

REFORMADO DE METANO CON VAPOR Y OXIGENO SOBRE CATALIZADORES ESTRUCTURADOS Ni/Al₂O₃ PARA LA PRODUCCIÓN DE GAS DE SÍNTESIS.

Luis García^{1*}, Adriana García¹, Ricardo Olejnik¹, Carolina Briceño¹, Carmen M. López², Josefina Perez-Zurita²

Universidad Central de Venezuela, ¹Facultad de Ingeniería, Escuela de Ingeniería Química, ²Facultad de Ciencias, Escuela de Química, Caracas 1020-A, Venezuela
E-mail: adriana.ucv@gmail.com

Palabras Claves/Key words: Reformado de metano, catalizadores estructurados, Ni/Al₂O₃, gas de síntesis/ methane reforming, structured catalysts, Ni/Al₂O₃/ syngas.

Resumen

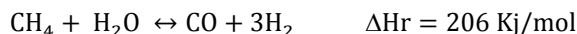
En el presente trabajo se estudió la influencia del método de preparación de catalizadores de níquel soportado sobre alúmina, en su funcionamiento catalítico para la reacción de reformado de metano con vapor y oxígeno. Se prepararon catalizadores empleando cuatro métodos de incorporación del Ni y fueron caracterizados por DRX, RTP de H₂ y microscopía electrónica de barrido. Los catalizadores en polvo fueron evaluados a 700 °C comparando el nivel de conversión logrado y la relación H₂/CO en la corriente de productos. El catalizador de Ni soportado sobre alúmina por el método de humedad incipiente con el comportamiento más favorable, fue soportado sobre una estructura metálica elaborada manualmente a partir de láminas de FeCrAlloy. La estructura metálica como soporte en los catalizadores permite operar a menores temperaturas obteniendo conversiones mayores de 70% y relaciones molares H₂/CO mayores de 3, lo que evidencia una influencia directa en la mejora de la transferencia de calor en el sistema.

Abstract

In this paper we study the preparation method influence of nickel catalysts supported on alumina in catalytic performance for the reforming reaction of methane with steam and oxygen. Catalysts were prepared using four incorporation methods of Ni and characterized by XRD, H₂ TPR and scanning electron microscopy. The powder catalysts were evaluated at 700 °C comparing the conversion level achieved and the relationship H₂/CO in the reaction products. The Ni catalyst supported on alumina by the incipient wetness method which showed the most favorable performance, was supported on a metal frame made by hand from sheets of FeCrAlloy. The metallic structure as support in the catalysts can operate at lower temperatures and achieving higher conversions of 70% and H₂/CO molar ratios greater than 3, which shows a direct influence on the improvement of heat transfer in the system.

INTRODUCCIÓN

La industria química y del petróleo requieren el uso de grandes cantidades de hidrógeno como material de partida para una notable variedad de procesos, tales como el procesamiento de combustibles fósiles y la producción de amoníaco. Adicionalmente cada vez se le presta una mayor atención al hidrógeno como un transportador ideal de energía, debido a su alto valor de calentamiento de 140 MJ/Kg, además de no producir CO₂, y servir como combustible ideal para las celdas de combustible. Por lo tanto, es de esperar un incremento continuo en la demanda de hidrógeno, siendo de gran importancia reducir su costo de producción. El hidrógeno es conocido como un transportador de energía no como una fuente de energía, por lo cual debe ser producido a partir de fuentes de energía primaria. El reformado de metano con vapor es el principal proceso empleado para la producción de hidrógeno a escala comercial [1], ya que el gas natural usado en el proceso es un material de partida abundante y de bajo costo. La reacción principal involucrada puede representarse como



Debido a la alta demanda de calor por la marcada endotermicidad de la reacción, este proceso resulta costoso, de modo que las mejoras del proceso son de principal importancia, a fin de reducir el costo. A este fin se han propuesto varias alternativas, como el uso de catalizadores muy activos que originen un tiempo de contacto muy corto y la integración de reacciones de combustión exotérmicas con la reacción endotérmica de reformado [2-3]. En esta última modalidad han surgido sistemas de reacción combinados de reformado de metano con vapor o CO₂, ambas reacciones endotérmicas, con reacciones de oxidación de metano, denominadas Reformado Autotérmico de Metano [4-5].

Se ha encontrado que los metales nobles tales como Ru, Rh y Pt tienen un excelente funcionamiento catalítico en el reformado de metano con vapor, mostrando alta actividad, estabilidad y resistencia a la deposición de carbón [6]. Sin embargo, el uso de metales nobles a gran escala no resulta práctico debido a su costo relativamente alto. Es por esto que a esta escala los catalizadores basados en Ni son ampliamente usados [7-8]. Bajo estas circunstancias se ha realizado una extensa investigación para mejorar el funcionamiento de este tipo de catalizadores. En este sentido los catalizadores estructurados monolíticos, especialmente metálicos usando láminas de aleaciones FeCrAl como soportes, han recibido mucha atención. Comparados con los catalizadores en pastillas usados en reactores de lecho fijo convencionales, tienen la ventaja de producir bajas caídas de presión y menores gradientes de temperatura, dada su alta conductividad térmica [9].

