera particular, en una SOFC los electrodos y el electrolito deben cumplir ciertas características. El cátodo debe ser un buen conductor de iones y electrones, tener buena estabilidad térmica y mecánica, con buena porosidad y ser compatible con los otros componentes de la celda. En cuanto al electrolito, se requiere que posea una alta conductividad iónica, baja porosidad y baja conductividad electrónica. Normalmente, para las SOFCs el electrolito convencional es el YSZ (zirconia estabilizada con itrio), aunque también están los de CGO (ceria dopada con gadolinio) y LSGM (galatos de lantano dopados con estroncio y magnesio) [5], [12], [14], [15].

Por otra parte, el ánodo debe ser catalíticamente activo, tener una buena conductividad electrónica ($\sim 100 \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$) e iónica y una porosidad apropiada para permitir el transporte de reactivos y productos (20 a 40%). Además, es necesario que sea compatible con los demás componentes de la celda, es decir que su coeficiente de expansión térmico sea similar al de los otros (estabilidad mecánica) y que no reaccionen entre sí [5], [12], [14], [15]. El material utilizado como ánodo es el cermet Ni-YSZ. Este tipo de material es poroso, derivado de compuestos cerámicos y metálicos. Estudios preliminares han evidenciado su buena actividad catalítica, pero tienen limitaciones como el envenenamiento por sulfuros y la desactivación causada por la formación y depósito de coque [5], [12].

Una de las ventajas del uso de celdas tipo SOFC es la multipluralidad de combustibles que pueden ser usados para su alimentación. Estudios recientes buscan usar el gas natural como combustible en las celdas SOFCs, teniendo en cuenta que tradicionalmente el combustible utilizado es el hidrógeno. Este combustible puede ser alimentado y reformado desde la región del ánodo de la celda sin necesidad de un reformado exterior, dando a lugar a un diseño menos complejo. Sin embargo, cabe aclarar que el proceso de reformado que sucede en este tipo de celdas se realiza en condiciones severas en donde la baja relación entre el gas combustible y el vapor de agua pueden favorecer la producción rápida de depósitos carbonados sobre la superficie del ánodo disminuye su actividad catalítica y por tanto la vida útil de la celda [16]–[19].

El reformado de metano (principal componente del gas natural) es un proceso endotérmico industrial importante para la producción de hidrógeno y/o gas de síntesis. Existen varios procesos de reformado como el vaporreformado, en donde previamente se mezcla el gas de entrada con vapor de agua con el fin de favorecer la reacción (1) por encima de la reacción de craqueo (4) [16]–[19]. Las reacciones involucradas en el proceso de reformado son [20]:



La reacción (2) corresponde a la transformación de CO en presencia de agua, conocida como Water Gas Shift (WGS). Cuando el reformado se encuentra en condiciones deficientes de agua se puede presentar la reacción de reformado en seco (3) en donde también hay posibilidad de formación de hidrógeno [18].

Cabe aclarar que siendo el CO un producto de la reacción (1) y así mismo un reactivo de la reacción (2), para el análisis de la reacción de WGS generalmente es usada la reacción global (5), que incluye la reacción (1) y (2) y que permite su seguimiento por el CO₂. De esta manera, la reacción de vaporreformado será analizada por la producción de H₂ y la reacción WGS por la producción de CO₂.



En Colombia, para el 2013 se tenía un volumen total de 6,41 TPC (Tera pies cúbicos) de gas natural, en donde uno de los campos que soportan la oferta a nivel nacional es el Cusiana, de la cuenca de los Llanos Orientales [21]. De acuerdo a información suministrada por la Vicepresidencia Comercial de Ecopetrol S.A., la composición del gas natural Cusiana es la que se observa en la Tabla 1, en donde se observa que el componente predominante es el metano, compuesto importante dentro del proceso de reformado.

Tabla 1. Composición gas natural Cusiana.

| Componente | CH ₄ | C ₂ H ₆ | C ₃ H ₈ | C ₄ + | N ₂ | CO ₂ | H ₂ S |
|------------|-----------------|-------------------------------|-------------------------------|------------------|----------------|-----------------|------------------|
| % molar | 82,543 | 10,073 | 3,644 | 1,237 | 0,654 | 1,848 | 2.07 ppm |

Fuente: Ecopetrol S.A.

Sin embargo, la reacción de vaporreformado conlleva a algunos problemas como la formación de coque en el ánodo, resultado de reacciones parásitas como la pirolisis del hidrocarburo. Algunos estudios sugieren el uso de vapor de agua en exceso, el uso de un prereformado, y/o el desarrollo de nuevos materiales de ánodo. No obstante, estudios han demostrado que el aumento de vapor en el combustible

disminuye la eficiencia energética y el aumento de etapas implica más costos de operación y diseños más complejos [22]–[25], por lo que el desarrollo de nuevos materiales de ánodo parece ser la opción más viable.

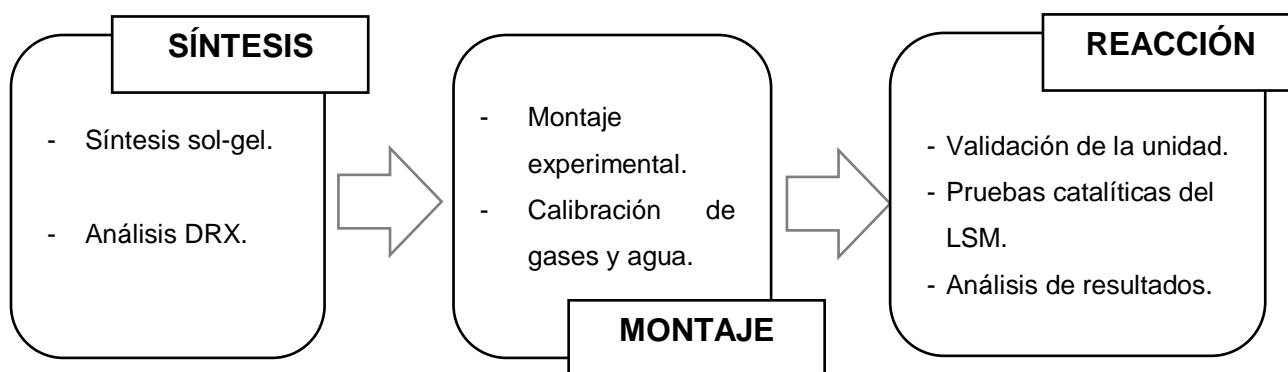
Actualmente se están buscando materiales alternativos para su uso como ánodo en celdas SOFC, en donde sobresalen los materiales de estructura tipo perovskita de fórmula general ABO_3 (A: cationes grandes, lantánidos, y B: cationes pequeños, metales de transición) y de tipo series Ruddlesden-Popper ($A_{n+1}B_nO_{3n+1}$ para $n=1,2,3\dots$). Lo anterior se debe a que este tipo de estructuras proporcionan un mejoramiento de la conducción de iones y electrones en el electrodo, permitiendo el aumento del área superficial electroquímicamente activa; así como una fuerte resistencia a la deposición del carbono y el envenenamiento de sulfuros. A los materiales con estas características se les conoce como MIEC (*Mixed Ionic and Electronic Conductors*), que por sus propiedades de conducción mixta, permiten que la zona de reacción (TPB) no se encuentre restringida a regiones específicas [14], [26], [27].

El grupo de investigación INTERFASE de la Universidad Industrial de Santander está realizando trabajos de investigación en el desarrollo de nuevos materiales de la familia Ruddlesden-Popper, promisorios para el uso en celdas SOFC pero de los que se desconoce información de su actividad catalítica. De esta manera, el objetivo del trabajo presentado a continuación fue el montaje y puesta en marcha de una unidad piloto a escala de laboratorio de vaporreformado para mediciones de actividad catalítica de nuevos materiales desarrollados en los laboratorios del grupo de investigación INTERFASE en la sede UIS – Guatiguará.

1. METODOLOGÍA

El desarrollo experimental se llevó a cabo en tres etapas generales como se observa en la Figura 1.

Figura 1. Esquema general de la metodología.



1.1. SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE MATERIALES

1.1.1. Síntesis del catalizador. El material seleccionado para realizar las pruebas es el $\text{La}_{0,5}\text{Sr}_{1,5}\text{MnO}_4$ (LSM), estudiado anteriormente en el grupo de investigación INTERFASE [28], [29]. Fue sintetizado a través del método sol-gel de Pechini [30], utilizando como precursores carbonato de estroncio (SrCO_3), óxido de lantano (La_2O_3) y carbonato de manganeso (MnCO_3), y los reactivos ácido cítrico ($\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$), ácido nítrico (HNO_3), etilenglicol ($\text{C}_2\text{H}_6\text{O}_2$) y agua destilada (H_2O). Las proporciones estequiométricas empleadas para la síntesis son detalladas en el Anexo A. Posterior a la preparación del sol-gel se procedió con el tratamiento térmico para la obtención de la fase según el procedimiento establecido dentro del grupo de investigación el cual constó de un ciclo constituido por cuatro calcinaciones: la primera a 230 °C por

2 horas, la segunda a 500 °C durante 2 horas, la tercera a 1000 °C por 6 horas y finalmente a 1100 °C durante 6 horas.

1.1.2. Análisis DRX. Las muestras sintetizadas se analizaron por difracción de rayos X (DRX) en el Laboratorio de Difracción de Rayos X del Parque Tecnológico Guatiguará, con el fin de comprobar la formación de la fase cristalina deseada de celda tetragonal (grupo espacial I4/mmm). Los patrones de difracción obtenidos fueron analizados con ayuda del programa Fullprof usando el método Rietveld (LeBail) para su refinamiento.

1.2. MONTAJE DE LA UNIDAD PILOTO

1.2.1. Definición de elementos para el sistema experimental. El montaje experimental del sistema de vaporreformado fue diseñado a partir de la información encontrada en la literatura [31]–[34] identificando la necesidad de cinco zonas fundamentales: zona de inyección de gases, zona de medición de flujos y presión, zona de humidificación, zona de reacción y zona de análisis. Una vez definido el esquema del proceso se procedió a realizar las compras de tubería, válvulas, medidores, analizador, reactor, burbujeador y demás equipos para proceder al montaje de la unidad, la cual fue construida en el laboratorio 305 del EDI en la sede UIS – Guatiguará.

1.2.2. Calibración del sistema de análisis. Para el desarrollo del proyecto se adquirió un cromatógrafo nuevo, por lo tanto, fue necesario realizar el respectivo protocolo de encendido/apagado para garantizar su adecuado funcionamiento (ver Anexo B). En cuanto a la calibración de los gases en el cromatógrafo, se realizó un

análisis de 11 mezclas gaseosas de composición definida (marca CRYOGAS) conteniendo concentraciones diferentes de cada uno de los compuestos a reconocer. En el Anexo C se puede observar cada una de las composiciones molares de las seleccionadas.

A continuación, se pasó a definir el método más adecuado para la separación y correcta identificación de los compuestos a estudiar. Se tomó como referencia el programa sugerido por la compañía *SRI Instruments* tanto para temperatura como presión y se realizaron modificaciones a conveniencia para reducir en lo posible los tiempos de retención de los compuestos y el tiempo total del análisis. Los métodos de temperatura y presión empleados se detallan en el Anexo D. La temperatura de la válvula de inyección de tipo solenoide fue de 65 °C.

Luego de inyectar todas las mezclas de gases, se realizó la integración manual de cada uno de los picos de los cromatogramas, para poder realizar una curva relacionando las áreas con su respectiva composición.

1.2.3. Calibración del sistema de humidificación del gas. Para conocer la composición de agua en la corriente de salida del burbujeador, se saturó nitrógeno con vapor a distintas temperaturas (30, 40 y 50 °C,) y flujo constante durante 1 hora. El gas saturado se hizo pasar por un lecho de sílica gel activada que permitía la retención del agua y posterior cuantificación por diferencia de pesos.

