



UNIVERSIDAD DE CHILE
FACULTAD DE CIENCIAS FÍSICAS Y MATEMÁTICAS
DEPARTAMENTO DE INGENIERÍA QUÍMICA Y BIOTECNOLOGÍA

OPTIMIZACIÓN DE LAS CONDICIONES DE REACCIÓN EN UN REACTOR CATALÍTICO DE METANACIÓN DE DIÓXIDO DE CARBONO

*MEMORIA PARA OPTAR AL TÍTULO DE
INGENIERO CIVIL QUÍMICO*

JAVIERA NAYIBE GATICA FARRÁN

PROFESOR GUÍA:

FRANCISCO GRACIA CAROCA

MIEMBROS DE LA COMISIÓN:

LUIS ALBERTO AMÉSTICA SALAZAR

JOAQUÍN ALBERTO CORTÉS GARRIDO

SANTIAGO DE CHILE
JUNIO 2013

OPTIMIZACIÓN DE LAS CONDICIONES DE REACCIÓN EN UN REACTOR CATALÍTICO DE METANACIÓN DE DIÓXIDO DE CARBONO

En este trabajo se plantea el uso de una metodología dirigida a minimizar y, en lo posible, anular el efecto de la transferencia de masa para el desarrollo de una reacción, persiguiendo de esta manera establecer las condiciones operacionales para en un futuro encontrar las cinéticas de reacción a escala de laboratorio. Utilizando esta metodología se busca estudiar el desempeño de la reacción de metanación de dióxido de carbono, bajo diversas condiciones operacionales en un reactor de lecho empacado para asegurar control cinético. Se optó por el estudio de esta reacción debido a las oportunidades que presenta el metano de ser utilizado como combustible a nivel país, además de ofrecer una alternativa para la mitigación de las emisiones de dióxido de carbono a la atmósfera.

La metodología utilizada consiste en evaluar dos factores de dilución, de lecho y de pellet, con los cuales se espera encontrar aquellas condiciones que aseguren que la velocidad medida corresponda efectivamente a la tasa de transformación química, y que esta no se encuentre afectada por factores externos, por ejemplo, problemas de transferencia de masa.

El desempeño de la reacción de metanación fue estudiado utilizando catalizadores de Ni y Rh soportados en ZrO_2 monoclinica y Al_2O_3 preparados por el método de impregnación húmeda. Estos fueron analizados por medio de diversas técnicas de caracterización (área BET, TPR, XRD, dispersión, entre otras), con el fin de determinar y relacionar las características superficiales del catalizador con su actividad.

Se encontró que el catalizador 6,6%p/p Ni/ ZrO_2 es el que presenta la mayor actividad (por masa de catalizador soportado) en la reacción de metanación de CO_2 , seguido por los catalizadores 15%p/p Ni/ Al_2O_3 , 1%p/p Rh/ Al_2O_3 , y finalmente 0,4%p/p Rh/ ZrO_2 .

Para el sistema Ni/ Al_2O_3 se encontró que sobre diluciones de lecho $\chi = 500$ y de pellet $\lambda = 150$ se puede despreciar el efecto de la transferencia de masa sobre la velocidad de reacción medida. A su vez, para el catalizador de Ni/ ZrO_2 se demostró que para la dilución de lecho antes mencionadas se puede asegurar un perfil plano de temperatura en el reactor.

Se encontró que la reacción de metanación ocurre en conjunto con reacciones laterales, las que en este caso se cree están ocasionadas por la entrada de CO y H_2O como impureza. Estas reacciones laterales pueden producir formación de coque sobre el catalizador.

Finalmente se puede concluir que con un manejo adecuado de las condiciones fluidodinámicas en un reactor catalítico de lecho fijo es posible asegurar condiciones de control cinético durante la reacción de metanación de dióxido de carbono, junto con mejorar la selectividad del catalizador utilizado.

Si no puedes explicarlo de manera sencilla, no lo entendiste lo suficientemente bien.

Albert Einstein

AGRADECIMIENTOS

Me gustaría partir agradeciendo a mis padres. A mi padre, por su apoyo incondicional, y a mi madre por todo su cariño y el esmero que coloca en cada cosa. Ustedes hacen que cada día quiera ser mejor persona.

Quiero agradecer a mi hermano, Leonardo, por su generosidad y por la compañía, gracias por siempre pensar en mí. Eres un fantástico hermano.

Quiero agradecer al Dr. Francisco Gracia por toda la confianza y apoyo, pero sobre todo por la paciencia infinita, me siento muy afortunada de haber tenido un profesor guía como usted.

Al profesor Joaquín Cortés, por confiar en mí y brindarme la oportunidad de ser auxiliar mucho antes que yo me sintiera capaz serlo. Gracias a usted descubrí que me encanta enseñar.

Al profesor Luis Améstica, por leerme una y otra vez con mucha dedicación. Muchas gracias por sus correcciones y re correcciones, gracias por su tiempo.

A Javier Carrillo por enseñarme todo lo necesario para el uso de los equipos de mi tesis, eres un gran profesor. Pero por sobre todo gracias por llegar siempre que lo necesité, nunca me sentí sola.

A Felipe Díaz, por estar siempre dispuesto a ayudar, muchas gracias por responder siempre a mis llamados de socorro, no sabes lo mucho que significó para mí.

A la gente del laboratorio de catálisis, Don Paulo, Sichem, Gonzalo, Dani, Anita, y, en especial, quiero dar mis más sinceros agradecimientos a Francisco Díaz y a Don Sergio Quinteros. Muchas gracias por recibirme desde el primer día con los brazos abiertos, y por hacerme sentir como en casa, y, por sobre todo, gracias por brindarme su apoyo y alentarme a seguir adelante, sobre todo en mis peleas con las termocuplas y con el masa.

Al proyecto FONDECYT N° 1120363, “Production of Synthetic Natural Gas as an Alternative for CO₂ Utilization”.

A Gina Madariaga por su permanente ayuda durante estos años, gracias por tener la solución para todo, eres seca Gina!

Al Dr. Rómel Jiménez de la Universidad de Concepción, muchas gracias por recibirme de tan buena manera y por ayudarme con mis pruebas de dispersión.

También quiero agradecer a Rhida (mi chukie), mis amebos (Naty y Andrés), Cami, Pili, Tiare, Coty, Feña, Char, y Dani por su apoyo y por su compañía durante ya muchos años.

Finalmente, un profundo agradecimiento a mi compañero inseparable durante toda la especialidad, a ti Nico, gracias por ser mi complemento, por aguantarme, por ayudarme siempre, gracias por todos los hermosos momentos que hemos vivido, y por los muchos más que nos quedan por vivir.

TABLA DE CONTENIDO

1	<u>INTRODUCCIÓN</u>	1
1.1	HIPÓTESIS	2
1.2	OBJETIVO GENERAL	2
1.3	OBJETIVOS ESPECÍFICOS	2
2	<u>MARCO TEÓRICO</u>	3
2.1	LA CATÁLISIS EN LA INGENIERÍA QUÍMICA	3
2.1.1	CARACTERÍSTICAS DE UN CATALIZADOR	3
2.1.2	LA CATÁLISIS HETEROGÉNEA	4
2.2	LA IMPORTANCIA DE LA TRANSFERENCIA DE MASA EN LA CATÁLISIS	8
2.2.1	ETAPAS INVOLUCRADAS EN LAS REACCIONES CATALIZADAS CON SÓLIDOS	8
2.3	LA VELOCIDAD DE REACCIÓN	13
2.4	LA REACCIÓN	13
2.4.1	CAMBIO CLIMÁTICO	14
2.4.2	EL DIÓXIDO DE CARBONO	15
2.4.3	CATALIZADORES EN BASE DE NÍQUEL	16
2.4.4	CATALIZADORES EN BASE DE RODIO	17
2.4.5	SOPORTES CATALÍTICOS UTILIZADOS EN LA REACCIÓN DE METANACIÓN	17
3	<u>TRABAJO EXPERIMENTAL</u>	18
3.1	PREPARACIÓN DE LOS CATALIZADORES	18
3.2	REDUCCIÓN DE LOS CATALIZADORES	20
3.3	CARACTERIZACIÓN DE LOS CATALIZADORES	21
3.3.1	ÁREA SUPERFICIAL DEL CATALIZADOR	21
3.3.2	DISPERSIÓN	22
3.3.3	DIFRACCIÓN DE RAYOS X	23
3.3.4	REDUCCIÓN POR TEMPERATURA PROGRAMADA TPR	24
3.4	ACTIVIDAD DE LOS CATALIZADORES	24
3.4.1	SISTEMA DE REACCIÓN	24
3.4.2	METANACIÓN DE DIÓXIDO DE CARBONO	26
3.4.3	ANÁLISIS DIFERENCIAL	32
4	<u>RESULTADOS</u>	33
4.1	CARACTERIZACIÓN DE LOS CATALIZADORES	33
4.1.1	ÁREA SUPERFICIAL DEL CATALIZADOR	33
4.1.2	DISPERSIÓN	34
4.1.3	DIFRACCIÓN DE RAYOS X	35
4.1.4	REDUCCIÓN POR TEMPERATURA PROGRAMADA TPR	37
4.2	PRUEBAS PRELIMINARES	39
4.2.1	EFFECTO DE LA PRESIÓN DE PELLETIZACIÓN	39
4.2.2	REACCIONES LATERALES	41
4.3	ACTIVIDAD DE LOS CATALIZADORES	44
4.3.1	EFFECTO DE LA DILUCIÓN DE LECHO	44