En el presente trabajo se estudio la influencia del método de preparación de catalizadores de níquel soportado sobre alúmina, en su funcionamiento catalítico para la reacción de reformado de metano con vapor y oxígeno. Los catalizadores en polvo fueron evaluados a 700 °C comparando el nivel de conversión logrado y la relación H₂/CO en la corriente de productos. El catalizador de Ni soportado sobre alúmina por el método de humedad incipiente con el comportamiento más favorable, fue soportado sobre una estructura metálica elaborada manualmente a partir de láminas de FeCrAlloy. El comportamiento del catalizador estructurado es comparado con el del catalizador en polvo.

EXPERIMENTAL

Preparación de las estructuras metálicas y de los catalizadores

Los soportes o monolitos metálicos fueron elaborados manualmente a partir de una malla de Fecralloy® con estructura similar al empaque Mellapak® (Figura 1), ya que según trabajos anteriores esta forma favorece la conversión de metano a gas de síntesis [10]. Las estructuras metálicas fueron lavadas con una solución jabonosa tibia, enjuagadas con agua destilada para retirar posibles restos de grasa adherida y secadas en la estufa a 80 °C. Luego fueron sometidas a un tratamiento térmico bajo flujo de aire (100 ml/min), calentando a 3 °C/min hasta 900 °C dejando a esta temperatura por 22 h y enfriando luego a razón de 10 °C/min hasta 40 °C. Este procedimiento se emplea con la finalidad de favorecer la migración del aluminio presente en el seno de la estructura hacia la superficie y formar una capa rugosa de óxido de alúmina en forma de “bigotes” referido en la bibliografía como “whiskers”.

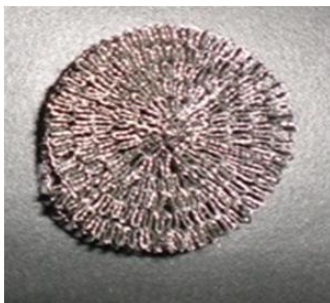


Figura 1: Estructuras metálicas elaboradas.

La síntesis del catalizador Ni/Al₂O₃ fue realizada por varios métodos:

- (i) formación “in situ” del complejo Ni-Etilendiamina, **Ni(en)**: se utilizó la metodología recomendada en [11] formando la sal compleja de Ni-ETDA en proporción ETDA/Ni de 1.5, cristalizada por evaporación al vacío a 70 °C. La alúmina es impregnada con una solución de la sal usando exceso de solución que luego es evaporada y el sólido secado a 100 °C por 30 min. Finalmente se realiza una calcinación bajo flujo de aire calentando a 5°C/min hasta 500 °C por 2 h.
- (ii) método sol-gel, **Ni/Al**: se usó el procedimiento descrito en [12] empleando Al(NO₃)₃·9H₂O, Ni(NO₃)₂·6H₂O, ácido cítrico y etilenglicol con una relación molar ácido cítrico/metal =1,5 y una relación másica ácido cítrico: etilenglicol de 2:3. Las sales de níquel y aluminio son disueltas en agua destilada, y el ácido cítrico disuelto en etanol a 50°C; la solución acuosa de las sales es añadida a la solución ácido cítrico etanol y agitada por 15min a 50°C, seguido de la adición de etilenglicol. La solución resultante es mezclada con agitación continua a 100°C por aproximadamente 2h, hasta la aparición de una resina viscosa, posteriormente la mezcla es tratada en atmósfera de aire a 250°C por una hora. El compuesto precursor resultante es tratado en atmósfera de nitrógeno (100 ml/min) a 500°C por 1.5 h a razón de 6 °C/min (carbonización). Finalmente es calcinado bajo flujo de aire (100 ml/min) a 450°C (5°C/min) durante 1.5 h.
- (iii) impregnación de Ni por humedad incipiente, **Ni/Al₂O₃(HI)**: En el método de humedad incipiente se siguió el procedimiento dado en [13] empleando una solución acuosa de Ni(NO₃)₂·6H₂O. El sólido es secado por 10 h a 100°C y calcinado en corriente de aire a 500 °C por 4h (5°C/min).
- (iv) precipitación de óxido de níquel; **Ni(OH)**: El óxido de níquel es preparado por precipitación de hidróxido de níquel disuelto en etilenglicol con una solución de carbonato de potasio [14] Una solución de acetato de níquel y etilenglicol, es calentada gradualmente hasta 200°C con agitación constante por 30min, añadiendo luego la cantidad de alúmina requerida y solución de carbonato de potasio 0,2M hasta alcanzar pH 10, donde precipita el níquel en forma de hidróxido, esta solución se mantiene con agitación constante hasta llegar a la temperatura ambiente. Luego es lavada a pH neutro, secada a 100 °C por 10 h y calcinada en flujo de aire (100 ml/min) hasta 400 °C (5 °C/min) por 3 h.