Para cada temperatura se realizaron tres réplicas y se obtuvo una curva que relaciona la masa de agua evaporada con la temperatura del burbujeador. Adicional

a esto, se hicieron pruebas con CH₄ puro y con mezclas de CH₄ diluido en N₂ para comprobar la posible variación en el comportamiento del arrastre de vapor o la saturación del gas mismo.

1.3. PRUEBAS EXPERIMENTALES

Las pruebas de actividad catalítica siguieron el protocolo detallado en el Anexo E y se dividieron en cuatro etapas: determinación del régimen de reacción, validación y reproducibilidad de la unidad, acondicionamiento del catalizador en atmósfera reductora y evaluación de condiciones de operación de la celda.

A lo largo del desarrollo experimental se utilizó una balanza SHIMADZU ATY224 de 4 cifras significativas para medir el lecho de catalizador cargado en cada prueba. La rampa de calentamiento del horno tubular fue de 13 °C·min⁻¹ hasta alcanzar la temperatura deseada. Además, se trabajó a una presión total del sistema de 1 atm y una relación molar CH₄/H₂O (R_m) de 10. La carga de catalizador para todas las pruebas fue de aproximadamente 0,1255 g de LSM.

1.3.1. Determinación de régimen de reacción. En catálisis heterogénea es necesario determinar el régimen en el cual se está efectuando la reacción para asegurar que no exista interferencia de efectos difusionales durante las mediciones cinéticas de la reacción [35]. Con el fin de comprobar dicha influencia en la velocidad de reacción se utilizó la ecuación (6) para estimar la velocidad espacial (WHSV del inglés *Weight Hourly Space Velocity*). Esta ecuación permite determinar la relación en la velocidad espacial al modificar el flujo másico alimentado al reactor con respecto a un mismo peso de material catalítico.

$$\text{WHSV} = \frac{\text{Flujo másico de reactivos alimentados}}{\text{Peso del material catalítico}} = \frac{F_{\text{gas}}}{w_{\text{cat}}} \quad (6)$$

Para efectos de análisis se tomó como referencia el valor de WHSV utilizado por Silva [18] y se realizaron pruebas a 800°C (temperatura de operación de la celda SOFC) con tres flujos diferentes y sus duplicados (89,5, 107,4 y 125,2 mL·min⁻¹ condiciones estándar) con el fin de replicar las condiciones y rectificar el régimen de operación. Posteriormente, se evaluó el grado de conversión de los reactantes mediante la ecuación (7):

$$X_{\text{CH}_4} = \frac{N_{\text{CH}_4,\text{in}} - N_{\text{CH}_4,\text{out}}}{N_{\text{CH}_4,\text{in}}} \quad (7)$$

1.3.2. Validación y reproducibilidad de la unidad. Una vez determinado el régimen que predomina en la velocidad de reacción, se escogió el flujo adecuado y se procedió a validar la unidad comparando las pruebas catalíticas con las realizadas anteriormente en el Instituto de Investigación de Catálisis y Medio Ambiente de Lyon (IRCELYON) en una unidad similar usando el mismo material sintetizado en los laboratorios del grupo de investigación INTERFASE [18]. Para esto fue necesario llevar el reactor a una temperatura de reacción de 900 °C utilizando el material catalítico escogido anteriormente. Se llevaron a cabo tres pruebas de reacción y luego se realizaron los cálculos necesarios mediante las ecuaciones (8) y (9):

$$R_{\text{H}_2} = \frac{N_{\text{H}_2,\text{out}}}{N_{\text{CH}_4,\text{in}} - N_{\text{CH}_4,\text{out}}} \cdot 100 \quad (8)$$

$$R_{\text{CO}_2} = \frac{N_{\text{CO}_2,\text{out}}}{X_{\text{CH}_4} \cdot N_{\text{CH}_4,\text{in}}} \cdot 100 \quad (9)$$

Una vez terminadas las pruebas, se comparó la producción de H₂ y el rendimiento de CO₂ alcanzados por la unidad instalada con las alcanzadas en IRCELYON.

1.3.3. Acondicionamiento del catalizador en atmósfera reductora. Validado el sistema y confirmada la reproducibilidad a las condiciones de reacción establecidas, se procedió a realizar un tratamiento adicional al proceso de reacción detallado en el Anexo E. Teniendo en cuenta que la experimentación realizada por Silva [18] no contemplaba una prueba en atmósfera de activación, se decidió añadir un acondicionamiento del catalizador en atmósfera reductora (3% de H₂ en balance con N₂) durante 5 horas a una temperatura de 900 °C. Una vez realizado el acondicionamiento se prosiguió con el protocolo de reacción establecido anteriormente (Anexo E).

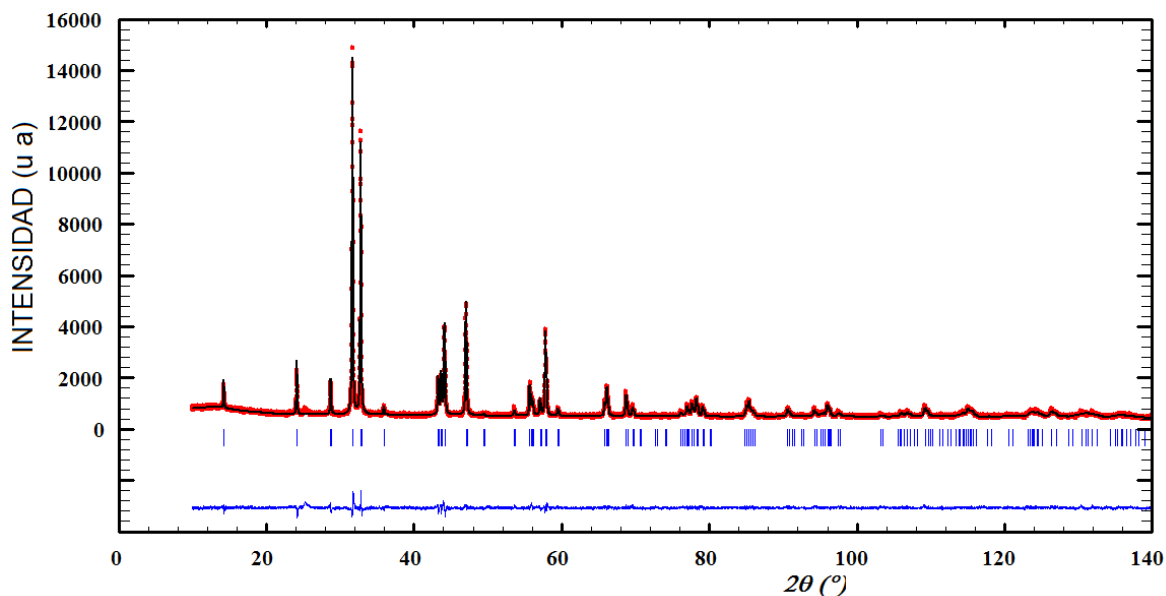
1.3.4. Evaluación de condiciones de operación de la celda. Finalmente, se llevaron a cabo una serie de pruebas teniendo en cuenta las condiciones de operación de una celda SOFC para el material catalítico escogido (LSM) en las cuales se realizó la reacción a 800 °C. Una vez terminadas las pruebas, se procedió a realizar cálculos de conversión y rendimiento, para evaluar el comportamiento catalítico del LSM.

2. RESULTADOS Y ANÁLISIS.

2.1. SÍNTESIS DEL CATALIZADOR.

Se realizaron 20 síntesis siguiendo el procedimiento detallado en la metodología y posterior a esto, se realizó un análisis DRX a cada una de las muestras verificando que se estuviese obteniendo el material deseado. Se sintetizaron 42,1377 g totales de LSM, los cuales fueron analizados por DRX en un rango de 10° - 140° 2θ con un paso de medida de $0,01526^{\circ}$ y un tiempo de muestreo de 2 s.

Figura 2. Perfil de refinamiento del material LSM.



Tras obtener el perfil completo del material LSM (Figura 2), se realizó el debido refinamiento por el método Rietveld (LeBail). Se inició el refinamiento mediante los parámetros reportados en la base de datos PDF-2 (versión 2013) del software SearchMatch. Posteriormente se compararon los resultados obtenidos con estudios

similares reportados en la literatura [36] y anteriores trabajos desarrollados por el grupo de investigación INTERFASE [18], [29].

Tabla 2. Comparación de parámetros de red.

| Parámetros de red | LSM PDF-2 | LSM Autores | LSM [18] | LSM [29] | LSM [36] |
|--------------------------|------------------|--------------------|-----------------|-----------------|-----------------|
| a=b (Å) | 3,8536 (5) | 3,85953 (5) | 3,857(7) | 3,8614 (6) | 3,8637 |
| c (Å) | 12,398 (1) | 12,41798 (2) | 12,413(9) | 12,4178 (6) | 12,437 |
| V (Å ³) | 184,113 (2) | 184,978 (5) | 184,745 (1) | 185,15 (1) | 185,66 |
| χ^2 | - | 2,33 | 2,06 | 1,75 | - |
| R _p | - | 2,24 | 5,79 | 2,18 | - |
| R _{WP} | - | 2,81 | 7,52 | 2,97 | - |

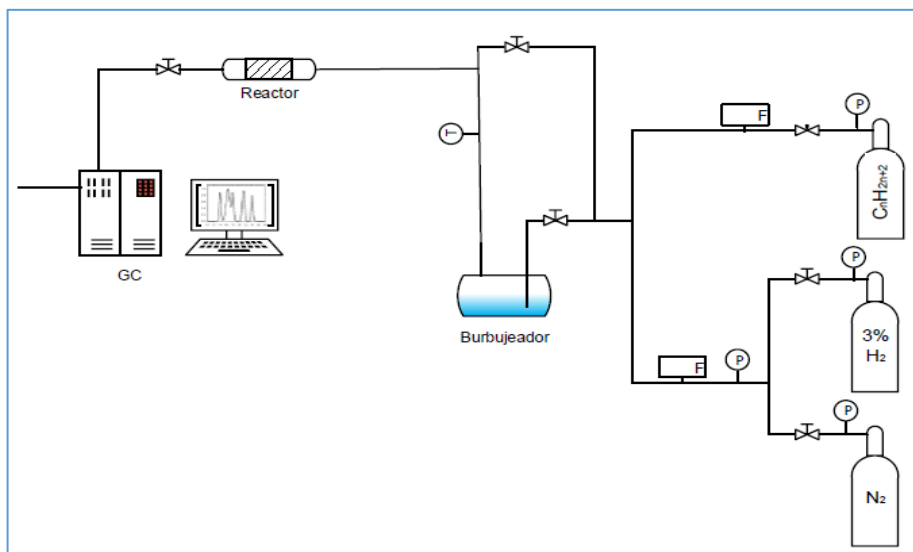
En la Tabla 2 se puede apreciar la similitud en los parámetros de red para distintos estudios realizados sobre el material LSM. Las pequeñas diferencias pueden atribuirse al método de síntesis utilizado en la obtención del catalizador, ya que pueden presentarse pequeños excesos de los precursores La₂O₃ y SrCO₃. Así mismo, los parámetros reportados por Murcia [29] varían en relación con los demás porque el material fue sintetizado mediante el método de reacción de estado sólido.

2.2. MONTAJE DEL REACTOR

De acuerdo con la literatura, se identificaron cinco zonas fundamentales: zona de inyección de gases, zona de medición de flujos y presión, zona de humidificación, zona de reacción y zona de análisis. El esquema planteado se muestra en la Figura 3.

Posteriormente, se prosiguió con la adquisición de los implementos necesarios para el montaje. Estos fueron distribuidos e instalados respectivamente en las cinco zonas, las cuales están conectadas mediante tubería de acero inoxidable 316/316L sin soldadura de diámetro 1/4" (Swagelok®) y un juego de seis válvulas ON/OFF de 1/4 de vuelta en acero inoxidable (Swagelok®), distribuidas exactamente como se muestra en la Figura 3.