4.3.2	EFFECTO DE LA DILUCIÓN DE PELLET	47
4.3.3	FORMACIÓN DE CO	49
4.3.4	ANÁLISIS DE DIFUSIÓN EXTERNA	52
4.3.5	ESTUDIOS COMPARATIVOS ENTRE CATALIZADORES	53
5	<u>DISCUSION.....</u>	58
6	<u>CONCLUSIONES.....</u>	61
7	<u>RECOMENDACIONES.....</u>	63
7.1	GASES ESPECIALES	63
7.2	TOMA DE DATOS.....	63
7.3	CALIBRACIÓN DE FLUJOS.....	63
7.4	CALENTAMIENTO PREVIO DE GASES	64
8	<u>BIBLIOGRAFÍA.....</u>	65
9	<u>ANEXOS.....</u>	69
9.1	ANEXO A: PREPARACIÓN DE LOS CATALIZADORES	69
9.2	ANEXO B: PROCEDIMIENTO REACCIÓN DE METANACIÓN DE CO ₂	72
9.3	ANEXO C: USO DEL ESPECTRÓMETRO DE MASA	74
9.4	ANEXO D: USO DEL CROMATÓGRAFO.....	76
9.5	ANEXO E: APROXIMACIÓN AL EQUILIBRIO TERMODINÁMICO	78
9.6	ANEXO F: CÁLCULO DE LA CONVERSIÓN	82

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 3-1 Metales utilizados para la preparación de los catalizadores.	18
Tabla 3-2 Soportes utilizados para la preparación de los catalizadores.	18
Tabla 3-3 Determinación de las cargas en porcentaje en peso de metal de los catalizadores de Ni y Rh soportados en Al ₂ O ₃ y ZrO ₂ .	20
Tabla 3-4 Sílices utilizadas para las diluciones de lecho y pellet.	27
Tabla 3-5 Efectos de la dilución intrapartícula e interpartícula en la velocidad de reacción del etano (C ₂ H ₆) en un catalizador Pt/Al ₂ O ₃ 0,2% p/p. (Diámetro de clúster de Pt de 8.5 nm; 100-250 μm de diámetro de pellets de catalizador y diámetro de reactor de 8.1 mm) a 773 K [33].	28
Tabla 3-6 Diluciones óptimas esperadas, de acuerdo a las encontradas por García-Diéguez [33].	29
Tabla 3-7 Diluciones de pellet λ propuestas de acuerdo a las utilizadas por García-Diéguez [33].	29
Tabla 3-8 Diluciones de lecho χ propuestas de acuerdo a las utilizadas por García-Diéguez [33].	29
Tabla 3-9 Matriz de diluciones a abarcar para la reacción de metanación de CO ₂ .	30
Tabla 3-10 Mezclas de gases utilizadas como reactantes.	30
Tabla 3-11 Flujos de reactantes alimentados para la reacción de metanación de CO ₂ .	31
Tabla 3-12 Velocidad espacial horaria utilizada para cada catalizador al cargar 0,01[gr cat].	31
Tabla 4-1 Área superficial, volumen de poro y diámetro de poro medidos a través del método de adsorción de N ₂ BET.	33
Tabla 4-2 Tamaño de cristal (d) y dispersión de Ni (D) estimados a partir del consumo de hidrógeno en la monocapa.	35
Tabla 4-3 Composición de las mezclas de gases utilizadas para la reacción de metanación.	41
Tabla 4-4 Entalpías y energías libres de Gibbs para las reacciones laterales.	43
Tabla 4-5 Constantes de equilibrio para 543, 548 y 553[K].	43
Tabla 4-6 Inversas de las constantes de equilibrio para 543, 548 y 553[K].	51
Tabla 4-7 Moles de metal cargados por cada 0,02[gr] de catalizador utilizados en las pruebas de actividad catalítica.	56
Tabla 4-8 Cálculo de los moles de Ni necesarios para igualar la conversión obtenida por 1,9·10 ⁻⁶ moles de Rh con ambos metales soportados en Al ₂ O ₃ .	57
Tabla 4-9 Cálculo de los moles de Ni necesarios para igualar la conversión obtenida por 1,9·10 ⁻⁶ moles de Rh con ambos metales soportados en Al ₂ O ₃ .	57
Tabla 6-1 Mayor conversión alcanzada por 0,02[gr] de catalizador para 270-275°C.	61
Tabla 9-1 Determinación de las cargas en ds y porcentaje en peso de metal de los catalizadores de Ni y Rh soportados en Al ₂ O ₃ y ZrO ₂ .	71
Tabla 9-2 Rampa de reducción catalizador.	72
Tabla 9-3 Flujos de reactantes utilizar para la reacción de metanación de CO ₂ .	73
Tabla 9-4 Masa asignadas para la toma de datos con el espectrómetro de masa.	74
Tabla 9-5 Constantes de equilibrio para la reacción de Metanación de CO ₂ para diferentes temperaturas.	79
Tabla 9-6 Valor del término <i>b</i> para las reacciones realizadas. Catalizador 15%p/p Ni/Al ₂ O ₃ , 275°C.	80
Tabla 9-7 Valor del término <i>b</i> para las reacciones realizadas. Catalizador 6,6%p/p Ni/ZrO ₂ , 230°C.	81
Tabla 9-8 Valor del término <i>b</i> para las reacciones realizadas. Catalizador 1%p/p Rh/Al ₂ O ₃ , 270°C.	81

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 2-1 Representación de la acción de un catalizador [6]. _____	3
Figura 2-2 Mecanismos de desactivación de un catalizador soportado [4]. _____	6
Figura 2-3 Etapas de una reacción catalítica heterogénea ($A \rightarrow B$) llevada a cabo en un poro catalítico [5]. _____	8
Figura 2-4 La capa límite alrededor de una partícula esférica [11]. _____	10
Figura 2-5 Distribución y valor medio de la concentración del reactante dentro de un poro de catalizador en función del módulo de Thiele ϕ [6]. _____	11
Figura 2-6 El factor de eficacia en función del módulo de Thiele para una reacción de primer orden [6]. _____	12
Figura 2-7 Emisiones globales de GHGs según sectores económicos para el año 2004 [16]. ____	14
Figura 2-8 Medición del CO ₂ atmosférico en el observatorio de Mauna Loa, in Hawaii, entre los años 1960 y 2010 [16]. _____	15
Figura 2-9 Ciclo cerrado de recuperación de CO ₂ [19]. _____	16
Figura 3-1 Rampa de temperatura utilizada para convertir el hidróxido de zirconio en óxido de Zirconio ZrO ₂ . _____	18
Figura 3-2 Rampa de temperatura utilizada para la calcinación de los catalizadores. _____	19
Figura 3-3 Preparación de catalizadores. (A) Agitación de la mezcla de soporte y catalizador, (B) mezcla de catalizador y soporte luego de ser secada en el plato calefactor. _____	20
Figura 3-4 Rampa de temperatura utilizada para la reducción de los catalizadores. _____	21
Figura 3-5 Isotermas representativas de adsorción para Pt disperso sobre Al ₂ O ₃ : 1) Adsorción de H ₂ sobre Al ₂ O ₃ en la región de la ley de Henry, 2) H ₂ quimisorbido sobre Pt, 3) H ₂ total quimisorbido sobre el catalizador de Pt/ Al ₂ O ₃ [29]. _____	22
Figura 3-6 Unidad de reacción para la metanación de CO ₂ . _____	25
Figura 3-7 Aumento en la altura del lecho catalítico debido a la dilución extra-partícula. _____	27
Figura 3-8 Efectos de la dilución intrapartícula e interpartícula en la velocidad de reacción del etano ($r_{C_2H_6}$) en un catalizador Pt/Al ₂ O ₃ 0,2% p/p. (773 K; tazas de dilución intrapartícula SiO ₂ /catalizador (λ) de 200(◆), 300(■, □) y 1000(▲); taza de dilución interpartícula cuarzo/catalizador (χ) de 7000 (◆, ■, ▲) y 11,700 (□); 6.0×10^7 cm ³ (STP)g ⁻¹ h ⁻¹ ; 1 kPa C ₂ H ₆) [33]. _____	28