Se prepararon catalizadores en polvo siguiendo las metodologías anteriores, los cuales fueron evaluados en la prueba catalítica. El catalizador con mejor comportamiento fue usado para recubrir la estructura metálica elaborada, usando el método de inmersión de la estructura en una dispersión acuosa del catalizador conocida como “wash-coating”. Se elimina el excedente de solución por escurrimiento, se seca y calina a alta temperatura.

Los catalizadores en polvo fueron caracterizados mediante Difracción de Rayos X, DRX, empleando un difractómetro Phillips/Xpert Pro con radiación Cu- α (1.78897 Å) de 0-140 °2 θ , determinando las fases presentes con el programa “Crystal Impact Match”. Los análisis de reducción de hidrógeno a temperatura programada, RTP, fueron realizados un equipo ThermoQuest TPD/R/O, modelo 1100, empleando cerca de 50 mg de muestra, calentando de temperatura ambiente a 800 °C a 10 °C/min, y flujo de 20 mL/min de 10 % de H₂ en Ar. Los catalizadores metálicos estructurados fueron examinados mediante Microscopia Electrónica de Barrido, MEB, en un equipo HITACHI S-2400 con detector EDX para análisis químico, y sometidos a un test de adherencia en un equipo de ultrasonido Ultrasonic Cleaner 8845-30 Cole-Parmer, con etanol durante 30 min.

Prueba catalítica

Los catalizadores en polvo fueron evaluados en el reformado de metano con agua y oxígeno en un sistema de flujo continuo a presión atmosférica, con reactor de lecho fijo a 700 °C y velocidad espacial de 24 L/(h. g cat) alimentando una corriente gaseosa con 60% en Ar y relaciones H₂O/CH₄ = 4 y CH₄/O₂ = 2. Previo a la reacción el catalizador es reducido bajo las condiciones indicadas en la Tabla I, en base a lo recomendado en la bibliografía. Con el catalizador estructurado se realizaron un barrido de temperatura entre 400 y 800 °C y de relación H₂O/CH₄ entre 2 y 6. Luego fueron evaluados a las mejores condiciones encontradas en los ensayos anteriores. La corriente de salida del reactor fue analizada mediante cromatografía de gases, en un equipo Varian 3000, con detector de conductividad térmica, determinando la conversión de los reactivos %X_j (CH₄, O₂, CO₂ y H₂O) a partir de la ecuación (1) donde n_j⁰ y n_j^f son los moles iniciales y finales de reactivo, respectivamente. Los moles de componentes fueron calculados a partir de los valores de área reportados por el cromatografo y los factores de respuesta para cada compuesto. El porcentaje de selectividad (%S) a H₂ y CO se calculó a partir de las ecuaciones (2) y (3)

$$\% X_j = \frac{n_j^0 - n_j^f}{n_j^0} * 100 \quad (1) \quad \% S_{CO} = \frac{n_{CO}}{n_{CH_4}^c + n_{CO_2}^c} * 100 \quad (2) \quad \% S_{H_2} = \frac{n_{H_2}}{2 * n_{CH_4}^c} * 100 \quad (3)$$

Tabla I: Condiciones de reducción para los catalizadores en polvo

Catalizador	Condiciones de reducción	Referencia
Ni(en)	600°C por 3h F _{H2} =60ml/min	[11]
Ni(OH)	500°C por 1h F _{H2} =20ml/min	[14]
Ni/Al	350°C por 2h F _{H2} =30ml/min	[12]
Ni/Al ₂ O ₃ (HI)	500°C por 2h F _{H2} =60ml/min	[13]