Figura 3. Esquema del montaje experimental de vaporreformado.



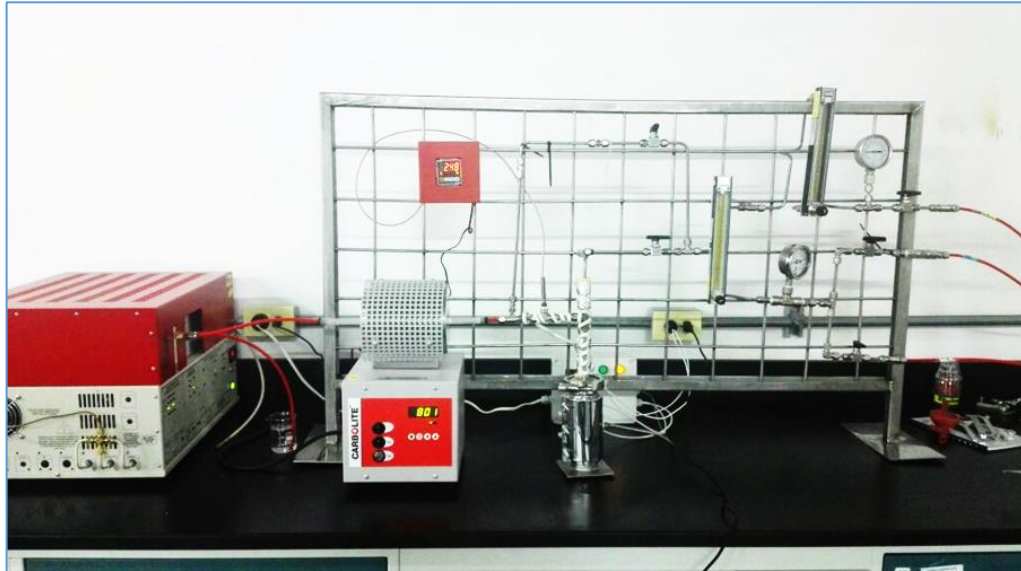
La zona de gases está conformada por un conjunto de cilindros que contienen las mezclas de gases debidamente especificadas con las características adecuadas para el desarrollo experimental. El primer cilindro contiene CH₄ grado 4.0 (CRYOGAS) como reactivo principal, el segundo contiene una mezcla de gases (3,21% H₂ y balance de N₂, CRYOGAS) para la activación del material catalítico y, por último, un suministro de gas de arrastre proveniente de un cilindro de N₂ grado 5.0 (inerte, CRYOGAS).

La zona de medición contiene dos rotámetros de área transversal de 150 mm marca Cole-Parmer, uno para la línea del CH₄ y otro para la línea conjunta de la mezcla de gases y el N₂ puro. Se realizó la calibración de los rotámetros para asegurar la precisión de la medición en cada línea (Anexo F). Además, cada línea cuenta con un manómetro que garantiza el control de la medición de la presión en el sistema y en el punto de mezcla.

La zona de humidificación del gas consta de un burbujeador de 300 mL de acero inoxidable 316/316L equipado con una termocupla tipo J de inmersión, resistencia tipo abrazadera y un sistema de control con pirómetro Autonics TC4S y relé de estado sólido con disipador para garantizar con precisión la temperatura de operación. La zona de reacción la compone un reactor tubular de cuarzo dispuesto de forma horizontal con una longitud de 30 mm y diámetro externo e interno de 12 y 9,5 mm respectivamente, el cual se calienta con la ayuda de un mini horno tubular (Carbolite MTF 10/15/130). El material de estudio es cargado como un lecho fijo y soportado en lana de cuarzo.

Finalmente, la zona de análisis cuenta con un cromatógrafo de gases SRI8610C acoplado a la salida del reactor para la detección en línea de los productos de reacción. El cromatógrafo utiliza como gas de arrastre He y está equipado con dos columnas empacadas de separación, una columna de tamiz molecular MS-13X y una columna tipo Hayesep-D, ambas con una longitud de 6 in. Adicional a esto, cuenta con un detector HID (*Helium Ionization Detector*) y un detector TCD (*Thermal Conductivity Detector*), los cuales son monitoreados desde el software PeakSimple 4.44. En la Figura 4 se muestra la unidad piloto.

Figura 4. Unidad piloto a escala laboratorio de vaporreformado.

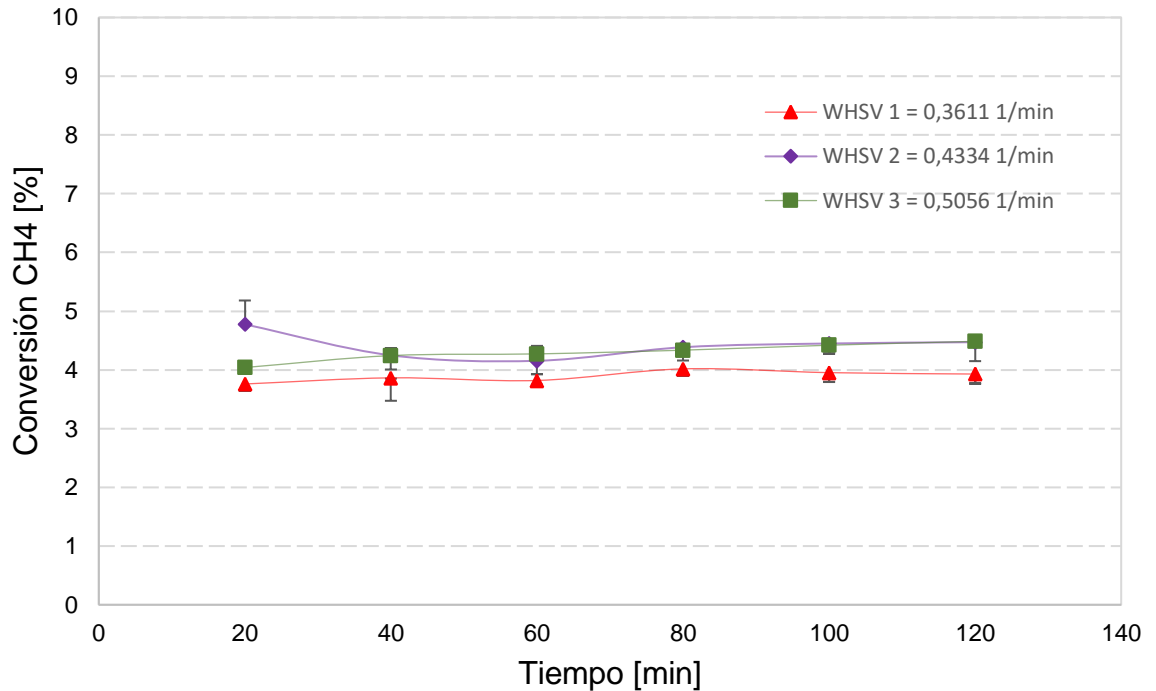


2.3. ENSAYOS PRELIMINARES

2.3.1. Determinación del régimen cinético. La Figura 5 muestra la conversión de metano a 800 °C en función del tiempo a diferentes WHSV. Las pruebas realizadas a diferentes velocidades espaciales evidencian una buena estabilidad catalítica del LSM, tal como lo reporta Silva en su trabajo [18]. Al llevar a cabo la reacción con un WHSV menor, se presenta una conversión baja en comparación con los demás WHSV. Sin embargo, esta diferencia muestra realmente no ser significativa.

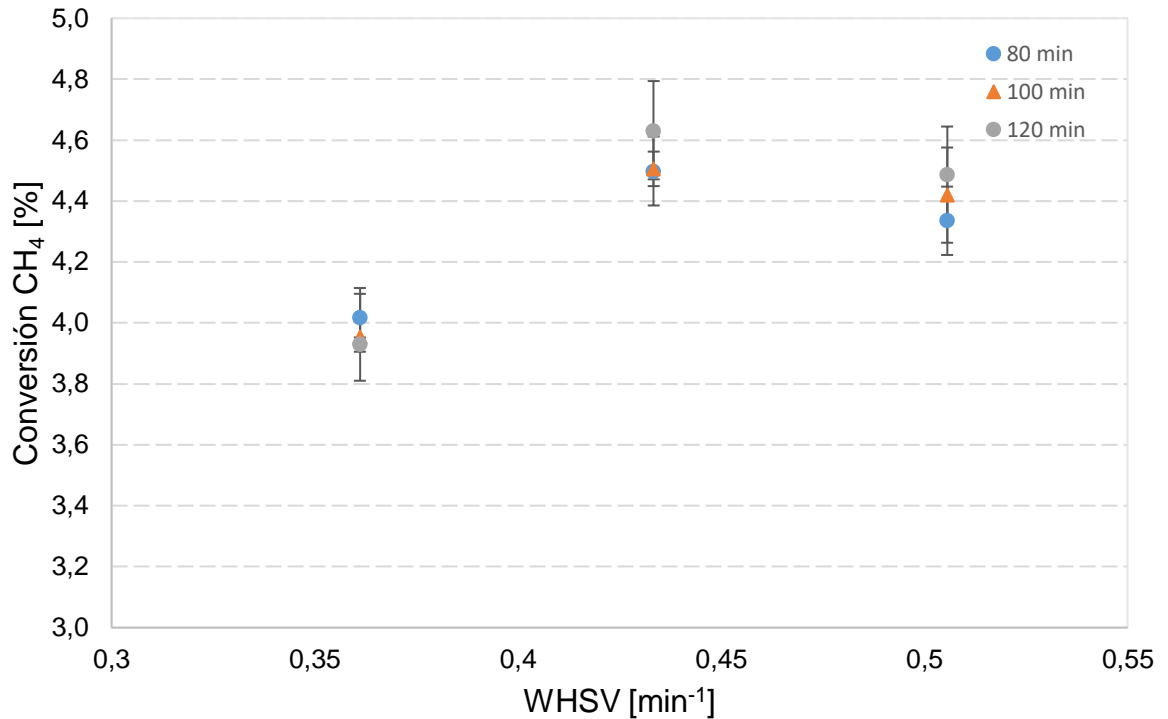
El primer punto a 20 min, muestra una pequeña inestabilidad la cual es inherente durante el inicio de la reacción, pero que rápidamente alcanza a estabilizarse. Para los WHSV de 0,4334 y 0,5056 min⁻¹ se observa que la mayor estabilidad empieza en tiempos largos, en este caso a partir de 80 min de reacción.

Figura 5. Conversión de metano a 800°C durante 2 horas, variando WHSV.



Al comparar la conversión en los tiempos largos podemos evidenciar dos comportamientos (Figura 6). El primero se relaciona con que a medida que aumenta el tiempo de estabilización, se nota un ligero aumento en la conversión. A su vez, muestra que para un WHSV de $0,3611 \text{ min}^{-1}$ no hay una tendencia constante al ser comparado con WHSV más altos, mientras que a WHSV de $0,4334 \text{ min}^{-1}$ y $0,5056 \text{ min}^{-1}$ las conversiones son estadísticamente similares (barras de error). De acuerdo con Fogler [37], la velocidad de reacción está relacionada directamente con la velocidad superficial del gas e inversamente con el tamaño de partícula del catalizador, hasta lograr una región constante en donde predominan los efectos cinéticos. En este caso, el catalizador fue macerado exhaustivamente a lo largo de la síntesis con el fin de lograr diámetros de partículas muy pequeños. De esta manera, la reacción está limitada por la velocidad superficial del gas, lo que indica que para un WHSV de $0,3611 \text{ min}^{-1}$ no se encuentra completamente en régimen cinético y, por lo tanto, existen efectos de difusión de manera que las reacciones responden de forma diferente a cambios de temperatura y flujos.