ÍNDICE DE GRÁFICOS

Gráfico 1	Isotermas de adsorción para el catalizador 15% Ni/Al ₂ O ₃ .	34
Gráfico 2	Isotermas de adsorción para el catalizador 6,6% Ni/ZrO ₂ .	34
Gráfico 3	Perfiles de difracción de rayos X de los catalizadores Ni/Al ₂ O ₃ y Ni/ZrO ₂ .	35
Gráfico 4	Perfiles de difracción de rayos X de los catalizadores Rh/Al ₂ O ₃ y Rh/ZrO ₂ .	36
Gráfico 5	Perfiles de reducción por temperatura programada de catalizadores 15% p/p Ni/Al ₂ O ₃ y 6,6% p/p Ni/ZrO ₂ .	37
Gráfico 6	Perfiles de reducción por temperatura programada de catalizadores 1% p/p Rh/Al ₂ O ₃ y 0,4% p/p Rh/ZrO ₂ .	39
Gráfico 7	Efecto de la presión empleada en la pelletización de la partícula catalítica.	40
Gráfico 8	Concentración de CO, CO ₂ y CH ₄ en función de la razón H ₂ /He.	42
Gráfico 9	Efecto de la dilución de lecho sobre el catalizador Ni/Al ₂ O ₃ a 275°C, 0,01[gr cat].	44
Gráfico 10	Conversión de CO ₂ para la razón de H ₂ /C ₂ igual a 8 para las diferentes diluciones de lecho, catalizador de Ni/Al ₂ O ₃ .	45
Gráfico 11	Comparación de la actividad del catalizador de 15%p/p Ni/Al ₂ O ₃ para dilución de lecho χ 900 para 0,01 [g] y 0,02[g] de catalizador.	46
Gráfico 12	Efecto de la dilución de lecho sobre el catalizador Ni/ZrO ₂ a 230°C, 0,02[gr] de catalizador.	47
Gráfico 13	Efecto de la dilución de pellet para 0,01 [g] de catalizador 15%p/p Ni/Al ₂ O ₃ .	48
Gráfico 14	Conversión de CO ₂ para la razón de H ₂ /C ₂ igual a 8 y diferentes diluciones de pellet, catalizador de Ni/Al ₂ O ₃ .	48
Gráfico 15	Fracción molar de CO y CH ₄ medidas a lo largo de las reacción de metanación de CO ₂ para diferentes diluciones de lecho, 0,01[g] de catalizador Ni/Al ₂ O ₃ .	49
Gráfico 16	Fracción molar de CO y CH ₄ medidas a lo largo de las reacción de metanación de CO ₂ para diferentes diluciones de pellet, 0,01[g] de catalizador Ni/Al ₂ O ₃ .	50
Gráfico 17	Velocidad de reacción para 0,02[gr] de catalizador Ni/Al ₂ O ₃ χ 500, λ 0 a 275°C para distintos flujos de reactantes.	52
Gráfico 18	TON para 0,02 [gr] de los catalizadores de Ni/Al ₂ O ₃ a 275°C y Ni/ZrO ₂ a 270°C, $\chi = 500$, $\lambda = 0$.	53
Gráfico 19	Conversión alcanzada por los catalizadores Rh/Al ₂ O ₃ y Rh/ZrO ₂ a 270°C, $\chi = 500$, $\lambda = 0$.	54
Gráfico 20	Conversión obtenida en la reacción de metanación de CO ₂ para 0,02 [gr] de catalizador. 270-275°C, $\chi = 500$, $\lambda = 0$.	55
Gráfico 21	Producción de CH ₄ y CO para los catalizadores utilizados.	56
Gráfico 22	Curva de equilibrio termodinámico para la reacción de metanación de CO ₂ [47].	78

1 INTRODUCCIÓN

En la actualidad, la mayoría de los productos utilizados diariamente por el hombre son resultado de al menos una reacción química. Para que estas reacciones ocurran de manera económica y rentable, muchas veces se debe recurrir a un agente externo que disminuya la barrera energética que necesita la reacción para llevarse a cabo. Estos agentes externos se denominan catalizadores.

Muchos de los bienes de los diversos sectores de la industria serían muy difíciles o imposibles de obtener sin el uso de catalizadores. Gracias a su ayuda, se facilita la formación de productos útiles y, asimismo, se evita la aparición de productos no deseados. Hoy en día, en la manufactura de más del 90% de los productos químicos a nivel mundial, se utiliza al menos un catalizador [1].

Para llevar a cabo una reacción química a escala industrial, se debe tener completo conocimiento de ésta, con el fin de poder determinar de manera efectiva las condiciones de operación, tales como temperatura, presión y concentración de reactantes a las cuales se debe trabajar.

Un factor crítico de manejar, es la velocidad de reacción o cinética química. Dependiendo de la cinética, se puede decidir de manera correcta las condiciones adecuadas para llevar a cabo la reacción química. Algunas de las variables que se pueden manejar son la cantidad de catalizador a cargar, temperatura de operación, presión y concentración de reactantes.

La cinética química de una reacción no siempre se encuentra documentada, y en ocasiones es necesario determinarla de manera experimental. Para esto, se deben asegurar las condiciones de reacción para garantizar que la velocidad medida corresponda efectivamente a la tasa de transformación química, y que esta no se encuentre afectada por factores externos, como por ejemplo, problemas de transferencia de masa.

Los problemas de transferencia de masa antes mencionados, juegan un rol importante dentro de la velocidad de reacción, la conversión y la formación de producto. Dentro de una reacción catalítica homogénea, en la cual los reactantes, productos y catalizador se encuentran en la misma fase, el efecto de la transferencia de masa es prácticamente despreciable. En cambio, en una reacción catalítica heterogénea, en la cual el catalizador se encuentra generalmente en estado sólido y los reactantes en fase gas o líquida, la velocidad de reacción podría verse afectada por la transferencia o difusión entre las fases más que por la reacción misma [2].

En este contexto, el presente estudio persigue aportar en la búsqueda de cinéticas de reacción a escala de laboratorio, mediante un estudio y análisis experimental sobre las distintas configuraciones en las que se puede llevar a cabo una reacción química. Se estudiarán dos factores de dilución, de lecho y de pellet, con los cuales se espera encontrar aquellas condiciones que aseguren que la reacción sea llevada a cabo bajo control cinético.

Para efectos de esta memoria, se estudiará la reacción de metanación de dióxido de carbono, con el objeto de determinar sus parámetros óptimos que aseguren que se lleva a cabo bajo control estrictamente cinético. Adicionalmente, cabe señalar que gracias a esta reacción es posible transformar el dióxido de carbono en una molécula de mayor valor agregado como lo es el metano.

1.1 Hipótesis

El manejo adecuado de las condiciones fluidodinámicas en un reactor catalítico de lecho fijo asegura condiciones de control cinético durante la reacción de metanación de dióxido de carbono.

1.2 Objetivo General

Determinar las condiciones operacionales bajo las cuales la reacción de metanación de dióxido de carbono es llevada a cabo bajo control cinético en un reactor catalítico de lecho empacado.

1.3 Objetivos Específicos

- Preparar los catalizadores de níquel y rodio soportados en alúmina y zirconia con igual densidad superficial de metal respectivamente (átomos de metal/nm² soporte).
- Caracterizar los catalizadores mediante Adsorción de N₂ (BET), Difracción de Rayos X y Dispersión.
- Determinar el rango de temperaturas bajo la cual la reacción de metanación se puede modelar como reactor diferencial.
- Determinar la dilución del lecho catalítico para asegurar con esta un perfil plano de temperatura en el reactor.
- Determinar la dilución adecuada para el pellet catalítico que asegure un perfil homogéneo de concentraciones en la partícula. Esta dilución tiene por objetivo minimizar la difusión interna en el pellet.
- Comprobar que para las condiciones de reacción utilizadas no se presentan problemas de difusión externa.