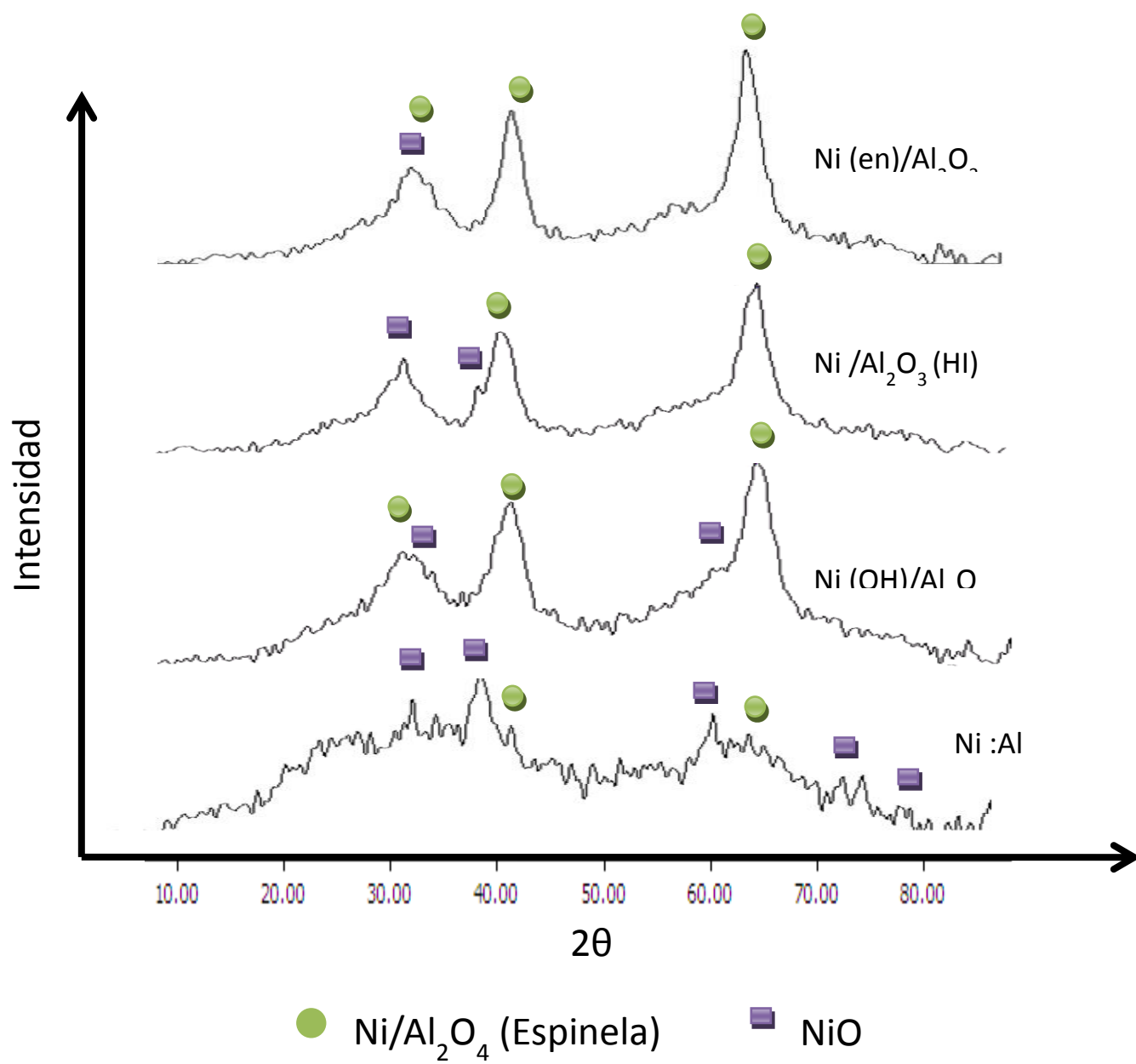
RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Caracterización de los sólidos

Los patrones de DRX de los sólidos preparados indicados en la Tabla I se muestran en la Figura 2a. Se puede observar que los difractogramas presentan picos anchos, indicativo de una baja cristalinidad en los sólidos y este efecto se intensifica para el precursor Ni:Al. Los picos de mayor intensidad en los patrones de DRX indican la formación de NiO y espinela Ni/Al₂O₄ en los sólidos. Para sólido Ni:Al la fase predominante es NiO. Quincoces y col.[15]⁽²⁶⁾ encontraron que temperaturas de calcinación elevadas originan interacciones metal soporte más fuerte y dan lugar a la formación de la fase aluminato de níquel, esto coincide con los resultados obtenidos ya que el sólido que se sintetizó empleando una temperatura de calcinación más baja fue el Ni:Al. Los patrones de DRX de catalizadores comerciales para reformado de metano con vapor, efectivamente muestran líneas características de las dos fases observadas para los sólidos preparados. Atribuyendo a la fase NiO la actividad y la estabilidad del catalizador en el reformado, el uso de altas temperaturas de reformación (700- 800 °C) requiere una fuerte interacción del metal y el soporte para evitar la sinterización del metal. En la Figura 2b, se presentan los patrones de DRX para los sólidos después de reducción. Luego de la reducción se puede observar la presencia de picos característicos de Ni metálico lo que demuestra la reducción del catalizador. Igualmente se puede notar la presencia de aluminato de Níquel a 2θ entre 60 y 70, similar al sólido de partida.

En la Figura 3 se muestran los perfiles de RTP con H₂ de los sólidos. En líneas generales se detectaron cuatro zonas de máximos de reducción, indicados en la Figura con la barra azul. El primer intervalo comprendido entre 130-175 °C fue atribuido a la presencia de algún contaminante en las celdas usada para la medida, ya que según el DRX los sólidos están constituidos principalmente por NiO y espinela, y ninguno de estos dos compuestos presenta picos de reducción a este intervalo de temperatura. El segundo y tercer intervalo de reducción entre 300-445 °C y 412-612 °C, ha sido atribuido a la reducción de partículas de NiO de mayor y menor tamaño respectivamente. El cuarto intervalo a temperaturas entre 790 y > de 1000 °C, ha sido atribuido a la reducción de partículas de espinela también de diferentes tamaños, correspondiendo las temperaturas más

altas a las de menor tamaño [16]. De acuerdo a estos perfiles, el sólido Ni/Al (método sol-gel) presenta especies de Ni como espinela muy difíciles de reducir, mientras que el resto de los sólidos parece posible reducir el Níquel presente a temperaturas de hasta 800 °C. Experimentos de RTP a la temperatura de reducción empleada para el pre-tratamiento del catalizador, indicaron que se requieren entre 2 y 4 h para la reducción.