Figura 6. Conversión de metano a 800°C en función de WHSV.



2.3.2. Validación del sistema experimental. Las condiciones trabajadas en IRCELYON fueron: $T=900^{\circ}\text{C}$, $R_m=10$ y presión total del sistema de 1 atm. Al igual que en el sistema desarrollado en este estudio, el metano fue inyectado en presencia de nitrógeno como diluyente y humidificado por medio del paso por un burbujeador hasta alcanzar la relación de reactivos mencionada anteriormente. En dichas condiciones, las composiciones molares de CH_4 y N_2 fueron de 0,2 y 0,78, respectivamente.

La validación fue realizada en las mismas condiciones de T , R_m y presión total del sistema del IRCELYON. Sin embargo, cabe aclarar que, aunque se mantuvo la misma relación molar (R_m) de 10, la relación molar entre el metano y el nitrógeno, que actúa como diluyente, no fue la misma debido a que los instrumentos de

medición de flujo utilizados en el presente montaje no permitieron alcanzar flujos bajos como los analizados en el IRCELYON; específicamente para el flujo de CH₄. Las composiciones molares de CH₄ y N₂, en este caso fueron de 0,8 y 0,12, respectivamente. La Tabla 3 muestra las fracciones molares de reactivos usadas, así como la presión total de la mezcla de reacción.

Tabla 3. Fracciones molares de la mezcla de reacción, así como del diluyente, presión total de la mezcla y rendimientos de CO₂ para las pruebas de vaporreformado realizadas en el IRCELYON y en los laboratorios de INTERFASE usando LSM como catalizador.

| | IRCELYON | INTERFASE |
|------------------------------------|-----------------|------------------|
| Y_{CH4} | 0,200 | 0,800 |
| Y_{H2O} | 0,020 | 0,080 |
| Y_{N2} | 0,780 | 0,120 |
| P_{mezcla reacción} | 0,220 | 0,880 |
| R_{CO2} [%] | 51,84 | 11,19 |

Igualmente, en la Tabla 3, se observan el rendimiento de CO₂ en las condiciones trabajadas en IRCELYON y las realizadas en este trabajo. Se observa una diferencia marcada en el rendimiento obtenido para los dos experimentos induciendo que existe una influencia de la presencia del nitrógeno en el sistema de reacción que afecta la presión total de reacción determinada según la ley de Dalton, por la suma de las presiones parciales de los reactivos y productos.

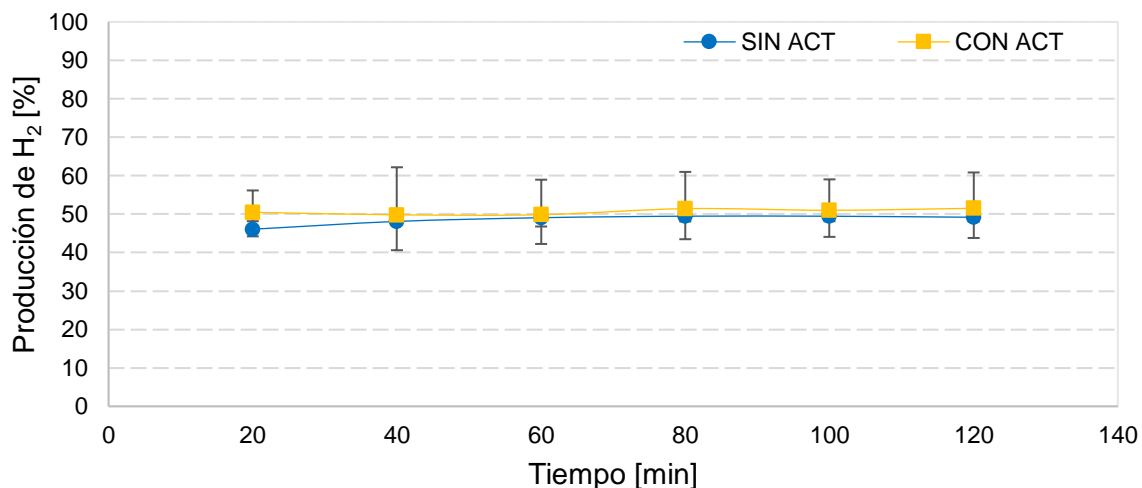
En este caso, la presión total del sistema (1 atm) se mantuvo constante pero no la presión total de reacción (ver Tabla 3), por lo que, a condiciones iniciales, la presión total de mezcla de reacción (CH₄ y H₂O) de las pruebas en el IRCELYON era

inferior. Adicionalmente, y teniendo en cuenta la reacción global (5) y la reacción de reformado (1), se puede inferir que el sistema presenta un cambio de presión durante la reacción consecuencia del cambio molar entre reactivos y productos, provocando, según el principio de Le Chatelier, que el rendimiento de CO y de H₂ disminuya si la presión total de reacción es mayor; congruente con lo observado en la Tabla 3. De hecho, la constante de equilibrio asociada a la reacción global (5) muestra que, manteniendo las concentraciones de CH₄ y H₂O constantes a una temperatura determinada (ya que R_m es constante, $Y_{CH_4}^{normalizada} = 0,909$ y $Y_{H_2O}^{normalizada} = 0,091$), una variación de la presión será compensada con una disminución en la composición de los productos asociados a la reacción en un factor de 1/16 deducido de la ecuación 10.

$$K_1 = \left(\frac{Y_{H_2}^4 \cdot Y_{CO_2}}{Y_{CH_4} \cdot Y_{H_2O}^2} \right) \times P^2 \quad (10)$$

2.3.3. Acondicionamiento del catalizador. En la Figura 7 se observa el comportamiento de la producción de H₂ con pretratamiento sin H₂ y con H₂. En ella se observa que el tratamiento con H₂ durante 5 horas no afecta significativamente la actividad catalítica del material, ya que las réplicas de ambas condiciones se mantienen en el mismo rango de producción. Debido a esto, se decidió continuar el protocolo de reacción mencionado en el Anexo E sin adicionar este pretratamiento. Cabe resaltar que acondicionar al material en una atmósfera de H₂ permite también evaluar si existe algún cambio en su estructura (reducción).

Figura 7. Producción promedio de hidrógeno en función del tiempo para prueba sin activación y con activación a 900°C.



2.3.4. Evaluación de condiciones de operación. Conforme al resultado obtenido en la determinación del régimen cinético, se evaluaron las condiciones de operación a un WHSV de $0,5056 \text{ min}^{-1}$ y a $800 \text{ }^\circ\text{C}$. La Figura 8 deja en evidencia el comportamiento constante del proceso de reformado en la unidad piloto, obteniéndose producciones molares de H_2 entre 20 y 25 %. Así mismo, se reproduce la misma tendencia que en la prueba a $900 \text{ }^\circ\text{C}$, referente la estabilidad de la actividad catalítica, luego de 1 hora de reacción. Con el fin de analizar la participación de las distintas reacciones de vaporreformado, se muestra en la Figura 9, los productos esperados del proceso H_2 , CO_2 y CO en base seca, en donde se observa que no existe producción final de CO , atribuido posiblemente a la transformación de CO en otro producto.

Según estudios del equilibrio termodinámico de las reacciones involucradas en el proceso de reformado de metano (Tabla 4), la reacción de vaporreformado (1) y la

reacción global (5) están siendo favorecidas a 800 °C, por lo tanto, debe existir producción de H₂, CO y CO₂. Simultáneamente, es favorecida la reacción (2) de la transformación de CO en presencia de agua, de modo que, la ausencia de CO en las pruebas a 800°C es atribuida a la conversión de CO en CO₂.

Figura 8. Producción promedio de hidrógeno en función del tiempo a 800°C a un WHSV =0,5056 min⁻¹.

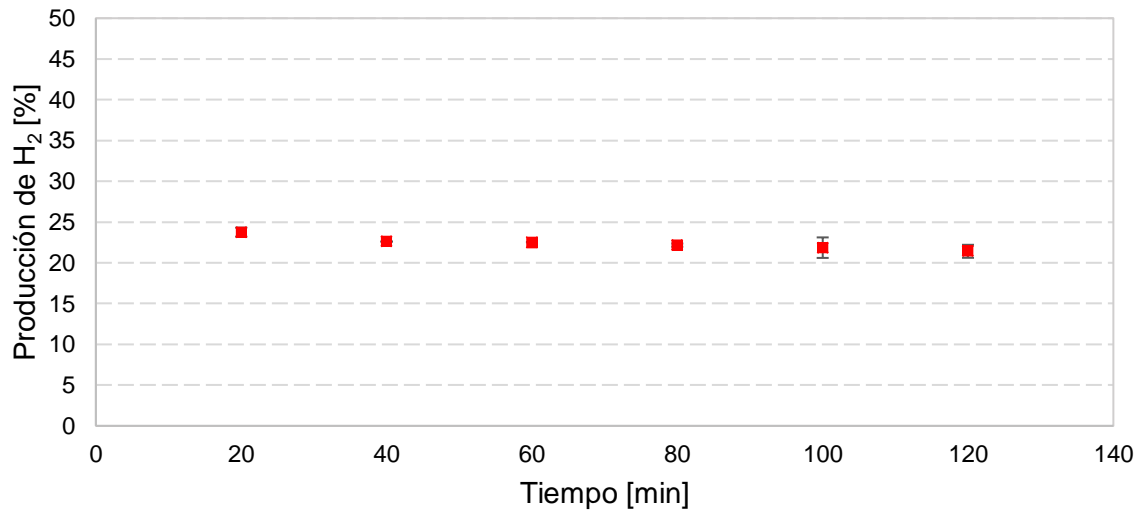


Figura 9. Producción de H₂, CO₂, CO en ppm_v en función del tiempo a 800°C a un WHSV =0,5056 min⁻¹.