2 MARCO TEÓRICO

2.1 La catálisis en la ingeniería química

La catálisis es la ciencia encargada del estudio de los catalizadores. Dada una red de reacciones químicas termodinámicamente factibles, la tarea del Ingeniero Químico consiste en manipular el sistema de reacción, de tal forma que se logre una transformación de los reactantes a los productos deseados de la manera más económica y menos contaminante posible. Esto significa, llevarlas a cabo en condiciones razonables de presión y temperatura, y a un tamaño aceptable de reactor. Para lograr este propósito, se utilizan los catalizadores [3].

Un catalizador es una sustancia que reduce la barrera de energía potencial que los reactantes requieren para formar productos, generando un camino alternativo de reacción, tal como se observa en la Figura 2-1. Esta disminución de energía, está reflejada en un aumento de la velocidad de transformación de los reactantes a productos [4].

Es importante aclarar que un catalizador no altera la termodinámica del proceso y, por lo tanto, no modifica el equilibrio químico ni termodinámico. Los catalizadores no son consumidos en el proceso [3, 5].

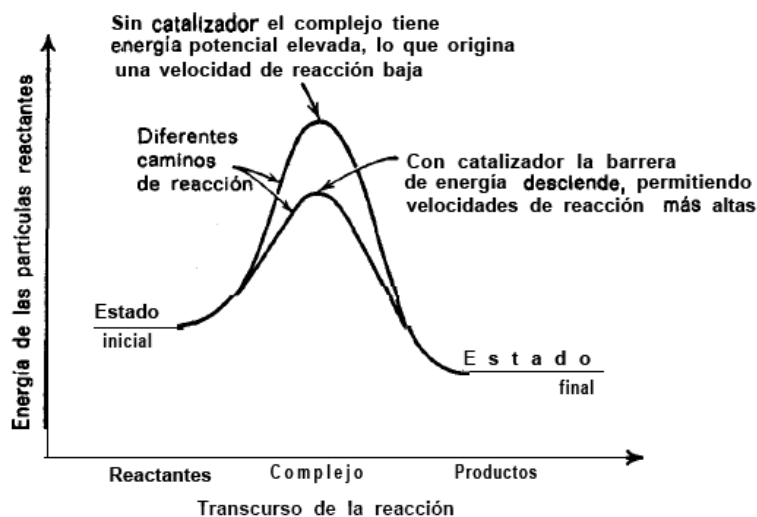


Figura 2-1 Representación de la acción de un catalizador [6].

2.1.1 Características de un catalizador

Un catalizador debe reunir varias propiedades de interés en un proceso químico. Las más importantes son la actividad, selectividad y estabilidad.

Actividad: Es la medida de cuán rápido un reactivo determinado se consume en una reacción química en presencia de un catalizador.

La velocidad de reacción r , se puede expresar desde un punto de vista estrictamente cinético como:

$$-r = \frac{\text{Cantidad convertida de una sustancia o reactivo dado}}{(\text{masa de catalizador})(\text{unidad de tiempo})} \quad (1)$$

A partir de lo anterior, se define actividad catalítica como la razón entre la velocidad de reacción obtenida en presencia de catalizador con la obtenida en ausencia de este [7].

$$a = \frac{r_c}{r_0} \quad (2)$$

Donde r_c corresponde a la velocidad de reacción obtenida para una cierta concentración inicial de catalizador y r_0 corresponde a la velocidad de reacción cuando la concentración inicial de catalizador es cero.

Otra forma de cuantificar actividad, es mediante el Turn Over Number (TON), el cual se define como el número de moles obtenidos de producto por moles de catalizador, por unidad de tiempo.

Junto con el TON, se puede utilizar la Frecuencia de Recambio o Turn Over Frequency (TOF) como parámetro de medición de actividad. El TOF se define como el número de moléculas que reaccionan por sitio activo por unidad de tiempo en las condiciones del experimento.

En el caso de sistemas donde se produzcan varias reacciones en forma simultánea, dando lugar a una serie de productos, unos deseables y otros no, ya no es solamente importante la actividad, sino que además se debe considerar la selectividad del catalizador [4].

Selectividad: La selectividad es la propiedad del catalizador de acelerar una reacción específica, para formar uno o más de los productos deseados [3]. Se define como el porcentaje de productos deseados formados a partir de la cantidad total de reactantes convertidos.

Estabilidad: La estabilidad se refiere a la pérdida progresiva de actividad en condiciones de reacción.

2.1.2 La catálisis heterogénea

El proceso de catálisis se suele distinguir, dependiendo del número de fases participantes en la reacción, entre catálisis homogénea y heterogénea. Se entiende por catálisis homogénea a aquella que comprende sistemas de reacción en que el catalizador, reactantes y productos se encuentran en una sola fase, gaseosa o líquida, y se entiende por catálisis heterogénea a aquella que incluye a los sistemas formados por dos o más fases, ya sea gas-sólido, líquido- sólido, gas-líquido, etc. [3].

Los catalizadores químicos comerciales tienen una importancia enorme. Cerca de la tercera parte del producto bruto nacional material¹ de Estados Unidos implica un proceso catalítico en algún punto entre la materia prima y el producto terminado [5].

Sumado a lo anterior, se puede destacar que muchos de los productos de los diversos sectores de la industria serían inconcebibles de obtener sin el uso de los catalizadores. Gracias a la ayuda de estos, es posible facilitar la formación de productos útiles evitando la ocurrencia de productos secundarios no deseados. Hoy en día, al menos un catalizador es requerido en la manufactura de más del 90% de todos los productos químicos a nivel mundial [1].

2.1.2.1 Componentes de un catalizador heterogéneo soportado

Dentro de un catalizador se puede distinguir más de un componente, entre los cuales los más importantes son:

Agente activo: Corresponde a la sustancia catalítica, y es la que produce la aceleración en la reacción química. Por lo general, son metales y/o semiconductores.

Soporte: Es una sustancia de gran superficie específica y porosidad, cuyo objetivo principal es distribuir el agente activo sobre la superficie. Además, el soporte puede tener otras propiedades valiosas, por ejemplo, mejorar la estabilidad de catalizador, evitando la unión o sinterización de los sitios activos por efectos de la alta temperatura. El soporte facilita la transferencia de calor en reacciones fuertemente exotérmicas o endotérmicas, evitando así la acumulación de calor o el enfriamiento excesivo.

Cuando un catalizador metálico se deposita en un soporte, los átomos del metal se consideran sitios activos. La dispersión del catalizador es la fracción de átomos de metal expuestos en la superficie del cristal, en relación al total de átomos metálicos cargados. En catálisis heterogénea, por lo tanto, la actividad dependerá de la dispersión.

En general, el catalizador pierde eficacia con el tiempo debido a cambios físicos o químicos ocurridos durante la reacción, tales como [6]:

- a) Bloqueo de la entrada de los poros por algún sólido depositado (generalmente coque).
- b) Envenenamiento de los sitios activos por alguna sustancia presente en el sistema de reacción.
- c) Migración de los sitios activos sobre la superficie para formar especies de mayor tamaño (sinterización) y menor área expuesta.
- d) Destrucción de la estructura del soporte, provocando el bloqueo de los poros.

¹ El producto bruto nacional material corresponde al valor total neto de los bienes producidos por los ciudadanos de un país dado. Este no considera el valor de los ingresos obtenidos por concepto de servicios.

En la Figura 2-2 se muestra un esquema de los mecanismos de desactivación de un catalizador soportado.

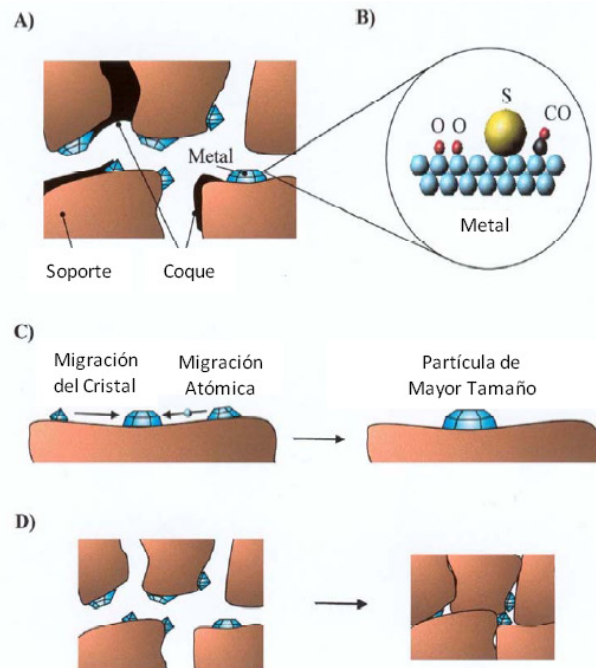


Figura 2-2 Mecanismos de desactivación de un catalizador soportado [4].