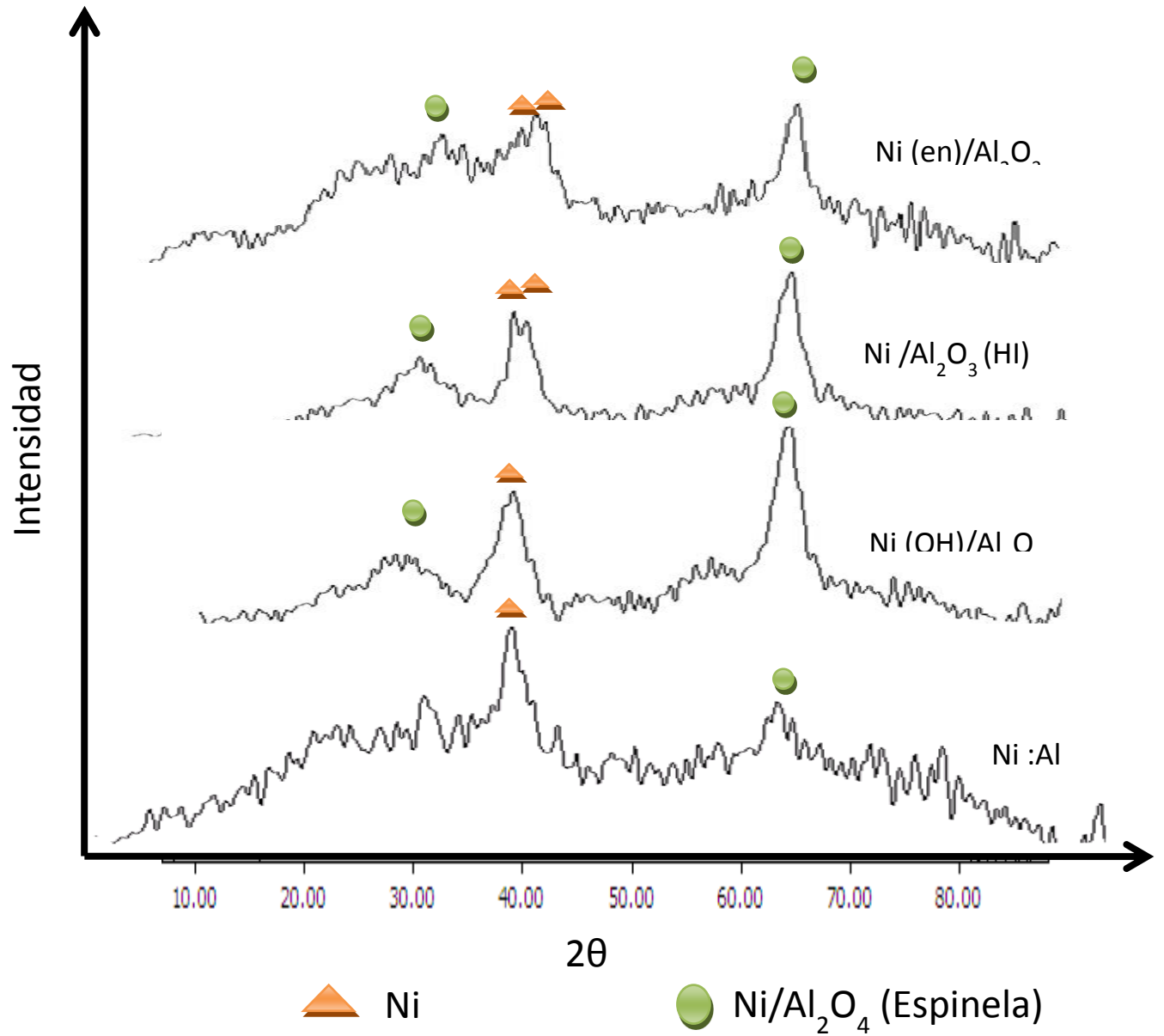


Figura 2: Patrones de DRX (a) sólidos de partida; (b) sólidos después de reducción

