

Estudio de Catalizadores aplicados al Reformado Seco de Metano

Lazzaro, M.; Díaz N.; Aubert, M.; Saber, M.; Iriarte, M.E.

matiaslazzaro91@gmail.com; diaznaqca@gmail.com; monica.aubert@gmail.com;

mariasab2012@gmail.com; meiriarte23@gmail.com;

Facultad de Ingeniería y Ciencias Agropecuarias

Universidad Nacional de San Luis

Resumen:

El modo en que el hombre se apropia de los recursos naturales ha generado impacto en el medioambiente, siendo el consumo de combustibles fósiles el mayor impulsor del cambio climático por ello es necesario ampliar la producción de energías renovables. Sin embargo el inconveniente actual de la obtención de energías renovables es su alto costo, por lo que la producción de hidrógeno a partir de combustibles fósiles, seguirá siendo la tecnología dominante para las próximas décadas y es clave para aportar al menos una de las soluciones posibles.

En este trabajo se han preparado tres catalizadores mediante el método de Deposición-Precipitación con Urea, con 5, 10 y 15% en peso de níquel, soportados en alúmina, para la obtención de Gas de Síntesis por Reformado Seco de Metano. Además se los comparó con un catalizador preparado por el método de Impregnación soportado en alúmina y con 5% de níquel. Para la caracterización de los catalizadores se implementó el método de BET para la determinación del área superficial y la técnica de DRX para el análisis de la estructura cristalina.

La actividad catalítica se estudió en un reactor de lecho fijo, analizando los gases mediante cromatografía gaseosa. Las condiciones operativas fueron temperatura 650°C, relación de alimentación=1 y velocidad espacial=0,5 g h mol⁻¹.

El catalizador con mejor rendimiento fue MU10%. Éste presenta valores máximos de conversión de los reactivos mayores y además el valor promedio de la relación H₂/CO es el mayor entre los cuatro catalizadores. Además, no ha presentado desactivación significativa durante el período de estudio. En conclusión, el uso de catalizadores de bajo costo podría contribuir a convertir el proceso DRM en una de las rutas más prometedoras para la producción de H₂.

Palabras clave: Metano, hidrogeno, catalizadores.

Introducción

Los ecosistemas de la Tierra han

evolucionado a lo largo de millones de años, dando origen a comunidades biológicas diversas y complejas que viven en equilibrio con su entorno. Sin embargo, la naturaleza afronta un riesgo creciente debido a que el tamaño y la escala de la actividad humana han crecido exponencialmente. En consecuencia, las condiciones ambientales que fomentaron este crecimiento están empezando a cambiar. Para simbolizar esta condición ambiental emergente, Paul Crutzen (Nobel en 1995), junto con otros autores, han planteado que se ha iniciado la transición a una nueva era geológica denominada Antropoceno del griego *anthropos* (humano) y *cene* (nuevo o reciente). El nombre reflejaría que las condiciones del planeta están cambiando aceleradamente por la actividad humana.

Los causantes de este cambio climático son las emisiones de Gases de Efecto Invernadero, principalmente el dióxido de carbono. La Captación y el Almacenamiento de CO₂ constituyen una de las opciones de mitigación, permitiendo además, utilizar posteriormente el gas en otros procesos, como la producción de gas de síntesis.

El gas natural se considera una buena opción como fuente de H₂ y gas de síntesis debido a que se trata de un recurso natural abundante y además es señalado como el portador de energía más limpio entre los combustibles fósiles.

En los últimos años, el Reformado Seco de Metano (DRM) ha llamado la atención por ser un proceso de interés tecnológico y medioambiental (debido a que consume CO₂ para producir H₂). Sin embargo, aún enfrenta algunos retos que limitan su uso a escala comercial.

Objetivos

El objetivo de este trabajo es el estudio y comparación entre tres catalizadores preparados mediante el método Deposición-Precipitación con 5, 10 y 15% de peso en níquel y un cuarto realizado por Impregnación con 5% de níquel.