2.1.2.2 El pellet catalítico

Existe más de una manera de distribuir espacialmente al catalizador dentro del reactor. Una forma es cargarlo en forma de polvo, tal y como se obtiene luego de su preparación; y otra, cargarlo de manera compacta en partículas de mayor granulometría, denominadas pellet.

La presencia de un elemento secundario – como alúmina o sílice - como diluyente sólido, permite incrementar la estabilidad estructural del pellet y promueve la transferencia de calor.

Se ha reconocido en la literatura [8] que la adición de un material secundario al catalizador puede mejorar la velocidad observada de reacción en el pellet catalítico, tanto por modificación química como física de los fenómenos de transferencia en su interior.

La mejora de las propiedades de transporte debido a la modificación física del pellet radica en la distribución del catalizador, cuya disponibilidad a los reactantes aumenta.

Existen investigaciones [8] que han demostrado que, para pellets en que la reacción está severamente limitada por la difusión, ciertos niveles de dilución pueden ayudar sustancialmente a aumentar la velocidad observada de reacción por sobre la que se alcanzaría para pellets que contengan el catalizador puro. Desde una perspectiva física, esto se debe a que se ha reducido la resistencia al ingreso de los reactantes al pellet, lo que deriva en un aumento de la concentración de reactantes en su interior.

2.1.2.3 Tipos de reactores utilizados en catálisis heterogénea.

Se pueden utilizar distintos tipos de reactores para llevar a cabo ensayos cinéticos y obtener la velocidad de reacción a medida que se van variando distintos parámetros, tales como la temperatura, concentración o presión parcial, carga de catalizador, dispersión del metal, entre otros. Sin embargo, es importante que cualquier medición cinética con este fin tenga en consideración que el efecto de la transferencia de masa debe ser el menor posible. En consecuencia, el diseño de los reactores o de los sistemas experimentales, debe atender la necesidad de disipar el calor y manejar los efectos de transferencia de masa de manera adecuada [2].

Existen diversos tipos de reactores para llevar a cabo reacciones catalíticas heterogéneas. Dentro de estos se encuentran los reactores de lecho fijo, los reactores tubulares de pared catalítica y los reactores de lecho fluidizado.

Para efectos de esta memoria, todos los ensayos experimentales serán llevados a cabo en un reactor de lecho empacado.

2.1.2.3.1 El reactor de lecho empacado

Los reactores catalíticos de lecho empacado, son el tipo de reactor más importante para la síntesis a gran escala de los productos químicos básicos como amoníaco, metanol, ácido sulfúrico, entre otros. En estos reactores, la reacción toma lugar como una reacción gaseosa catalítica heterogénea en la superficie del catalizador, el cual se encuentra empacado dentro del lecho fijo del reactor [9].

Los reactores de lecho empacado consisten en un conjunto de pellets de catalizador colocados en una posición fija. En escala macroscópica, el lecho de catalizador se comporta como un medio poroso. De esta forma, este tipo de reactores se utilizan como reactores tubulares continuos, en los que los reactantes se encuentran en la fase fluida (gas) y reaccionan sobre la superficie catalítica [10].

El reactor, se posiciona usualmente de manera vertical, para asegurar de esta forma que el lecho catalítico esté lo más uniforme posible, y el flujo de gas se dirige usualmente desde arriba hacia abajo, para asegurar de esta forma que el lecho no es perturbado por el paso del flujo [11]. El gas que sale del lecho puede ser analizado, utilizando técnicas de análisis ad hoc.

El empaquetamiento del lecho debe ser tal que el gas fluya a través de este de una manera homogénea, para asegurar un buen mezclado lateral y evitar la formación de gradientes de concentración. Para asegurar uniformidad en el espacio inter-partícula, las partículas de catalizador deben tener un diámetro significativamente menor al diámetro del reactor (preferentemente 10 veces menor) y la altura del lecho debiera ser al menos más de tres veces mayor a su diámetro, para asegurar un comportamiento de flujo pistón [11].

Dentro de la operación del reactor de lecho empacado, se ha reportado que su operación puede presentar problemas, entre los cuales se debe considerar un mal control de la temperatura, una caída de presión muy grande en el proceso y la desactivación del catalizador [10].

Al respecto, un parámetro importante dentro de los reactores de lecho empacado, es la conductividad térmica y la dispersión radial del lecho catalítico, lo que toma aún más relevancia al estar trabajando con reacciones fuertemente endotérmicas o exotérmicas, donde el intercambio de calor en estas reacciones puede no ser lo suficientemente rápido para que el pellet esté en condiciones isotérmicas. Debido a lo anterior, es esencial que el calor sea transferido rápidamente entre las paredes del reactor y el lecho, para asegurar de esta forma que no existan gradientes de temperatura laterales y, por ende, de concentración [6, 11, 12].

2.2 La importancia de la transferencia de masa en la catálisis

2.2.1 Etapas involucradas en las reacciones catalizadas con sólidos

El proceso global por el cual suceden las reacciones catalíticas heterogéneas, se puede desglosar en una serie de pasos individuales, los cuales se presentan a continuación:

1. Transporte de los reactantes desde el seno de la fase fluida a la superficie exterior del catalizador (resistencia de la película gaseosa).
2. Difusión de los reactantes desde la superficie exterior al interior de los poros del catalizador (resistencia a la difusión en los poros).
3. Adsorción química de los reactantes sobre los sitios activos de la superficie exterior e interior de las partículas del catalizador (resistencia a la adsorción).
4. Reacción de los reactantes adsorbidos en la superficie, sobre los sitios activos, para formar los productos (resistencia a la transformación química).
5. Desorción de los productos hacia la fase fluida cercana a la superficie (resistencia a la desorción).
6. Difusión de los productos desde la superficie del catalizador hacia el exterior de los poros (resistencia a la difusión de los productos en los poros).
7. Transporte de los productos desde la salida de los poros del catalizador hasta el seno de la fase fluida (resistencia a la película gaseosa para los productos).

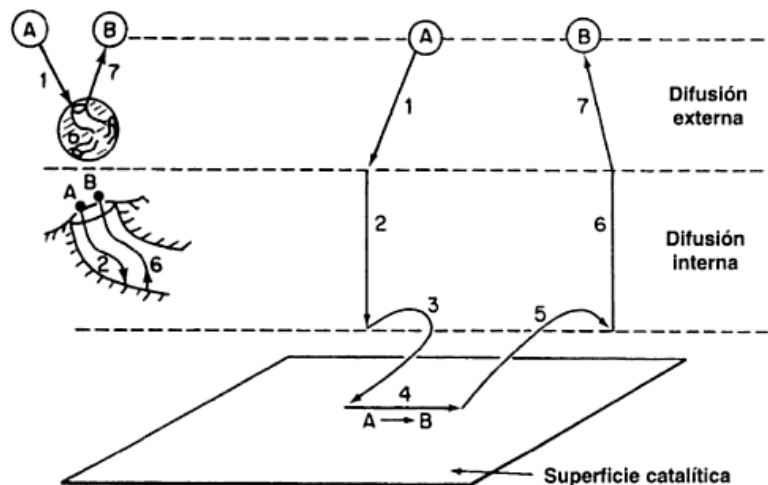


Figura 2-3 Etapas de una reacción catalítica heterogénea ($A \rightarrow B$) llevada a cabo en un poro catalítico [5].

El caso que se comenta supone que la reacción ocurre entre reactantes adsorbidos previamente en la superficie, lo que se conoce como el mecanismo de Langmuir Hinshelwood (LH). Una reacción catalítica podría ocurrir, sin embargo, entre un reactante adsorbido y otro que se encuentra en la fase gas a través del mecanismo propuesto por Eley Rideal (ER). Otro ejemplo importante que en cierta forma corresponde aproximadamente a una reacción ER es el de las reacciones redox o Mars - Van Krevelen, donde un reactante en la fase gas reduce a un catalizador oxidado para producir los productos y en una etapa posterior este se re oxida con oxígeno de la fase gas.

Para el proceso descrito anteriormente, la velocidad de reacción global será igual a la velocidad del paso más lento del mecanismo, los cuales ocurren en serie. Si los pasos de transporte de masa son muy rápidos en comparación con los de reacción, las concentraciones en las inmediaciones de los sitios activos no se pueden distinguir de las concentraciones en el seno del fluido. En este caso, las etapas de transporte o de difusión no afectan la velocidad de reacción global. En consecuencia, si la etapa de reacción es muy rápida en comparación con las etapas de difusión, el transporte de masa sí afectará la velocidad de reacción global [5].