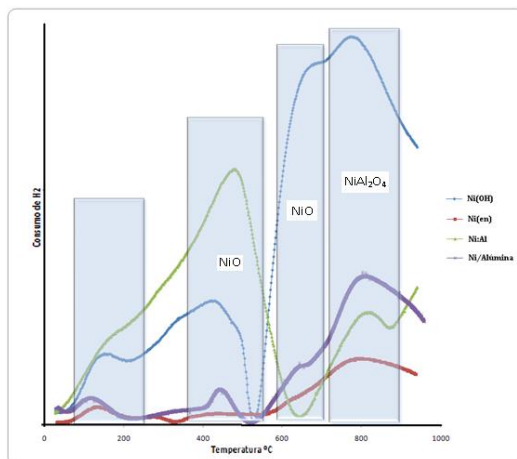


Figura 3: Perfiles de RTP para los sólidos preparados

Pruebas catalíticas

En la Tabla II se resumen los valores promedios de conversión y relación H₂/CO en la corriente de productos de las pruebas catalíticas realizadas, las cuales tuvieron 14 h de duración. El catalizador Ni/Al (sol-gel) no presentó actividad, debido probablemente a sinterización del metal en el sólido. El resto de los sólidos presentaron una alta actividad catalítica con conversiones de metano entre 100- 90 %, destacándose el sólido Ni/Al₂O₃(HI) con 100% de actividad durante las 14 h de uso del catalizador, con el mayor valor de la relación H₂/CO. De acuerdo a los patrones de DRX de los sólidos, los de mayor actividad poseen una mayor proporción de la fase espinela, mientras que el menos activo (Ni/Al) está constituido principalmente por NiO. En función de estos resultados el catalizador Ni/Al₂O₃(HI) fue seleccionado para depositarlo en las estructuras metálicas elaboradas.

El tratamiento térmico realizado sobre la lámina de FeCrAlloy permitió obtener la formación de los denominados “whiskers” sobre la superficie, tal como puede apreciarse en las imágenes de MEB de la lámina antes y después del tratamiento mostrada en la Figura 4. El análisis de la superficie por EDX indicó un enriquecimiento en Al pasando de 7% en la lámina sin tratar a 70% en la tratada, proveniente de los “whiskers” de α-alúmina formados.

Tabla II: Resumen de las propiedades catalíticas de los sólidos en la reformación de metano con H₂O y O₂.

Catalizador	Conversión de metano	Relación molar H ₂ /CO
Ni (en)	94 %	3,09
Ni (OH)	93 %	3,02
Ni/Al	0 %	N/A
Ni/Al ₂ O ₃ (HI)	100 %	4,24

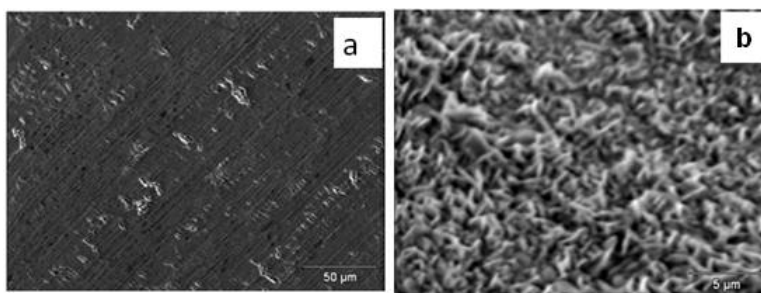


Figura 4: Imágenes obtenidas por MEB de la lámina de FeCrAlloy, (a) virgen, (b) tratada

Las estructuras fueron recubiertas empleando el método de “washcoating” con una solución 30% en peso del sólido, controlando el tamaño de partícula a menores de $40\ \mu\text{m}$, agregando fructosa a la solución y agitando a temperatura ambiente por 192 h para obtener una viscosidad de la solución de 7 cP. Estas condiciones permiten una mayor adherencia del material catalítico sobre la estructura. Se realizaron 2 inmersiones a velocidad constante de 1.5 cm/min, luego las estructuras fueron secadas a $60\ ^\circ\text{C}$ por 20 min y finalmente calcinadas a $500\ ^\circ\text{C}$ por 4 h, a fin de aumentar la afinidad entre el material catalítico y la estructura. Con el método empleado se logró obtener un cubrimiento de $10\ \text{mg}/\text{cm}^2$ en la estructura metálica. Mediante MEB se pudo constatar la uniformidad del recubrimiento, tal como se muestra en la Figura 5 donde se observa la imagen sobre un canal de la estructura, el análisis químico por EDX de esta zona indicó 27% en peso de Al. El procedimiento usado para la prueba de adherencia es conocido como “fregado electrónico”, donde se genera una presión cercana a $300\ \text{Kg}/\text{cm}^2$ y temperaturas mayores de $1000\ ^\circ\text{C}$. La adherencia fue calculada en función de la relación de masa desprendida después del tratamiento, con relación a la masa total de la estructura. Bajo las condiciones severas empleadas se logra 25% de adherencia del sólido sobre la superficie.