Materiales y Métodos

Preparación de Catalizadores

Método de Urea: Se prepararon tres catalizadores por el método de deposición-precipitación, obteniéndose polvos catalíticos con una carga metálica de 5, 10 y 15% en Ni, utilizando γ -Al₂O₃ comercial como soporte y urea como precipitante.

Una solución de nitrato de níquel hexahidratado, otra con agente precipitante y el soporte son mezcladas a temperatura ambiente. Posteriormente se somete la suspensión a agitación constante de 50rpm mientras se incrementa la temperatura hasta 80°C, condición a la cual la urea comienza a hidrolizar. A medida que se descompone la urea el pH se incrementa, generándose hidróxido del

metal, y cuando la concentración del mismo supera el límite de la solubilidad las partículas comienzan a nuclearse y crecer hasta precipitar en la superficie del soporte. Este proceso se llevó a cabo mediante un rotavapor, equipo que permite evaporar sustancias desde un balón sumergido en un baño termostático a presiones reducidas, recogiendo el condensado en un balón secundario a 460mmHg proporcionado por una bomba de vacío. Luego se separa el precipitado del balón y se preserva en crisol en estufa durante toda la noche a 90°C. Posteriormente se lleva a una mufla donde se seca por 12h a 400°C y se calcina por 6h a 650°C.

Método de Impregnación: Se preparó un catalizador mediante el método de Impregnación Incipiente conteniendo el 5% en peso de níquel soportado en γ -Al₂O₃ comercial.

Una solución con la masa estimada de la sal de níquel, se añadió gota a gota sobre el soporte a impregnar hasta que el mismo queda humedecido por completo en la solución. La alúmina impregnada se secó en estufa a 120°C y se repitió el paso anterior hasta acabar la solución de níquel. El resultante se calcinó en una mufla a 850°C durante 4 horas.

Caracterización de catalizadores

Las muestras de los catalizadores

preparados se sometieron a la técnica de adsorción-desorción de N₂ para la determinación de sus áreas superficiales, implementando la ecuación BET. El procedimiento experimental fue desarrollado en el laboratorio del Instituto de Investigaciones en Tecnología Química (INTEQUI) San Luis, utilizando un equipo marca Micromeritics, modelo Gemini 2380.

Los patrones de DRX, para el estudio de las fases cristalinas de los catalizadores, fueron obtenidos mediante un difractómetro de rayos X marca Rigaku, Modelo Ultima IV, potencia 30 kV 20 mA, empleando radiación filtrada, filtro de Ni provista por lámpara Cu ($\lambda = 1.541841 \text{ \AA}$). Los patrones se registraron para un rango de 2θ de 0-70°. El procedimiento experimental fue también desarrollado en el INTEQUI.

Análisis de la actividad catalítica

El análisis de la actividad catalítica se realizó en un reactor compuesto de un tubo de acero inoxidable de media pulgada de diámetro externo, y 9,62mm de diámetro interno y un largo de 630mm, dentro del cual se encuentra el catalizador diluido en γ -alúmina y fijado por lana de cuarzo. El tubo se encuentra dentro de un horno con tres líneas calefactoras con sus respectivos sensores y controladores de temperatura. Los reactivos empleados fueron dióxido de carbono y metano en

una relación 1:1 con controladores automáticos de flujo másico en el control de flujo de alimentación.

La corriente gaseosa de salida del reactor es analizada en un cromatógrafo BuckScientific 910, utilizando Argón como gas carrier y una columna de Carbosphere 80/100 para cualificar y cuantificar los gases mediante un Detector de Conductividad Térmica (TCD). Los resultados se registran en una computadora, que establece contacto con el CG mediante el software PeakSimple 2.83, integrando los datos automáticamente.