Para determinar que resistencia es la controlante, hay que analizar varias condiciones de operación, entre las cuales cabe mencionar el flujo másico de los reactantes, las características propias del catalizador (tamaño, porosidad, tamaño de poro, etc.), la velocidad de difusión de los reactantes y productos, las energías de activación necesarias para la adsorción y desorción de los reactantes y productos sobre la superficie catalítica, la energía de activación de la reacción y la temperatura, entre otras [3, 6].

2.2.1.1 Difusión externa

Tal y como se describieron las etapas que definen el fenómeno catalítico de reacción, existen dos instancias en las cuales tanto reactantes como productos deben difundir, estas etapas corresponden al transporte de los reactantes y productos desde el seno de la fase fluida a la superficie exterior del catalizador, y a la difusión de reactantes y productos dentro del poro, etapas que corresponden a difusión externa y difusión interna respectivamente.

En toda reacción gaseosa, como la que revisa este estudio, un parámetro importante a considerar para el diseño de un reactor catalítico es el flujo de gases. Cuando un flujo gaseoso ocurre alrededor de una partícula, en la superficie externa de esta se produce una capa gaseosa estática de moléculas llamada capa límite, en la cual ocurre una variación gradual de sus propiedades con respecto a las del resto de la fase gaseosa que fluye libremente. Esto se puede ver en la Figura 2-4 para una partícula esférica. El grosor de esta capa límite dependerá de la presión y velocidad de los flujos de gas que fluyen alrededor de la superficie. Sin embargo, el parámetro más importante para definir el tamaño característico, es la velocidad del gas. Si la velocidad del gas es lo suficientemente alta, la tasa de transferencia de masa convectiva entre la capa límite y el seno del fluido será suficiente para asegurar que la concentración de reactantes y productos en el seno del gas, será la misma que la de la superficie de la partícula catalítica. Bajo estas condiciones, la difusión externa no tendrá ningún efecto en la velocidad de reacción medida.

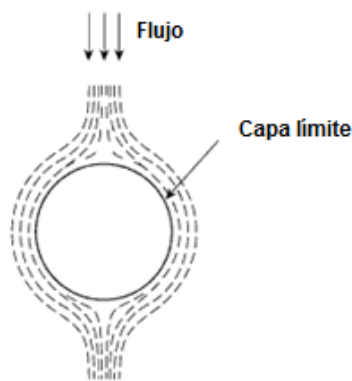


Figura 2-4 La capa límite alrededor de una partícula esférica [11].

Para el caso de comprobar si existen o no limitaciones debido a la difusión externa, se pueden realizar mediciones de la conversión de reactantes para diferentes velocidades de flujo, manteniendo las otras variables de reacción constantes, tales como la proporción de masa de catalizador por unidad de flujo molar (W_c/F), la temperatura y el tamaño total del lecho. Para variar el tamaño de lecho, se debe ir disminuyendo la masa de catalizador, por adición de diluyente, para mantener el mismo tamaño del lecho, mientras se va variando el flujo para así mantener la proporción de masa de catalizador por unidad de flujo constante [11].

Aun cuando se pueda eliminar la influencia de la difusión externa, existe la posibilidad que la velocidad de reacción esté afectada por la difusión que ocurre dentro de los poros de catalizador, es decir, por la difusión interna.

2.2.1.2 Difusión interna

Luego que los reactantes han difundido desde el seno del fluido hacia la superficie del catalizador, estos deben avanzar hacia el interior de los poros, en los cuales ocurre la reacción. Dependiendo del tamaño de poro, se distinguen diferentes tipos de difusión. Cuando el tamaño del poro es más grande que el tamaño del camino libre promedio para que las moléculas difundan, se habla de difusión de tipo bulk o molecular, y cuando el tamaño de poro es tal, que es más frecuente que la molécula choque contra las paredes del poro que contra otras moléculas, se habla de difusión de tipo Knudsen.

Los catalizadores soportados suelen tener una superficie interna entre 100 a 500 m^2g^{-1} , de la cual la mayor parte de su superficie está internamente, la superficie externa del catalizador no suele superar 1 m^2g^{-1} [14]. Dentro de la partícula catalítica, existe una distribución de poros, según la cual estos se pueden clasificar en macroporos, para aquellos que presenten un tamaño superior a 50 nm, mesoporos, para aquellos que presenten un tamaño de entre 2 a 50 nm, y microporos, con tamaños menores a los 2 nm. Esta distribución de poros se puede estimar mediante isotermas de adsorción con N_2 , CO_2 , butano, porosimetría de mercurio, etc. [13].

Si el transporte de las moléculas a través de los poros es lento, se tendrán limitaciones ocasionadas por la difusión interna, lo cual genera un gradiente de concentración dentro del catalizador. Dado que la superficie interior estará entonces expuesta a una menor concentración de reactante que la superficie exterior, la velocidad de reacción será menor a la observada en el caso que no se tuvieran las limitaciones previamente mencionadas, produciéndose entonces una

desviación en la velocidad teórica de reacción. Esta desviación se puede medir utilizando el factor de efectividad, η , definido como [11]:

$$\eta = \frac{\text{velocidad de reacción observada}}{\text{velocidad teórica de reacción}} = \frac{r_{obs}(C, T)}{r_{chem}(C_s, T_s)} \quad (3)$$

Donde $r_{obs}(C, T)$ es la velocidad de reacción observada (promediada en el volumen de la partícula catalítica) a la concentración y temperatura del fluido, y $r_{chem}(C_s, T_s)$ es la velocidad de reacción en la superficie catalítica, a la concentración y temperatura superficial, es decir, la velocidad teórica que habría si no existieran problemas difusionales.

Este factor de efectividad es función a su vez del módulo de Thiele, ϕ , un número adimensional que relaciona la actividad catalítica con la tasa de transferencia de masa interna de la siguiente forma [6]:

$$\phi = r_1 \sqrt{\frac{k \cdot s \cdot C_s^n}{D_e}} \quad (4)$$

Donde n es el orden de la reacción, D_e es el coeficiente de difusión efectiva [$cm^2 s^{-1}$], r_1 es la longitud característica, C_s es la concentración de reactante, k es la constante cinética de la reacción por unidad de área y s es el área de la superficie del catalizador por unidad de volumen.

En la Figura 2-5 se representa este descenso progresivo de la concentración al moverse hacia el interior del poro de largo L dentro del catalizador, y se observa que depende de la magnitud del módulo de Thiele antes definido.

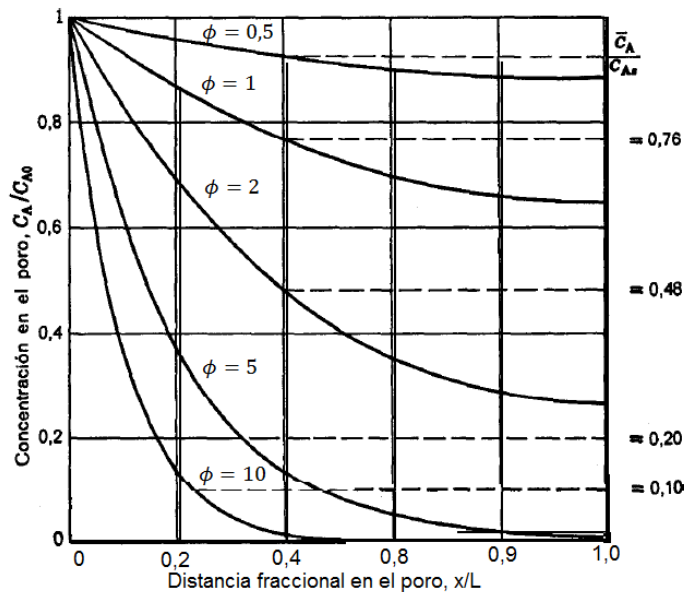


Figura 2-5 Distribución y valor medio de la concentración del reactante dentro de un poro de catalizador en función del módulo de Thiele ϕ [6].

En particular, para reacciones de primer orden isotérmicas:

$$\eta = \frac{C_{A_{obs}}}{C_A} \quad (5)$$

Debido a que la velocidad es proporcional a la concentración. Además, se sabe que para reacciones de primer orden se cumple la siguiente relación:

$$\eta = \frac{C_{A_{obs}}}{C_A} = \frac{\tanh(\phi)}{\phi} \quad (6)$$

La relación anterior, es representada en la Figura 2-6, a partir de la cual se puede deducir si la difusión afectará o no la velocidad de reacción dependiendo del módulo de Thiele que se tenga.