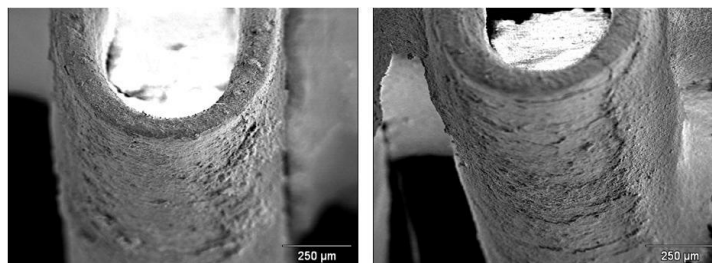


Figura 5: Imagen obtenida por MEB del catalizador estructurado

Con el catalizador estructurado se realizó un barrido de temperatura manteniendo las relaciones molares $\text{CH}_4/\text{O}_2 = 2$ y $\text{H}_2\text{O}/\text{CH}_4 = 4$ en la alimentación. La temperatura fue variada empleando la secuencia: $700\ ^\circ\text{C}$, $500\ ^\circ\text{C}$, $750\ ^\circ\text{C}$, $450\ ^\circ\text{C}$, $800\ ^\circ\text{C}$, y $400\ ^\circ\text{C}$. En la Figura 6, se presenta la variación de la conversión total de metano y de la relación H_2/CO en la corriente de productos en función de la temperatura. A menos de $500\ ^\circ\text{C}$ se obtienen conversiones menores de 50%, al incrementar la temperatura se logra llegar a conversión completa, obteniendo a $700\ ^\circ\text{C}$ una conversión de 90% algo menor que la lograda con el catalizador en polvo. La relación molar H_2/CO alcanza un valor constante alrededor de 3 a partir de $600\ ^\circ\text{C}$, también este valor resultó menor comparado con el obtenido con el catalizador en polvo a la misma temperatura.

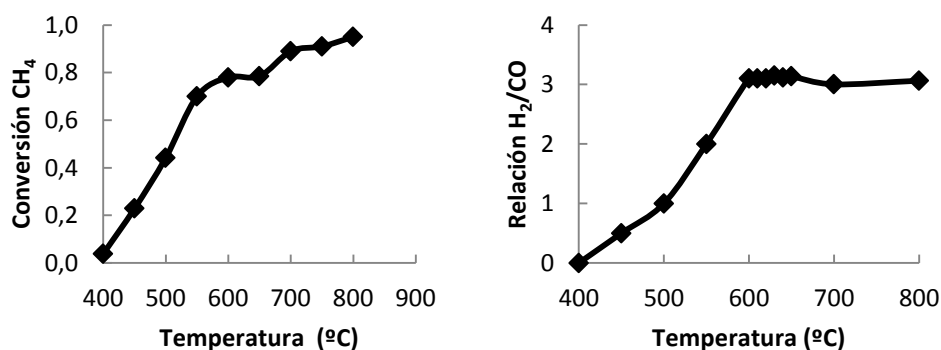


Figura 6: Variación de la conversión de metano y la relación H_2/CO con el catalizador estructurado

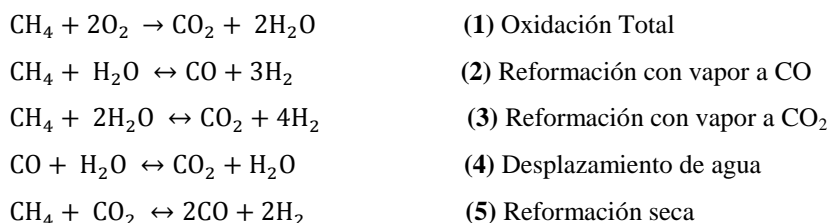
Se realizó un barrido de composición de la alimentación, variando la relación molar $\text{H}_2\text{O}/\text{CH}_4$ entre 2 y 6 a $600\ ^\circ\text{C}$ y relación $\text{CH}_4/\text{O}_2 = 2$. Al aumentar la cantidad de vapor de agua en la alimentación se obtuvo un aumento en la relación H_2/CO , de acuerdo a los valores mostrados en la Tabla III. En todos los casos la conversión fue mayor de 70%.

A fines de comparación se realizó una prueba a 600 °C, $\text{CH}_4/\text{O}_2 = 2$ y $\text{H}_2\text{O}/\text{CH}_4 = 4$, con el catalizador en polvo $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3(\text{HI})$ a 600 °C de 8 h de duración, obteniendo buena estabilidad catalítica a una conversión promedio de 80% y relación H_2/CO igual a 3.5. Para esta temperatura también se obtuvo mayor relación H_2/CO con el catalizador en polvo y conversión.

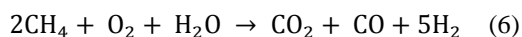
Tabla III: Valores de la relación H_2/CO al variar la relación $\text{H}_2\text{O}/\text{CH}_4$ con el catalizador estructurado.