La actividad catalítica de los catalizados estudiados: método de urea al 5%, 10%, 15% y método de impregnación al 5%, fueron evaluados en un reactor de lecho fijo con tiempo espacial (masa de catalizador sobre flujo de metano) $W/F_{CH_4}=0.5 \text{ ghmol}^{-1}$

, composición de alimentación equimolar $CO_2/CH_4=1 \text{ molCO}_2/1 \text{ molCH}_4$, temperatura del horno $T=650^\circ\text{C}$. Las conversiones de CH_4 y CO_2 se calcularon en base al metano, definido como componente de referencia.

En la Figura 1 podemos observar un esquema del equipo utilizado para el

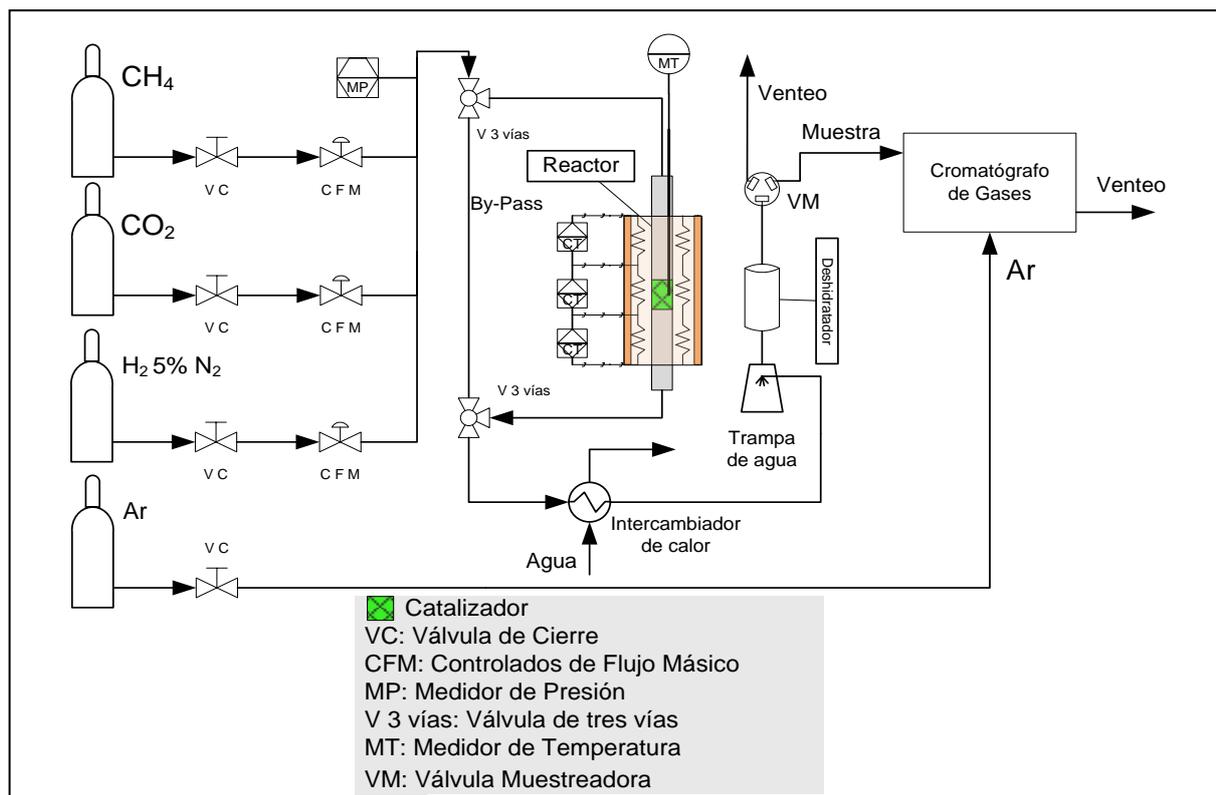


Figura 1-Eschema del equipo

análisis de la actividad catalítica.

Resultados y Discusión

Determinación de área superficial

En la Tabla 1 se muestran de manera resumida los resultados obtenidos de acuerdo a la caracterización mediante adsorción - desorción de N₂ aplicada a cada una de las muestras.