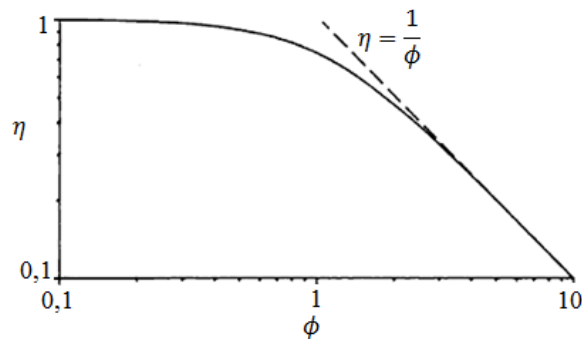


Figura 2-6 El factor de eficacia en función del módulo de Thiele para una reacción de primer orden [6].

Para valores pequeños de ϕ ($\phi < 0,5$), se observa que $\eta \approx 1$, esto ocurre cuando la concentración del reactante no desciende considerablemente dentro del pellet, y por lo tanto, la difusión interna ofrece una resistencia despreciable [6].

Para valores mayores de ϕ ($\phi > 5$), se tiene que $\eta = 1/\phi$, en este caso, la concentración de reactante desciende rápidamente a medida que se avanza hacia el centro del poro, por lo tanto, la difusión influye mucho sobre la velocidad de reacción medida [6].

2.2.1.3 Otros factores que pueden influir [13]

Flujo de calor en la partícula: ocurre fundamentalmente en reacciones exotérmicas o endotérmicas rápidas, y provoca gradientes de temperatura dentro de la partícula.

Flujo externo de calor: Provoca un gradiente de temperaturas entre la superficie exterior de la partícula y la corriente de fluido exterior. En este caso, el catalizador podría tener temperatura uniforme en todos sus puntos, pero distinta a la temperatura del seno del fluido exterior.

2.3 La velocidad de reacción

Esta velocidad, es expresada por el número de moles que reaccionan por unidad de tiempo, en una unidad del espacio de reacción, que para el caso de las reacciones catalíticas heterogéneas, se puede considerar la superficie del catalizador. El área superficial del catalizador puede ser remplazada por otras cantidades relacionadas, como la masa de catalizador (W), el volumen de catalizador, o el número de sitios activos por unidad de área [15].

En base al balance de masa en un sistema abierto, la velocidad de reacción r se puede expresar en función del flujo molar F , la conversión x y el peso de catalizador W como:

$$\begin{aligned} r \cdot dW &= F \cdot dx \\ r &= \frac{F \cdot dx}{dW} \end{aligned} \quad (7)$$

Para el caso del balance de masa en estado estacionario en un reactor de lecho empacado, donde no existen problemas difusionales, puede ser descrito por la ecuación (6), expresada en función del reactivo límite A:

$$\frac{W_c}{F_{A_0}} = \int_{x_{A_{in}}}^{x_{A_{out}}} \frac{dx_A}{-r_{mA}} \quad (8)$$

Dónde:

- $-r_{mA}$: Velocidad de reacción por unidad de masa de catalizador [$\text{mol A gr cat}^{-1} \text{s}^{-1}$]
- F_{A_0} : Flujo molar de reactante A [mol A s^{-1}]
- x_A : Conversión de A
- W_c : Masa de catalizador en el reactor [gr cat]

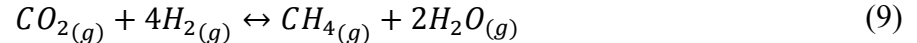
Para el caso de los ensayos de laboratorio, W_c siempre es conocido, así como F_{A_0} , $x_{A_{in}}$ (usualmente cero), y $x_{A_{out}}$ es medido [6].

Dado que la velocidad de reacción está en función de la composición inicial de los reactantes, se pueden comparar las velocidades de reacción para distintos catalizadores únicamente si los experimentos son realizados bajo la misma composición inicial de la mezcla de reacción y grado de conversión. Experimentalmente esto se puede alcanzar solo si se llevan a cabo numerosos experimentos para cada catalizador.

2.4 La reacción

Para efectos de esta memoria se analizará la conversión de dióxido de carbono (CO_2) a metano (CH_4), debido a las oportunidades que éste sea utilizado localmente como combustible, su fácil almacenamiento y transporte.

De acuerdo a la reacción de Sabatier, el metano se puede obtener por la siguiente reacción de dióxido de carbono e hidrógeno:



La reacción de metanación es exotérmica y termodinámicamente favorable a temperatura ambiente con un $\Delta H_{298 K} = -164.97 [kJ/mol]$ y $\Delta G_{298 K} = -113.59 [kJ/mol]$. La energía libre de Gibbs aumenta rápidamente con la temperatura, y sobre los $500^\circ C$ se vuelve positiva, haciendo espontánea la reacción opuesta a la metanación, es decir, el reformado de metano [16].

Por otro lado, la reducción del carbón completamente oxidado a metano es un proceso que involucra a 8 electrones, lo que conlleva a limitaciones cinéticas, razón por la cual se requiere de un catalizador para alcanzar tasas y selectividades aceptables [17].

2.4.1 Cambio Climático

El calentamiento global es el aumento en la temperatura promedio del aire cerca de la superficie terrestre. Este es causado por ciertos gases, llamados los gases de efecto invernadero (GHGs) (por sus iniciales en inglés), los cuales encapsulan el calor en la atmósfera terrestre.

El calentamiento global puede ser dividido en dos tipos, de origen natural y de origen antropogénico, donde el segundo tipo de fuente es la proveniente de gases fruto de las actividades humanas [18]. Estos gases se pueden dividir principalmente en dióxido de carbono (CO_2), óxido nitroso (N_2O), metano (CH_4), fluorocarbonos (CFs) y clorofluorocarbonos (CFCs).

Por otro lado, es importante entender cuáles son las fuentes principales de emisión de los GHGs. Dentro de estas, el sector de generación de energía abarcaba cerca de un 26 por ciento de las emisiones el año 2004, como se puede observar en la Figura 2-7.

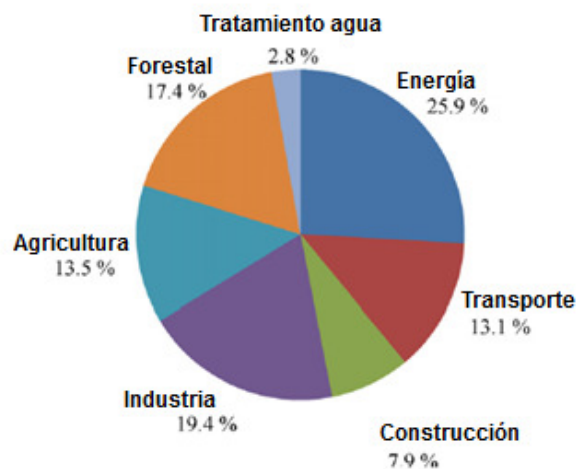


Figura 2-7 Emisiones globales de GHGs según sectores económicos para el año 2004 [16].

2.4.2 El dióxido de carbono

Las emisiones de dióxido de carbono causadas por las actividades humanas, son generalmente consideradas como la causa más importante para el calentamiento global. Estudios revelan que el CO₂ por si solo es responsable por cerca del 70% del calentamiento global. El CO₂ es un gas que ingresa a la atmósfera principalmente a través de la quema de combustibles fósiles. En el año 2008, la quema de estos combustibles para el suministro de energía generó cerca de un 41% de las emisiones de CO₂ [16].

Ya que el CO₂ juega un rol fundamental en la temperatura terrestre, se puede concluir que toda investigación relacionada a la disminución del CO₂ atmosférico es un avance en pro de mitigar los efectos del cambio climático [16]. En la Figura 2-8 se observa el aumento en la concentración de este gas de efecto invernadero sobre la atmosfera terrestre.