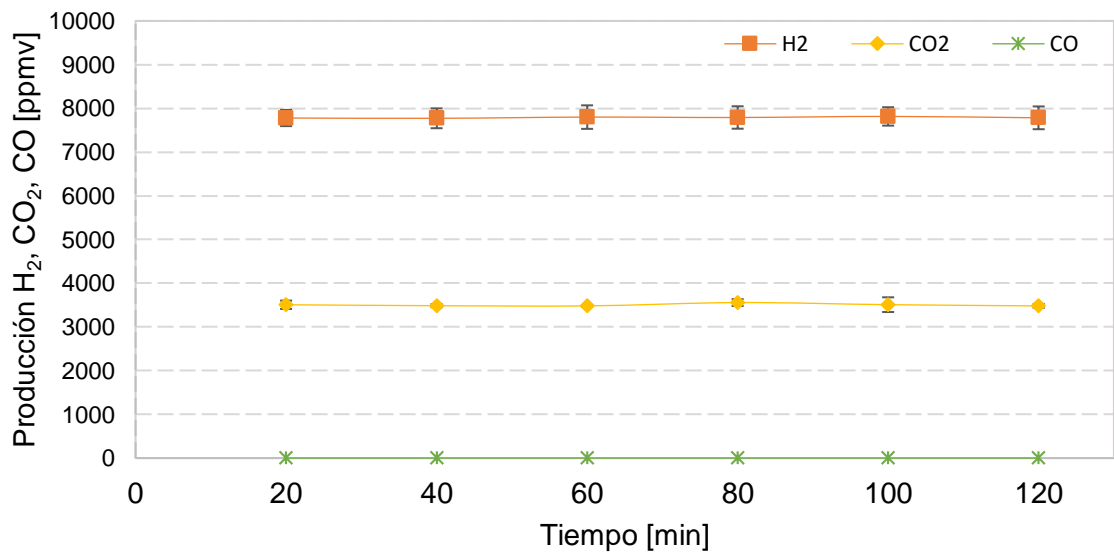
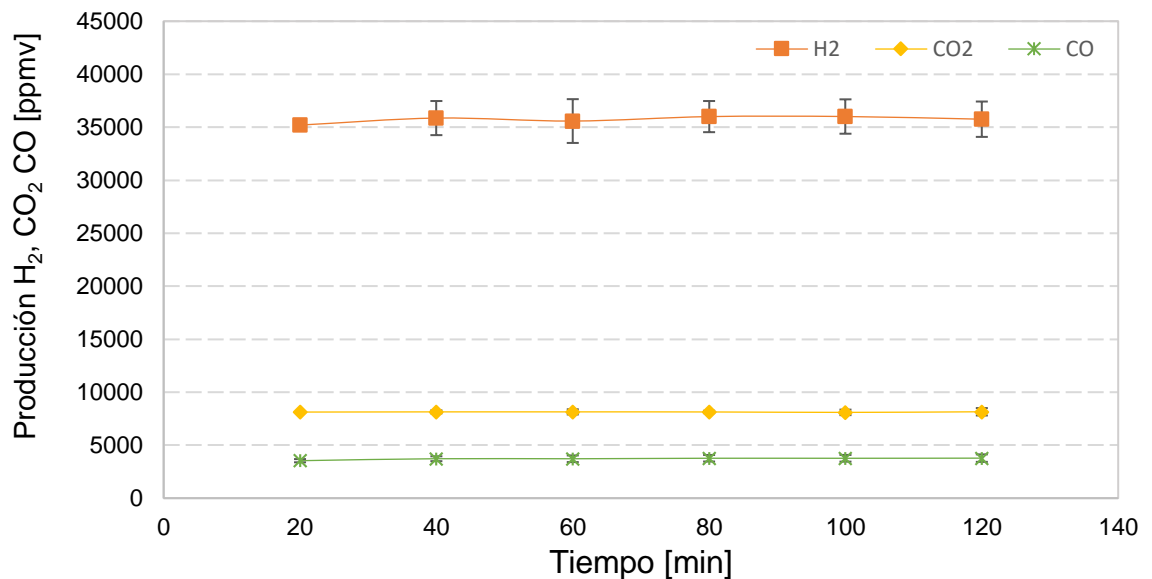


Tabla 4. Valores de energía libre de Gibbs de la reacción en función de la temperatura de las reacciones (1) a (5).

| Reacción | ΔG [kJ·kmol ⁻¹] = f(T) T en K | Favorecida a |
|----------|---|--------------|
| (1) | $\Delta G = -0,25 T + 219$ | $T > 603$ °C |
| (2) | $\Delta G = 0,034 T - 37$ | $T < 815$ °C |
| (3) | $\Delta G = -0,28 T + 257$ | $T > 645$ °C |
| (4) | $\Delta G = -0,11 T + 84$ | $T > 491$ °C |
| (5) | $\Delta G = -0,21 T + 181$ | $T > 589$ °C |

Fuente: Adaptado de [38].

Figura 10. Producción de H₂, CO₂, CO en ppm_v en función del tiempo a 900°C a un WHSV = 0,3611 min⁻¹.



Por el contrario, y como se observa en la Figura 10, al realizar el vaporreformado a 900 °C si existe producción de CO, dado que a esta temperatura la reacción (2) no está favorecida y, por lo tanto, si hay producción final de CO debido a la reacción (1), así como también de CO₂ producto de la reacción global.

2.3.5. Análisis DRX. En la Figura 11 se muestran los difractogramas del material LSM después de las pruebas catalíticas a 800 °C y 900 °C. En los patrones de difracción es posible identificar los picos representativos de la fase ya estudiada del LSM, además de algunas impurezas presentadas por el cuarzo depositado al momento de desmontar el material del reactor, especialmente en el rango de 20° a 25°. Por otra parte, en el perfil de difracción a 900°C se evidencian cambios en el séptimo pico (43,6°), consecuencia de la modificación de los parámetros de red del material como se puede observar en la Tabla 5.

Figura 11. Perfiles de difracción de rayos X del material LSM de las pruebas catalíticas de vaporreformado de metano a 800 °C y 900 °C.

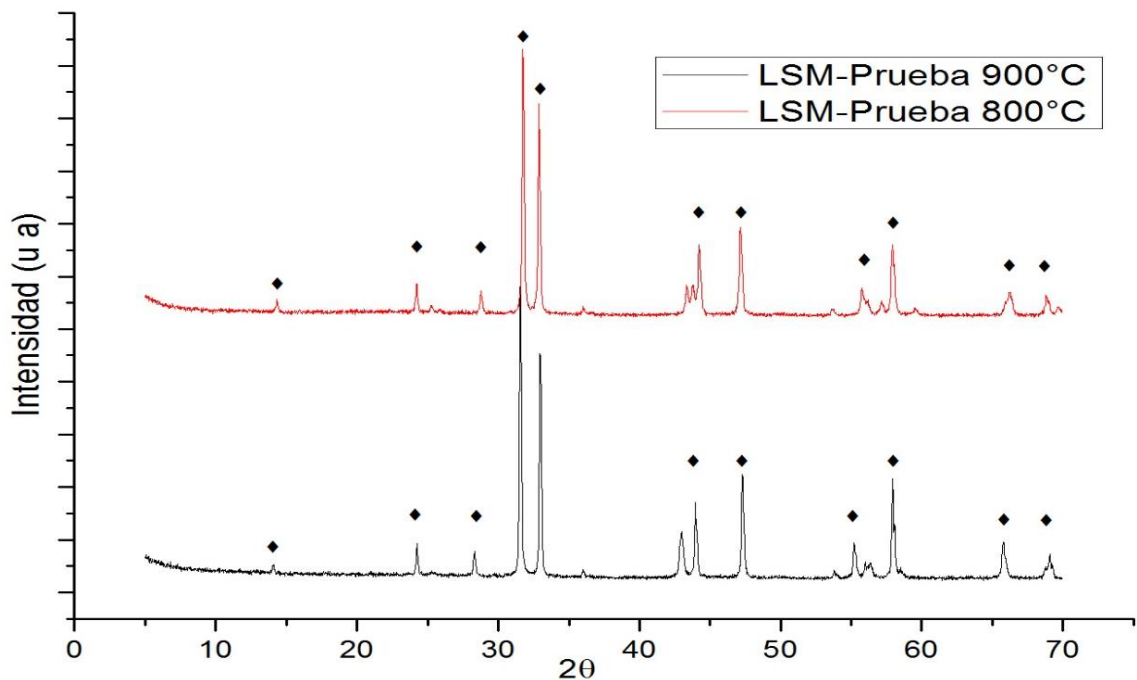


Tabla 5. Parámetros de red del material LSM antes y después de las pruebas catalíticas a 800 °C y 900 °C.

| Parámetros y factores | LSM inicial | LSM (Reacción a 800°C) | LSM (Reacción a 900°C) |
|------------------------------|--------------------|-------------------------------|-------------------------------|
| a=b (Å) | 3,85953 (5) | 3,8593 (3) | 3,84763 (2) |
| c (Å) | 12,41798 (2) | 12,42628 (8) | 12,62705 (7) |
| V (Å ³) | 184,978 (5) | 185,08 (2) | 186,934 (2) |
| χ^2 | 2,33 | 2,00 | 2,22 |
| R _P | 2,24 | 1,40 | 1,19 |
| R _{WP} | 2,81 | 1,20 | 0,94 |

Los resultados muestran que el material no presenta cambios significativos luego de transcurrida la reacción a 800 °C, sin embargo, a 900 °C se aprecia una contracción en los parámetros *a* y *b* y una expansión en el parámetro *c*, lo cual se ve reflejado en el aumento del volumen de la celda unitaria, atribuido posiblemente al aumento del radio iónico del Mn sufrido por un cambio de estado de oxidación del mismo, que pasa en un primer instante de estar en una mezcla Mn⁴⁺/Mn³⁺, a posteriormente una mezcla Mn³⁺/Mn²⁺ [18], [28], [29]. Todo esto está en concordancia con análisis que se están desarrollando en una tesis doctoral dentro del grupo de investigación INTERFASE próximos a ser publicados, en donde se expone, de acuerdo a un análisis termogravimétrico TGA, que el material LSM sufre cambio en su estructura cristalina a una temperatura mayor de 850 °C.

3. CONCLUSIONES

La unidad piloto de vaporreformado mostró un buen funcionamiento, permitiendo el adecuado desarrollo de pruebas de actividad catalíticas reproducibles, necesarias para los trabajos que se realizan en la línea de investigación de nuevos materiales del grupo de investigación INTERFASE.

A 800°C la reacción de WGS es favorecida, es decir el material $\text{La}_{0,5}\text{Sr}_{1,5}\text{MnO}_4$ es selectivo a la producción de CO_2 , debido al alto desplazamiento del gas al agua. Además, las condiciones de operación favorables son a un WHSV mayor a 0,5056 min^{-1} , ya que en esta condición el régimen en el que se desarrolla la reacción es el cinético.

El material $\text{La}_{0,5}\text{Sr}_{1,5}\text{MnO}_4$ presenta buena estabilidad catalítica con una producción de H_2 de 21% a 800 °C, con un WHSV de 0,5056 min^{-1} y una relación R_m de 10, demostrando que es una buena opción como material de ánodo para celdas SOFC.

4. RECOMENDACIONES

Se recomienda la instalación de un flujómetro digital en el bypass para el control adecuado y preciso del flujo total del gas.

Se recomienda trabajar con WHSV mayores a $0,4334 \text{ min}^{-1}$. Sin embargo, se recomienda realizar el debido análisis de régimen de reacción para asegurar la operación en régimen cinético.

Se recomienda continuar con pruebas catalíticas para hidrocarburos C_{2+} con el fin de establecer el comportamiento de los demás compuestos existentes en el gas natural, para un posterior desarrollo experimental que abarque como combustible una simulación del mismo.

Se recomienda realizar pruebas a tiempos de reacción prolongados para el estudio de la formación de coque en este material para evaluar el tiempo de vida del catalizador antes de su desactivación.

Se recomienda realizar pruebas de actividad catalítica en presencia de H_2S en el rango de concentraciones del gas natural con el fin de evaluar el comportamiento del material al entrar en contacto con dicho compuesto y su efecto en el posible envenenamiento del mismo (cambios estructurales, superficiales, otros). Lo anterior con miras a su aplicación final como material de ánodo en celdas SOFC.

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] UPME, *Plan Energético Nacional Colombia: Ideario Energético 2050*. 2015.
- [2] GALLEGO, A. y CASTRO, J., Sobre el rol innovador de la educación energética para la investigación en ingeniería. *Energy education: a new research topic in engineering*. *Ingeniería*, vol. 19, no. 2, p. 147–163, 2014.
- [3] HOLLADAY, J, et al. An overview of hydrogen production technologies. *Catal. Today*, vol. 139, no. 4, p. 244–260, 2009.
- [4] ANDÚJAR, J. M. y SEGURA, F. Fuel cells: History and updating. A walk along two centuries. *Renew. Sustain. Energy Rev.*, vol. 13, no. 9, p. 2309–2322, 2009.
- [5] FLÓREZ, S y PALENCIA, S. Estudio de la familia $(La,Sr)_{n+1}(Mn,Ni)_nO_{3n\pm 1}$ de estructura Ruddlesden-Popper ($n=1$ y 2) como material de ánodo para celdas de combustible SOFC. Tesis de grado. Universidad Industrial de Santander, 2016.
- [6] GRANLUND, M. Z; JANSSON, K; NILSSON, M; DAWODY, J. y PETTERSSON, L. J. Evaluation of Co, La, and Mn promoted Rh catalysts for autothermal reforming of commercial diesel: Aging and characterization. *Appl. Catal. B Environ.*, vol. 172–173, p. 145–153, 2015.
- [7] YAMAMOTO, O. Solid oxide fuel cells: fundamental aspects and prospects. *Electrochim. Acta*, vol. 45, no. 15–16, p. 2423–2435, 2000.
- [8] LAY, E; DESSEMOND, L. y GAUTHIER, G. Synthesis and characterization

of $\text{Ce}_x\text{Sr}_{1-x}\text{Cr}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_{3-\delta}$ perovskites as anode materials for Solid Oxide Fuel Cells (SOFC). IOP Conf. Ser. Mater. Sci. Eng., vol. 121, p. 1–36, 2016.