Por observación de las isotermas obtenidas, puede establecerse que los catalizadores preparados para el desarrollo de este trabajo corresponden aproximadamente a una isoterma Tipo IV, característica de sólidos mesoporosos.

Difracción de Rayos X

El análisis de los difractogramas se realizó por medio del programa Match! 1.0 donde se identificaron los compuestos presentes y su estructura cristalina en la muestra, los cuales se muestran en la fig. 2, 3 4 y 5.

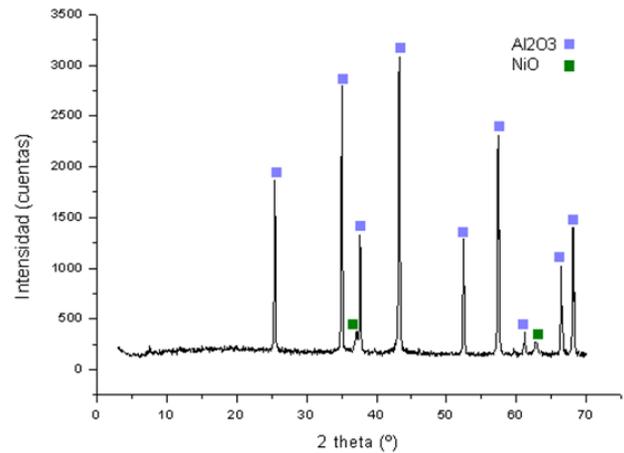


Figura 2-Patrón de DRX Catalizador MU 5%

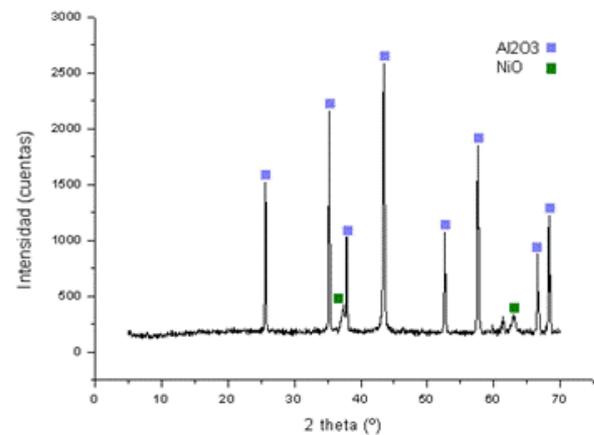


Figura 3-Patrón de DRX Catalizador MU 10%

Tabla 1-Area superficial

Catalizador	Área superficial (BET) [m ² g ⁻¹]	Volumen de poro adsorción/desorción (BJH) [cm ³ g ⁻¹]	Tamaño de poro adsorción/desorción (BJH) [Å]
MU 5% Ni	4,9167 +/- 0,0797	0,052181 / 0,052212	214,929 / 225,944
MU 10% Ni	9,0409 +/- 0,2001	0,045798 / 0,046668	173,462 / 183,678
MU 15% Ni	6,2622 +/- 0,1148	0,023753 / 0,024211	144,284 / 147,663
MI 5% Ni	5,4490 +/- 0,1846	0,027983 / 0,028447	162,36 / 181,351

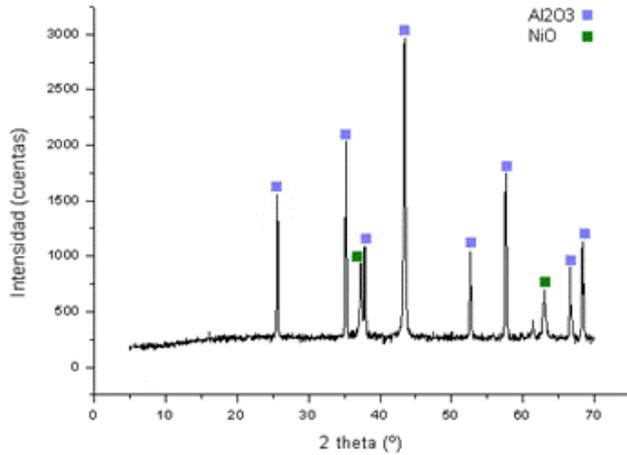


Figura 4-Patrón de DRX Catalizador MU 15%

uno de los catalizadores estudiados se encuentran detalladas en la Tabla 2, junto con las relaciones máximas y finales de H₂ vs CO.