Relación $\text{H}_2\text{O}/\text{CH}_4$	2	4	5	6
Relación H_2/CO	2	2.73	3.7	4.5

El comportamiento observado en la Tabla III, indica que al aumentar la cantidad de vapor en la alimentación se están favoreciendo las reacciones de reformado que llevan a la producción de gas de síntesis. Así para la mayor relación $\text{H}_2\text{O}/\text{CH}_4$ empleada igual a 6, se pueden considerar las siguientes reacciones en el sistema:

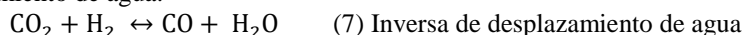


Combinando las ecuaciones anteriores se obtiene la ecuación total:

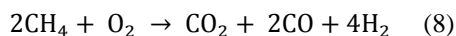


La relación molar H_2/CO en la ecuación anterior es de 5, en buen acuerdo con la obtenida experimentalmente de 4.5. Este valor resultó igual al obtenido con el catalizador en polvo a 700 °C, representando una ventaja para el uso del catalizador estructurado ya que sería posible obtener mayor relación H_2/CO a 100 °C menos a un nivel de conversión de metano de 70%.

Para la relación $\text{H}_2\text{O}/\text{CH}_4$ igual a 2, se pueden considerar las reacciones (1), (2), (3), (5) más la reacción inversa de desplazamiento de agua:



Combinando las ecuaciones (1), (2), (3), (5) y (6) se obtiene la ecuación total (8), con una relación H_2/CO de 2 que coincide exactamente con la obtenida experimentalmente. El comportamiento observado indica que el esquema de reacciones que ocurren depende de la composición de la alimentación introducida.



CONCLUSIONES

- Las principales fases presentes en los catalizadores preparados fueron NiO y Espinela, en los cuatro métodos de incorporación de níquel empleados. La proporción de estas fases es similar en los catalizadores preparados por los métodos (i), (iii) y (iv), mientras que para el método sol-gel se obtiene una baja proporción de Espinela. Esta última fase resulta más estable a la reducción, mientras que NiO parece reducirse completamente.
- La actividad catalítica para el reformado de metano parece estar asociada a una cierta proporción de NiO y Espinela, ya una baja proporción de Espinela produce un catalizador inactivo.
- El tratamiento de las estructuras de FeCrAlloy® y el posterior tratamiento térmico permite la formación de “whiskers” de α -alúmina, generando una buena adherencia o anclaje del material catalítico sobre la estructura y un recubrimiento homogéneo.

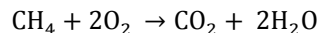
- Las estructuras metálicas como soportes a los catalizadores permite operar a menores temperaturas obteniendo conversiones mayores de 70% y relaciones molares H₂/CO mayores de 3 lo que evidencia una influencia directa en la mejora de la transferencia de calor en el sistema.

AGRADECIMIENTOS

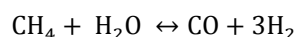
Al Centro de Catálisis, Petróleo y Petroquímica de la Facultad de Ciencias y al Centro de Microscopia de la Facultad de Ingeniería de la UCV, por la colaboración prestada en los análisis.

REFERENCIAS

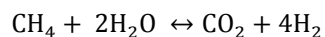
1. J. N. Armor, Appl. Catal. A-Gen, 176 (1999) 159.
2. B. Johnson, N. Canfield, D. Tran, R. Dagle, X. Li, J. Holladay, Y. Wang, Catal. Today, 161(2007)54.
3. A. Tonkovich, S. Perry, Y. Wang, D. Qiu, T. LaPlante, W.A. Rogers, Chem. Eng. Sci, 59 (2004) 4819.
4. O.L. Ding, S.H. Chan, Int. J. Hydrogen Energ., 33(2008) 633.
5. H. Roh, K. Joo, U. Joshi, W. Yoon, Catal. Lett., 125(2008) 283.
6. H. Roh, H. Potdar, K. Jun, Catal. Today, 93-95 (2004) 39.
7. H. Li, H. Xu, J. Wang, J. Nat. Gas Chem., 20 (2011) 1.
8. X. Zhai, S. Ding, Z. Liu, Y. Jin, Y. Cheng, Int. J. Hydrogen Energ., 36(2011) 482.
9. J. Ryu, K. Lee, H. La, H. Kim, J. Yang, H. Jung, J. Power Sources 171 (2007) 499.
10. A. García, L. García, E. López, N. Becerra, i. Ojeda, M. Goldwasser, C. López, Avances en Química,5(2010) 87.
11. M. Farago, J. James, V. Trew, J. Chem. Soc. A, (1967) 820.
12. A. Valentini, N. Carreño, L. Probst, E. Leite, E. Longo, Micropor. Mesopor. Mat., 68 (2004) 151.
13. Z. Hao, H. Zhu, G. Lu, Appl. Catal. A-Gen, 242 (2003) 275.
14. Y. Li, B. Zhang, X. Xie, J. Liu, Y. Xu, W. Shen, J. Catal. 238 (2006) 412.
15. C. Quincoces, S. Dicundo, A. Alvarez, M. González, Mater. Lett. 50(2001) 21.
16. A. Akande, R. Idem, A. Dalai, Appl. Catal. A-Gen, 287 (2005) 159



(1) Oxidación Total



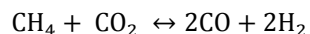
(2) Reformación con vapor a CO



(3) Reformación con vapor a CO₂



(4) Inversa del Desplazamiento de agua



(5) Reformación seca