- [9] MINH, N. y TAKAHASHI, T. Chapter 1: Introduction. En: Science and Technology of Ceramic Fuel Cells, N. Minh and T. Takahashi, Eds. Amsterdam: Elsevier Science B.V, 1995, p. 1–14.
- [10] KIRUBAKARAN, A; JAIN, S. y NEMA, R. K. A review on fuel cell technologies and power electronic interface. Renew. Sustain. Energy Rev., vol. 13, no. 9, p. 2430–2440, 2009.
- [11] MAHATO, N; BANERJEE, A; GUPTA, A; OMAR, S. y BALANI, K. Progress in Materials Science Progress in material selection for solid oxide fuel cell technology : A review. Prog. Mater. Sci., vol. 72, p. 141–337, 2015.
- [12] MEKHILEF, S; SAIDUR, R. y SAFARI, A. Comparative study of different fuel cell technologies. Renew. Sustain. Energy Rev., vol. 16, no. 1, p. 981–989, 2012.
- [13] AGUILAR, J. y HOTZA, D. Configuraciones alternativas para celdas de combustible de óxido sólido. Rev. Lat. Met. Mat, vol. 33, no. 2, p. 172–185.
- [14] ALVARADO-FLORES, J. y ÁVALOS-RODRÍGUEZ, L. Materiales para ánodos, cátodos y electrolitos utilizados en celdas de combustible de óxido sólido (SOFC). Rev. Mex. Fis., vol. 59, p. 66–87, 2013.
- [15] JANARDHANAN, V. y DEUTSCHMAMNN, O. Modeling of solid-oxide fuel cells. Zeitschrift für Phys. Chemie, vol. 221, p. 443–478, 2007.
- [16] MEUSINGER, J; RIENSCHKE, E; y STIMMING, U. Reforming of natural gas in

solid oxide fuel cell systems. J. Power Sources, vol. 71, no. 1–2, p. 315–320, 1998.

- [17] PÉRILLAT-MERCEROZ, C. Titanates de structures pérovskite et dérivées : Influence des éléments constitutifs et de la dimensionnalité sur les propriétés d'anode SOFC. Tesis de grado. Université Lille 1 - Sciences et Technologies, 2009.
- [18] SILVA, K. Estudio del vapor reformado catalítico de metano sobre la manganita $\text{La}_{0,5}\text{Sr}_{1,5}\text{MnO}_4$. Tesis de grado. Universidad Industrial de Santander, 2015.
- [19] GARCÍA, A, et al. Reformado auto-térmico de metano con CO_2 , vapor y O_2 a gas de síntesis , sobre catalizadores estructurados basados en perovskitas. Av. en Química, vol. 5, no. 2, p. 87–93, 2010.
- [20] ROY, P. S; PARK, N. K. y KIM, K. Metal foam-supported Pd-Rh catalyst for steam methane reforming and its application to SOFC fuel processing. Int. J. Hydrogen Energy, vol. 39, no. 9, p. 4299–4310, 2014.
- [21] UPME, *Balance de Gas Natural en Colombia 2015-2023*, no. 69. 2015.
- [22] SAUVET, A. L. y IRVINE, J. T. S. Catalytic activity for steam methane reforming and physical characterisation of $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Cr}_{1-y}\text{Ni}_y\text{O}_{3-\delta}$. Solid State Ionics, vol. 167, no. 1–2, p. 1–8, 2004.
- [23] KUHN, J. y KESLER, O. Method for in situ carbon deposition measurement for solid oxide fuel cells. J. Power Sources, vol. 246, p. 430–437, 2014.
- [24] GUNJI, A, et al. Carbon deposition behaviour on Ni-ScSZ anodes for internal

- reforming solid oxide fuel cells. *J. Power Sources*, vol. 131, no. 1–2, p. 285–288, 2004.
- [25] SANDOVAL, M. Elaboración y caracterización de nuevos materiales tipo cermet modificado para el uso como ánodo de celdas de combustible SOFC. Tesis de grado. Universidad Industrial de Santander, 2012.
- [26] LEONTIOU, A. et al. Kinetics investigation of NO + CO reaction on La-Sr-Mn-O perovskite-type mixed oxides. *Appl. Catal. A Gen.*, vol. 263, no. 2, p. 227–239, 2004.
- [27] SUTHIRAKUN, S, et al. Obtaining mixed ionic/electronic conductivity in perovskite oxides in a reducing environment: A computational prediction for doped SrTiO₃. *Solid State Ionics*, vol. 228, p. 37–45, 2012.
- [28] DURÁN, F. L. Síntesis y Caracterización del material La_{0,5}Sr_{1,5}MnO₄ de estructura Ruddlesden-popper (n=1) como material de ánodo de celdas de combustible SOFC. Tesis de grado. Universidad Industrial de Santander, 2012.
- [29] GARCÍA, J. y MURCIA, M. La_{0,5}Sr_{1,5}MnO_{4±δ} como potencial material de electrodo en SOFC - Síntesis, caracterización y desempeño electroquímico. Universidad Industrial de Santander, 2014.
- [30] PECHINI, M. P. y ADAMS, N. Method of preparing lead and alkaline earth titanates and niobates and coating method using the same to form a capacitor. US 3330697 A, 1963.
- [31] ARCOTUMAPATHY, V, et al. Catalyst design for methane steam reforming. *Appl. Catal. A Gen.*, vol. 479, p. 87–102, 2014.

- [32] XIE, Y; DING, H. y XUE, X. Direct methane fueled solid oxide fuel cell model with detailed reforming reactions. *Chem. Eng. J.*, vol. 228, p. 917–924, 2013.
- [33] MOGENSEN, D. Methane steam reforming kinetics over Ni-YSZ anode materials for solid oxide fuel cells. Technical University of Denmark, 2011.
- [34] MOSQUEDA, B; TOYIR, J; KADDOURI, A. y GÉLIN, P. Steam reforming of methane under water deficient conditions over gadolinium-doped ceria. *Appl. Catal. B Environ.*, vol. 88, no. 3–4, p. 361–367, 2009.
- [35] HE, M, et al. Hydrogen-rich gas from catalytic steam gasification of municipal solid waste (MSW): Influence of steam to MSW ratios and weight hourly space velocity on gas production and composition. *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 34, no. 5, p. 2174–2183, 2009.
- [36] LI-PING, S, et al. Synthesis and performance of $\text{Sr}_{1.5}\text{La}_x\text{MnO}_4$ as cathode materials for intermediate temperature solid oxide fuel cell. *J. Power Sources*, vol. 196, no. 14, p. 5835–5839, 2011.
- [37] FOGLER, H. S. Elements of chemical reaction engineering. En: *Chemical Engineering Science*, Third Edit., vol. 42, México: Pearson Education, 1999, p. 705–706, 738–752.
- [38] GARCÍA, A; LÓPEZ, C, GARCÍA, L; OJEDA, I; MOYA, A. y GOLDWASSER, M. Análisis del equilibrio termodinámico en procesos de reformado de metano con vapor, CO_2 y O_2 . *Cienc.* 22, vol. Especial, p. 52–63, 2014.

BIBLIOGRAFÍA

ALVARADO-FLORES, J. y ÁVALOS-RODRÍGUEZ, L. Materiales para ánodos, cátodos y electrolitos utilizados en celdas de combustible de óxido sólido (SOFC). *Rev. Mex. Fis.*, vol. 59, p. 66–87, 2013.

ARCOTUMAPATHY, V, et al. Catalyst design for methane steam reforming. *Appl. Catal. A Gen.*, vol. 479, p. 87–102, 2014.

FLÓREZ, S y PALENCIA, S. Estudio de la familia $(La,Sr)_{n+1}(Mn,Ni)_nO_{3n\pm 1}$ de estructura Ruddlesden-Popper ($n=1$ y 2) como material de ánodo para celdas de combustible SOFC. Tesis de grado. Universidad Industrial de Santander, 2016.

GARCÍA, A, et al. Reformado auto-térmico de metano con CO_2 , vapor y O_2 a gas de síntesis, sobre catalizadores estructurados basados en perovskitas. *Av. en Química*, vol. 5, no. 2, p. 87–93, 2010.

KIRUBAKARAN, A; JAIN, S. y NEMA, R. K. A review on fuel cell technologies and power electronic interface. *Renew. Sustain. Energy Rev.*, vol. 13, no. 9, p. 2430–2440, 2009.

LAY, E; DESSEMOND, L. y GAUTHIER, G. Synthesis and characterization of $Ce_xSr_{1-x}Cr_{0.5}Mn_{0.5}O_{3-\delta}$ perovskites as anode materials for Solid Oxide Fuel Cells (SOFC). *IOP Conf. Ser. Mater. Sci. Eng.*, vol. 121, p. 1–36, 2016.

MEKHILEF, S; SAIDUR, R. y SAFARI, A. Comparative study of different fuel cell technologies. *Renew. Sustain. Energy Rev.*, vol. 16, no. 1, p. 981–989, 2012.

MOGENSEN, D. Methane steam reforming kinetics over Ni-YSZ anode materials for solid oxide fuel cells. Technical University of Denmark, 2011.

MOSQUEDA, B; TOYIR, J; KADDOURI, A. y GÉLIN, P. Steam reforming of methane under water deficient conditions over gadolinium-doped ceria. *Appl. Catal. B Environ.*, vol. 88, no. 3–4, p. 361–367, 2009.

PÉRILLAT-MERCEROZ, C. Titanates de structures pérovskite et dérivées: Influence des éléments constitutifs et de la dimensionnalité sur les propriétés d'anode SOFC. Tesis de grado. Université Lille 1 - Sciences et Technologies, 2009.

SILVA, K. Estudio del vapor reformado catalítico de metano sobre la manganita $\text{La}_{0,5}\text{Sr}_{1,5}\text{MnO}_4$. Tesis de grado. Universidad Industrial de Santander, 2015.

UPME. Plan Energético Nacional Colombia: Ideario Energético 2050. 2015.

XIE, Y; DING, H. y XUE, X. Direct methane fueled solid oxide fuel cell model with detailed reforming reactions. *Chem. Eng. J.*, vol. 228, p. 917–924, 2013.

ANEXOS

Anexo A. Protocolo de Preparación de $\text{La}_{0,5}\text{Sr}_{1,5}\text{MnO}_{4\pm d}$ (3 gramos de material)

| PRECURSORES | | |
|---|--|---|
| La_2O_3 | SrCO_3 | MnCO_3 |
| <ul style="list-style-type: none">• Se pesan 0,73595 g (cantidad en exceso).• Se lleva a una mufla a 1000 °C durante 1 hora. Pesar 0,63996 g a 300°C.• Se almacena. | <ul style="list-style-type: none">• Se pesan 2,00082 g (cantidad en exceso).• Se lleva a una mufla a 500 °C durante 1 hora. Pesar 1,73985 g a 250°C.• Se almacena. | <ul style="list-style-type: none">• Se pesan 0,6202 g (cantidad estequiométrica). |

PROCEDIMIENTO:

1. Preparación de la solución de ácido cítrico (AC): Pesar 13,73935 g (cantidad estequiométrica) de AC en un vaso de precipitado, se agregan 20mL de agua y 6 mL de HNO_3 . Se lleva a una plancha de calentamiento (30°C) y agitación (200 rpm) hasta disolver completamente.
2. Mezcla de precursores: Se agrega el MnCO_3 pesado a un vaso de precipitado. Con ayuda de agua y HNO_3 (2-3 mL) se lava el papel aluminio para garantizar la completa adición del MnCO_3 . Posteriormente, se adicionan los demás precursores y a su vez el restante de HNO_3 (8-7 mL) procurando lavar las paredes del vaso de precipitado.
3. Preparación del sol-gel: Una vez disuelto el AC se incorpora completamente a la mezcla de precursores, se marca el nivel y se lleva a calentamiento (100-

150°C) y agitación (200 rpm) constante hasta que se disuelva (solución translúcida amarilla).