Análisis de Actividad Catalítica

A partir de las composiciones de los gases resultantes de la reacción, se determinaron las conversiones de metano y dióxido de carbono y se graficaron en función del tiempo de análisis de cada catalizador como se muestran en las figuras 6 y 7.

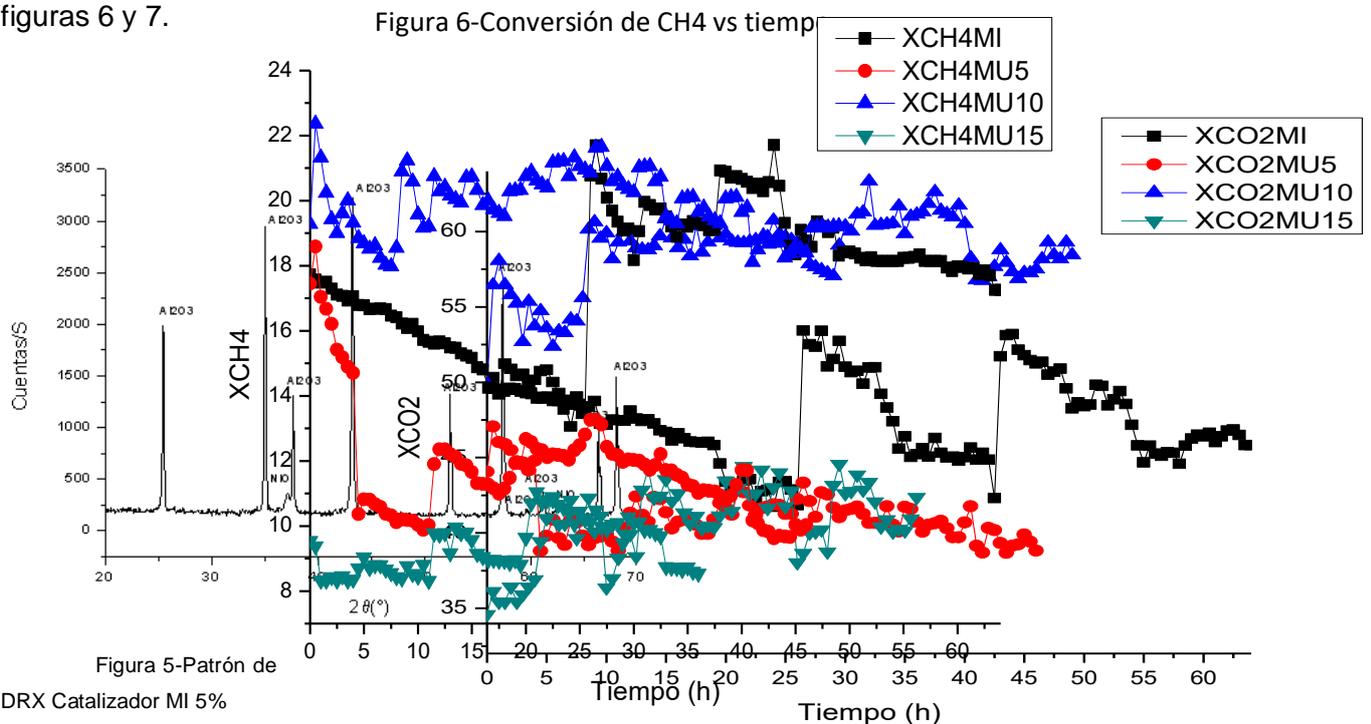


Figura 5-Patrón de DRX Catalizador MI 5%

Los valores de conversiones finales y máximas de metano y dióxido para cada

Figura 7- Conversión de CO₂

Por otra parte, en MU15% se observa que una mayor

Tabla 2: Actividad Catalítica.

Catalizadores	XCH ₄ max	XCO ₂ max	H ₂ vsCO max	XCH ₄ final	XCO ₂ final	H ₂ vsCO final
MU5%	18,585	47,069	0,992	9,8546	39,3034	0,653
MU10%	22,369	63,347	0,915	19,2022	58,7276	0,785
MU15%	11,038	43,868	0,982	8,6446	40,7584	0,482
MI5%	21,714	53,422	1,047	17,5588	46,3608	0,784

Conclusiones

Se prepararon tres catalizadores por el método DPU con una carga metálica de 5, 10 y 15% en Ni, utilizando alúmina como soporte y urea como precipitante. Además se preparó un catalizador mediante el método de impregnación con 5% de níquel para comparar los resultados.

La caracterización por método BET resultó en que MU10% presentó mayor área superficial y tamaños de poros, características deseadas en esta reacción.

carga metálica presenta una influencia negativa en el área superficial y el volumen de poro.

El análisis de DRX indicó que, para las cuatro muestras, los picos de la fase metálica, son anchos y poco definidos indicando un bajo grado de cristalinidad y por lo tanto una buena dispersión.

El catalizador MU10% fue quien mejores resultados obtuvo durante el análisis de la actividad catalítica. Su conversión máxima de metano fue de 22,369 y además tuvo la mayor conversión final (demostrando que posee una buena estabilidad dado que no se desactivó considerablemente).

Una posterior evaluación de la cinética de la reacción sería recomendable para ampliar el conocimiento respecto a sus cualidades, para mejores y mayores aplicaciones. Teniendo presente que el uso de catalizadores de bajo costo podrían contribuir a mejorar el proceso DRM en una de las rutas más prometedoras para la producción de H₂.

Bibliografía

[1] J. M. Thomas, W. J. Thomas (1997). Principles and Practice of Heterogeneous catalysis. Ed. Weinheim.

[2] L. M. Carvallo Suarez (2002). Introducción a la catálisis heterogénea. Libro impreso. Facultad de Ingeniería - Universidad Nacional de Colombia.

[3] S. Chaturvedi, P. N. Dave. Characterization of Nanostructured Catalysts. Department of Chemistry, K.S.K.V. Kachchh University. Gujarat, India.

[4] J. González Benito. Introducción a las Técnicas de caracterización de materiales. Universidad Carlos III de Madrid - OCW (Open Course Ware)

[5] D. A. Skoog, J. H. Holler, S.T. Crouch (2007), Principios de Análisis Instrumental, 6ta Edición. Cengage Learning Editores. México D.F.

[6] E.A. Poggio Fraccari, M.A. Laborde, G.T. Baronetti, F.J. Mariño (2011) catalizadores de cobre y níquel soportados sobre óxido de cerio dopado con praseodimio para la reacción water-gas shift (WGS). Cuarto Congreso Nacional - Tercer Congreso Iberoamericano Hidrógeno y fuentes sustentables de energía - HYFUSEN 2011.

[7] C.M. Van Den Bleek, K. Van Der Wiele, P.J. Van Den Berg (1969). The effect of dilution on the degree of conversion in fixed bed catalytic reactors. Chemical Engineering Science Volume 24, Issue 4, Pages 681-694.

[8] ONU Argentina (Agosto 2015). Transformar nuestro mundo: la Agenda 2030 para el Desarrollo Sostenible. PDF

[9] IRENA (2017). REthinking Energy

2017: Accelerating the global energy transformation. PDF

[10] CONICET (24 Abril 2017) El desafío de potenciar las energías renovables. Entrevista a Miguel Ángel Laborde. Online: <http://www.conicet.gov.ar/>