NOTA: En caso de precipitado agregar un poco de agua para determinar si corresponde al AC. Si el precipitado continúa, agregar HNO₃.

4. Adición de etilenglicol: Tras el paso anterior el nivel de la solución disminuirá y se producirá un burbujeo intenso tal que la fase líquida no sea visible, en ese momento se desmonta de la plancha, se deja reposar y se adicionan 4,5 mL (cantidad estequiométrica) de etilenglicol. Se procede nuevamente a calentar a las condiciones anteriores y se retira el agitador.
5. Pre-calcinación: Una vez formado el gel, se aumenta la temperatura de la plancha a 250°C para iniciar la evaporación de compuestos orgánicos durante 6 horas.
6. Primera calcinación: El vaso de precipitado con material pre-calcinado se tapa con un crisol de cerámica y se lleva a una mufla a 230°C durante 2 horas. Transcurrido el tiempo de calcinación y enfriamiento, se retira completamente el material calcinado, se macera en un mortero de ágata y se deposita en un crisol de cerámica (con tapa).
7. Segunda calcinación: Se traza una X en la superficie del material pulverizado para evitar explosiones por acumulación de gases y se lleva nuevamente a una mufla a 500°C durante 2 horas. Transcurrido el tiempo de calcinación y enfriamiento, se retira completamente el material calcinado, se macera en un mortero de ágata y se almacena.
8. Tercera calcinación: El material pulverizado previamente se lleva a una prensa hidráulica para la elaboración de pastillas, teniendo en cuenta la elaboración de una pastilla sacrificial. Se arma una torre de pastillas sobre

una placa de alúmina (siendo la base de la torre la pastilla sacrificial) y se lleva a una mufla a 1000 °C durante 6 horas. Transcurrido el tiempo de calcinación y enfriamiento, se maceran las pastillas en un mortero de ágata, exceptuando la sacrificial, y se repite la elaboración de las pastillas.

- 9. Cuarta calcinación:** Se arma una torre de pastillas sobre una placa de alúmina (siendo la base de la torre nuevamente la pastilla sacrificial) y se lleva a una mufla a 1100 °C durante 6 horas. Transcurrido el tiempo de calcinación y enfriamiento, se maceran las pastillas en un mortero de ágata, exceptuando la sacrificial, y se almacena para un posterior análisis en DRX.

Anexo B. Protocolo de encendido Cromatógrafo de gases MG #3

1. Abrir la válvula de regulación de la bala de gas de arrastre (He).
2. Ajustar la válvula del regulador correspondiente al equipo hasta que el manómetro esté en **40 psi** aproximadamente.
3. Abrir la línea del regulador al equipo antes de encenderlo. El filamento del TCD puede presentar daño o destrucción si se enciende el equipo en ausencia de flujo de gas de arrastre.
4. Antes de encender el cromatógrafo revisar la posición de los interruptores de los detectores: para el HID la ganancia debe estar en "HIGH", para el TCD la corriente debe estar en "OFF".
5. Estrictamente cumplidos los pasos anteriores se procede a encender el cromatógrafo con el interruptor "MAIN POWER" ubicado en el lateral izquierdo.
6. Para el TCD el interruptor de la corriente se posiciona en "HIGH".
7. Para el HID el interruptor de la ganancia se posiciona según la concentración de la muestra a analizar. Para sustancias muy diluidas desde ppm hasta 1% se utiliza en "HIGH". En sustancias más concentradas >1%, se utiliza en "MEDIUM".
8. Dejar que las temperaturas del equipo se establezcan en los setpoints.
9. Encender el interruptor de "HID CURRENT" ubicado en el panel frontal.
10. Observar a través del lente del HID, ubicado en el interior, la formación del plasma de helio (púrpura). Si no se observa este evento remitirse al manual.
11. Modificar las condiciones de análisis de la sección de temperatura del panel frontal según el método escogido.
12. Iniciar el software "peakSimple" y cargar el método de análisis en cada canal y sus respectivos eventos.
13. Dejar 1 hora que el detector HID se estabilice y realizar una prueba de confirmación.
14. Iniciar el análisis.

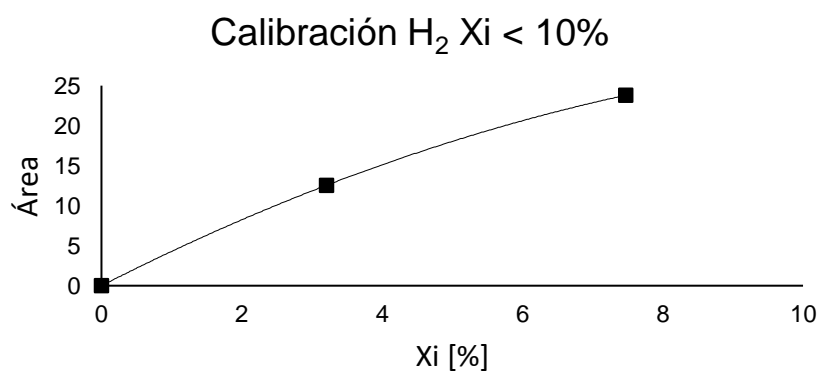
Anexo C. Calibraciones de gases en el cromatógrafo

Tabla C1. Composiciones molares de los cilindros de diferentes gases.

| | Composición molar gases (%) | | | | | | |
|----------------|-----------------------------|----------------|-----------------|-------|-----------------|-------------------------------|-------------------------------|
| | H ₂ | N ₂ | CH ₄ | CO | CO ₂ | C ₂ H ₆ | C ₃ H ₈ |
| Bala 1 | 75,21 | 11,77 | 3,24 | 2,2 | 3,26 | 3,24 | 1,08 |
| Bala 2 | 48,22 | 10,5 | 13,42 | 10,12 | 10,47 | 5,18 | 2,09 |
| Bala 3 | 25,91 | 10,23 | 19,4 | 17,33 | 14,51 | 9,66 | 2,96 |
| Bala 4 | 7,47 | 70,74 | 7,16 | 5,26 | 7,37 | - | 2 |
| Bala 5 | - | 80,03 | - | - | - | 19,97 | - |
| Bala 6 | - | 92,95 | - | - | - | - | 7,05 |
| Bala 7 | 3,21 | 96,79 | - | - | - | - | - |
| Bala 8 | - | 7 | 83,04 | - | 4 | 1,2 | 3,31 |
| Bala 9 | - | - | - | - | 99,99 | - | - |
| Bala 10 | - | 99,99 | - | - | - | - | - |
| Bala 11 | - | - | 99,99 | - | - | - | - |

Todas las calibraciones fueron expresadas en una regresión de la forma:

$$\text{Área} = A \cdot X_i^2 + B \cdot X_i + C.$$



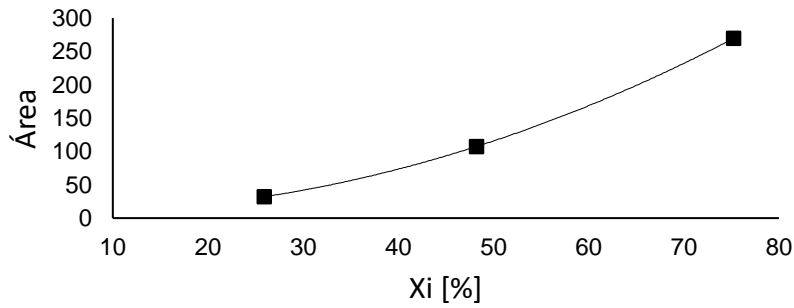
$$A = -0,17042$$

$$B = 4,45803$$

$$C = 6,15348 \cdot 10^{-15}$$

$$R^2 = 1$$

Calibración H₂ Xi > 10%



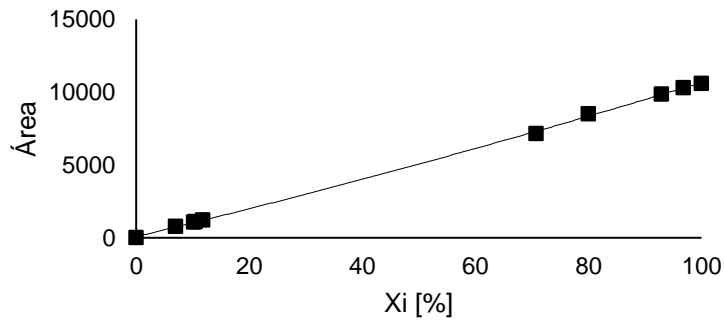
A= 0,05311

B= -0,55883

C= 10,82231

R² = 1

Calibración N₂



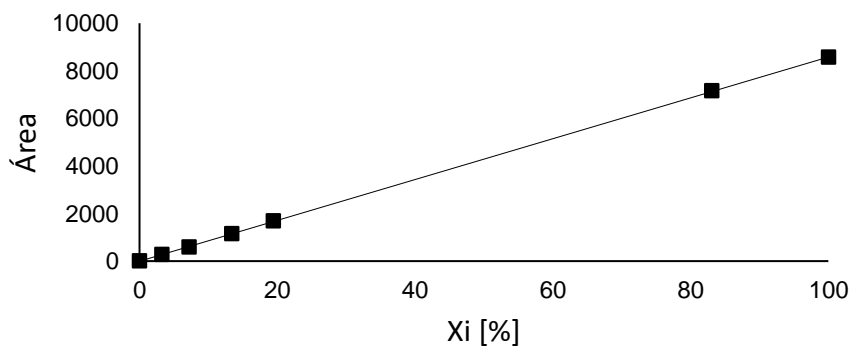
A= 0,12245

B= 93,584

C= 73,25879

R² = 0,99956

Calibración CH₄



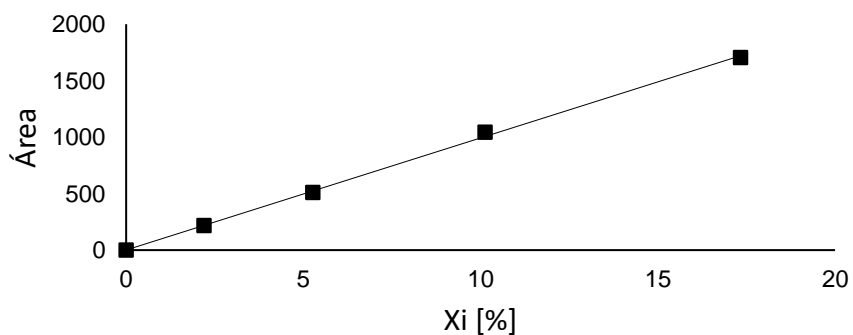
A= -0,01661

B= 87,47742

C= -16,63208

R² = 0,99998

Calibración CO



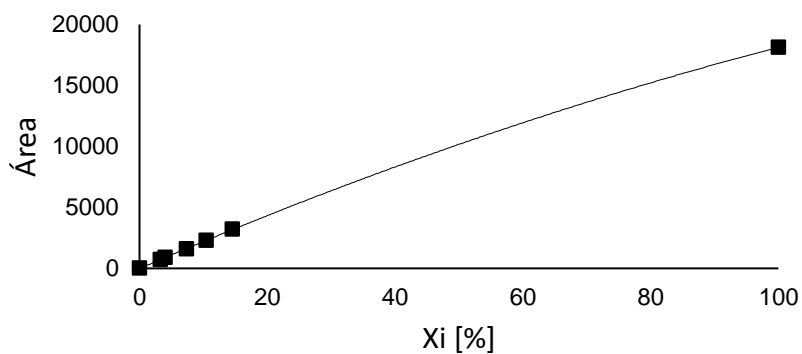
$$A = -0,34062$$

$$B = 105,19211$$

$$C = -11,07465$$

$$R^2 = 0,99866$$

Calibración CO₂



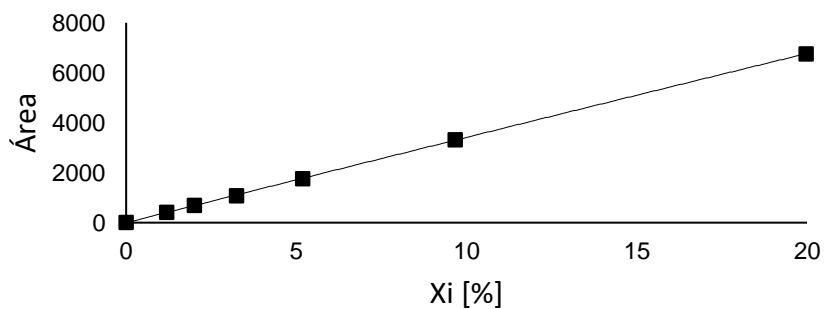
$$A = -0,44551$$

$$B = 225,96387$$

$$C = -13,98189$$

$$R^2 = 0,99997$$

Calibración C₂H₆



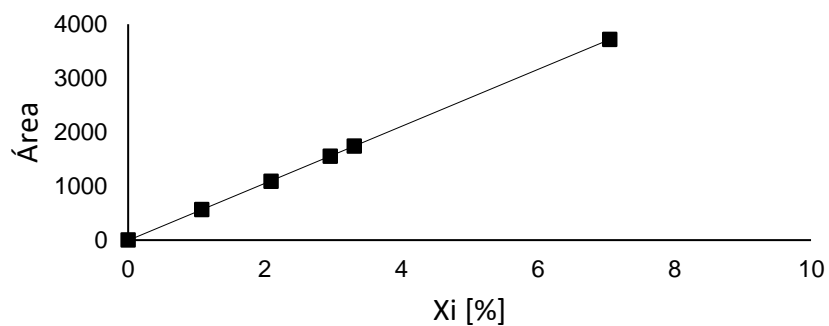
$$A = -0,28193$$

$$B = 344,32863$$

$$C = -3,25046$$

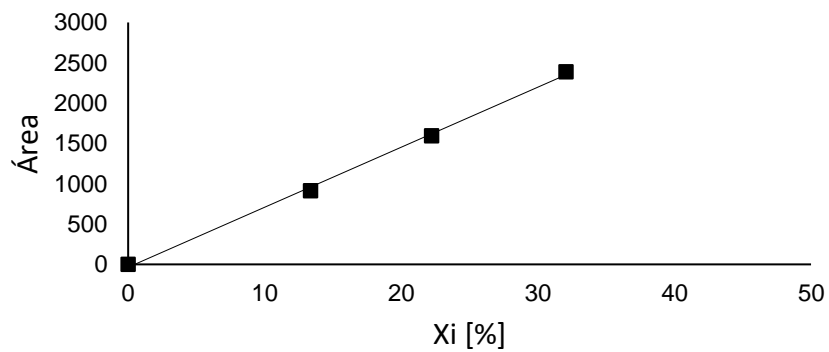
$$R^2 = 0,99991$$

Calibración C₃H₈



A= 0,41223
B= 524,88025
C= -2,42109
R² = 0,99999

Calibración H₂O



A= 0,32243
B= 64,26973
C= -0,44947
R² = 0,99999

Anexo D. Métodos de temperatura y presión del cromatógrafo

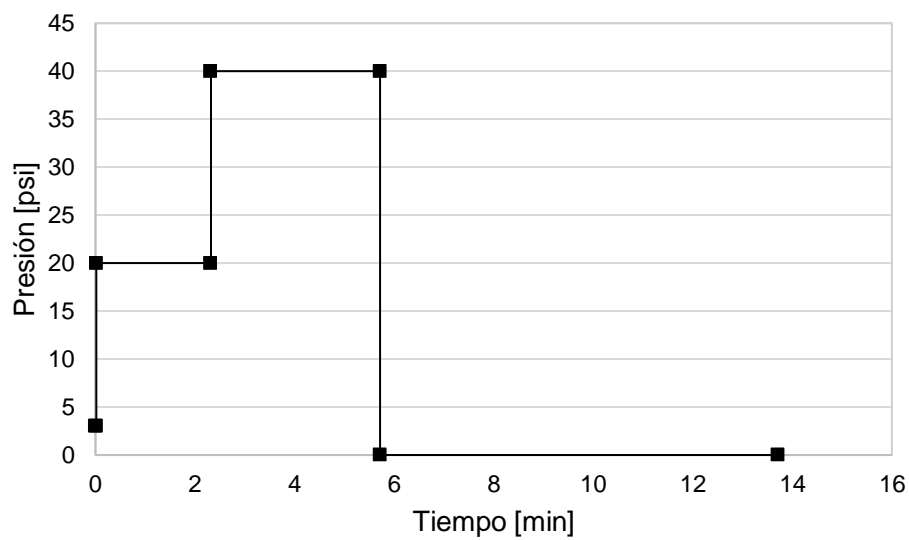


Figura D1. Método de presión de programación del cromatógrafo.

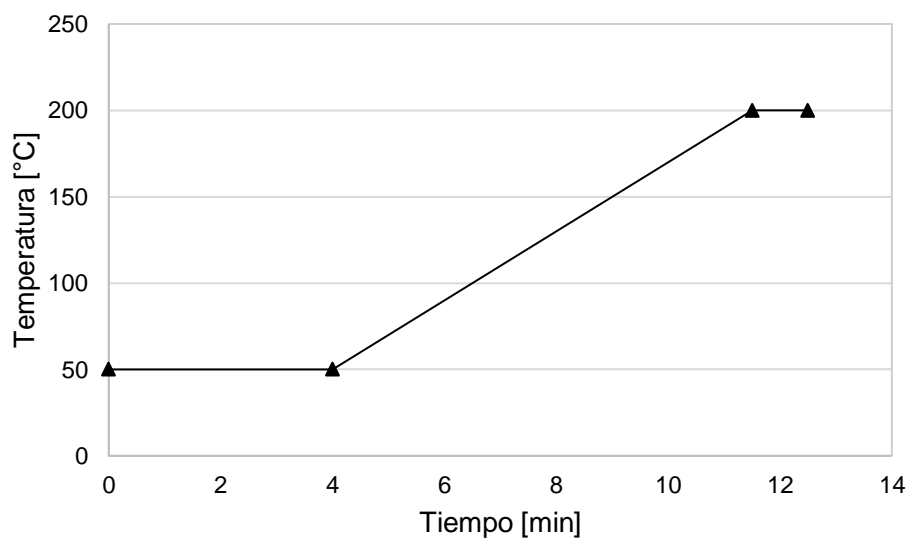


Figura D2. Método de temperatura de programación del cromatógrafo.

Anexo E. Protocolo de Reacción

A continuación, se presenta un protocolo detallado de los pasos a seguir para la realización de las pruebas catalíticas:

1. **Carga del reactor:** pesar uno a uno los componentes, comenzando por el tubo de cuarzo o reactor vacío, seguido de los fragmentos de lana de cuarzo y el catalizador. Con ayuda de un tubo macizo se sitúa el lecho catalítico en la mitad del reactor, pesar nuevamente el reactor con todos sus componentes integrados y se procede a su montaje.
2. **Montaje del mini-horno:** adecuar el reactor en el mini-horno soportándolo sobre una pinza. Conectar los extremos del reactor a la línea de tuberías cerciorándose de que no existan fugas, para esto es necesario utilizar un accesorio de caucho en cada extremo. Evitar que el reactor esté en contacto con las paredes del mini-horno tubular.
3. **Calentamiento del mini-horno:** programar la rampa de temperatura y el set point (temperatura de reacción) a conveniencia, utilizando el controlador del mini-horno CARBOLITE. Posteriormente proceder a encender la resistencia. Se aconseja una rampa de calentamiento mayor a 1 hora para prevenir daños en la resistencia del mini-horno.
4. **Secado del lecho catalítico:** una vez alcanzada la temperatura deseada, abrir paso a la corriente de N_2 durante 2 horas. Se aconseja mantener constantes las condiciones de flujo en esta etapa (caudal y presión).
5. **Estabilización de flujos:** culminada la etapa de secado, abrir paso a la corriente de reactivos (CH_4 y N_2) y utilizando los reguladores de flujo

(rotámetros) fijar la composición de corriente de mezcla deseada (Plantilla de Excel). Dejar estabilizar a presión constante durante 10 minutos.

6. **Reacción:** transcurrido el periodo de estabilización, realizar seguimiento detallado de la reacción. Analizar efluente del reactor cada 20 minutos con el cromatógrafo de gases acoplado a la zona de análisis (SRI GC). El tiempo de reacción varía según el tiempo que tarda en estabilizarse la medición. Se aconseja trabajar a presión constante.

7. **Rectificación de flujos:** mediante un bypass, conectar la corriente de alimentación al reactor con el cromatógrafo de gases. Efectuar una medición para rectificar la composición de la mezcla previamente calculada.

8. **Apagado:** Una vez terminada la reacción, apagar la resistencia del mini-horno. Se aconseja esperar a que el reactor alcance una temperatura menor a 60°C para desmontar el reactor.

9. **Descarga del reactor:** Una vez alcanzada una temperatura razonable para la descarga, desmontar el reactor y proceder con la recuperación del catalizador. Utilizar una micro-probeta tipo Eppendorf para almacenar y rotular la muestra. Se recomienda hacer un análisis de difracción de rayos X (DRX) para comprobar posibles cambios estructurales en el material catalítico.

Anexo F. Calibración de rotámetros

Tabla F1. Calibración del rotámetro para la línea de N₂.

| mm | Flujos mL/min SC | Flujos mL/min (13,28 psia - 22°C) |
|-----|------------------|-----------------------------------|
| 150 | 135 | 145,0 |
| 140 | 119,8 | 129,1 |
| 130 | 106,1 | 115,1 |
| 120 | 95,5 | 104,1 |
| 110 | 82,3 | 90,2 |
| 100 | 71,1 | 78,3 |
| 90 | 60,4 | 66,6 |
| 80 | 50,2 | 55,6 |
| 70 | 41,7 | 46,3 |
| 60 | 35,3 | 39,2 |
| 50 | 29,1 | 32,5 |
| 40 | 23,6 | 26,4 |
| 30 | 18,1 | 20,2 |
| 20 | 12,9 | 14,4 |
| 10 | 7,4 | 8,3 |
| 0 | 0 | 0 |

Tabla F2. Calibración del rotámetro para la línea de CH₄.

| mm | Flujos mL/min SC | Flujos mL/min (13,28 psia - 22°C) |
|-----|------------------|-----------------------------------|
| 0 | 0 | 0 |
| 10 | 13,8 | 15,65 |
| 20 | 23,65 | 26,75 |
| 30 | 32,5 | 36,6 |
| 40 | 41,4 | 46,8 |
| 50 | 52,5 | 59 |
| 60 | 62,7 | 70,5 |
| 70 | 75,5 | 84,7 |
| 80 | 93 | 104,1 |
| 90 | 112,85 | 125,65 |
| 100 | 128,6 | 142,6 |
| 110 | 155,9 | 166,3 |
| 120 | 171,9 | 188,4 |
| 130 | 189,1 | 206,2 |
| 140 | 213,1 | 230,9 |
| 150 | 241,7 | 259,8 |