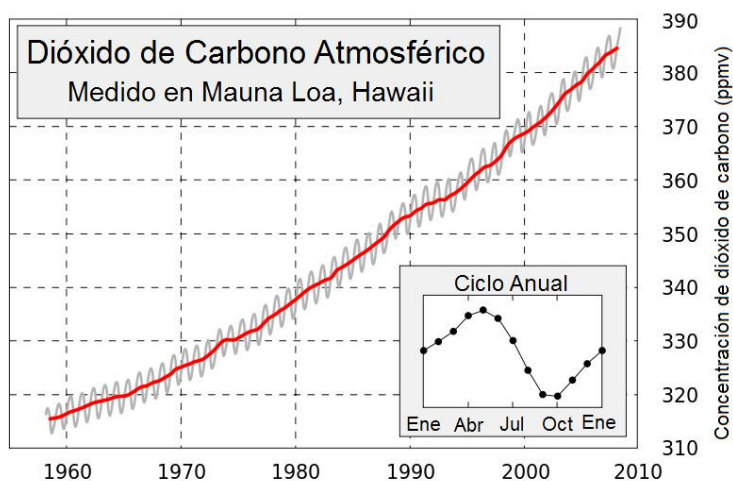


Figura 2-8 Medición del CO₂ atmosférico en el observatorio de Mauna Loa, in Hawaii, entre los años 1960 y 2010 [16].

La seriedad del daño causado por el hombre en el cambio climático, no solo depende de la magnitud de este, si no de su potencial irreversibilidad. Si las emisiones de CO₂ se mantuviesen en el nivel actual, la concentración del CO₂ atmosférico aumentaría a 700 partes por millón de volumen (ppmv) para el año 2100. Como consecuencia de ello, se estima un aumento en la temperatura global del planeta de 1,9°C en el transcurso de los próximos 100 años [16].

Debido a las altas concentraciones de dióxido de carbono presentes en la atmósfera, se han ido desarrollando diversas tecnologías para su captura y posterior almacenamiento geológico. Además de esta alternativa, un pequeño número de procesos sintéticos que utilizan este gas están en operación, por ejemplo para la síntesis de urea, de ácido salicílico y síntesis de policarbonatos [17].

El dióxido de carbono resulta ser una atractiva fuente de materia prima para los compuestos carbonados en la síntesis orgánica, debido a que es una fuente abundante y renovable de carbono.

El único material que se puede consumir a la misma velocidad en la que genera dióxido de carbono son los combustibles, y gracias a esto, existe el creciente interés en convertir el dióxido de carbono en metanol, o metano, los cuales pueden volver a utilizarse como combustibles para procesos de generación energética, como termoeléctricas. De esta forma, se puede cerrar el ciclo de las emisiones de dióxido de carbono atmosférico, y volver a convertir este gas en un combustible de uso industrial. Un esquema de este ciclo se muestra en la Figura 2-9.

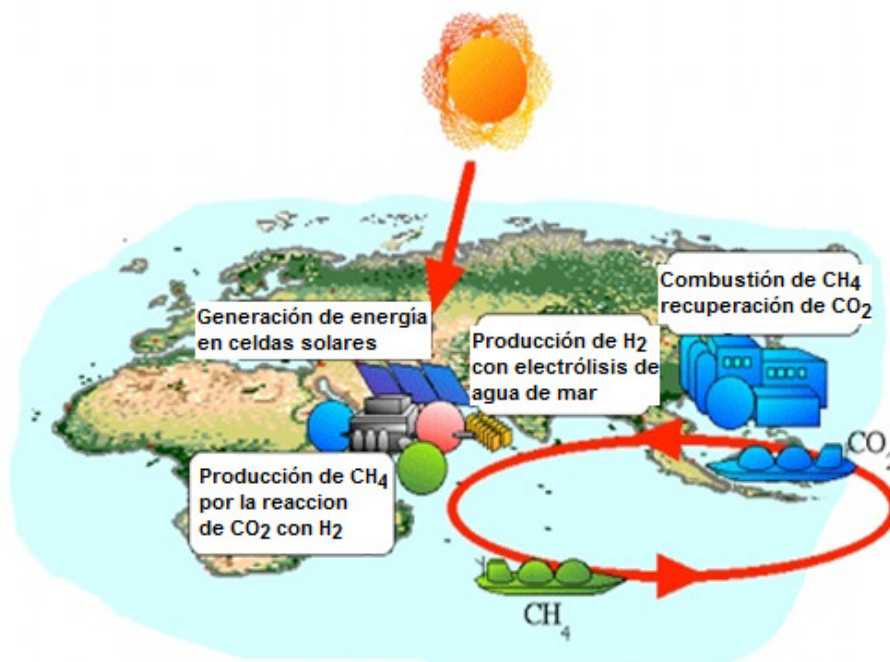


Figura 2-9 Ciclo cerrado de recuperación de CO₂ [19].

Dado que la reacción de Sabatier, mencionada anteriormente, posee limitaciones cinéticas, es importante definir con qué catalizadores se llevará a cabo la reacción.

En la literatura se ha entregado el siguiente orden según actividad por gramo de catalizador para los metales del grupo VIII [20]:



Dentro de estos metales, los más utilizados para la reacción de metanación de CO₂ corresponden al rodio, el rutenio y el níquel.

Para efectos de esta memoria, se utilizarán catalizadores de níquel y rodio, los cuales se describen a continuación [16].

2.4.3 Catalizadores en base de níquel

Son los más utilizados y estudiados para la reacción tanto de metanación de CO como de CO₂. En altas concentraciones pueden incluso alcanzar la selectividad del rodio, y son de fácil obtención y manejo.

Dentro de los problemas que presentan los catalizadores de níquel, está el envenenamiento con sulfuro, el cual puede venir en forma de impurezas de ácido sulfhídrico (H_2S) provenientes del flujo de gas a tratar [16].

Estos catalizadores se pueden desactivar a bajas temperaturas, debido a la interacción de las partículas de níquel con monóxido de carbono, formando subcarbonilos de níquel, los que paulatinamente retiran el níquel del catalizador, eliminando de esta forma la presencia de metal activo en el complejo catalítico [17].

2.4.4 Catalizadores en base de rodio

El rodio, es uno de los metales que presenta mejor actividad catalítica con la reacción de metanación de CO_2 [20]. Sin embargo, presenta la desventaja de su alto costo, donde 1 gramo de rodio cuesta más de 2000 veces que el mismo peso de níquel [21]. Además, su efectividad en la reacción depende significativamente de su método de preparación. Un catalizador de Rh-SiO_2 produce mayoritariamente metano, al igual que los catalizadores de $\text{Rh-Al}_2\text{O}_3$ y Rh-MgO , mientras que el Rh-TiO_2 , Rh-ZrO_2 y $\text{Rh-Nb}_2\text{O}_5$ generan hidrocarburos mayores [20].

2.4.5 Soportes catalíticos utilizados en la reacción de metanación

Para la preparación de catalizadores soportados, se prefiere la utilización de soportes de alta área superficial, usualmente óxidos, incluyendo la sílice, alumina, sílice-alumina y zeolitas. Una alta área superficial del soporte, permite una buena dispersión del metal en él, lo que favorece a una buena actividad y selectividad del catalizador [22].

Se utilizarán soportes de alumina y zirconia, sobre los cuales se ha reportado que son ambos activos para la metanación de dióxido de carbono [23] y se describen a continuación.

a) Alúmina, Al_2O_3

El soporte comercial $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ es de gran interés ya que posee una alta área superficial (del orden de $150\text{-}250\text{ m}^2/\text{g}$) y un tamaño de partícula pequeño [4].

b) Zirconia, ZrO_2

Dependiendo de factores como el método de preparación, pH, temperatura y mecanismo cinético, la zirconia puede formar tres fases cristalinas, monoclinica, tetragonal y cúbica [4].

El óxido de zirconio, ZrO_2 , posee propiedades superficiales ácidas, básicas, oxidantes y reductoras. Estas características cambian en forma dependiendo de la temperatura de pretratamiento y el método de preparación [4].

3 TRABAJO EXPERIMENTAL

Para la preparación de los catalizadores y su posterior caracterización y el estudio cinético en la reacción de metanación, se realizó el trabajo experimental descrito a continuación.

3.1 Preparación de los catalizadores

Para la preparación de los catalizadores de níquel y rodio, ambos soportados tanto en ZrO_2 como en $\gamma - Al_2O_3$ se utilizaron los reactivos indicados en la Tabla 3-1 y Tabla 3-2.

Tabla 3-1 Metales utilizados para la preparación de los catalizadores.

Metal	Sal precursora (fórmula)	Porcentaje de Metal	Marca
Rodio	$Rh(NO_3)_3 \cdot xH_2O$	36 %	Perkin Elmer
Níquel	$Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$	20,2%	Sigma Aldrich

Tabla 3-2 Soportes utilizados para la preparación de los catalizadores.

Soporte	Presentación	Fórmula	Marca	Área superficial [$m^2 g^{-1}$]
Alúmina	Óxido de alúmina	$\gamma - Al_2O_3$	Aldrich	155
Zirconia	Hidróxido de zirconio XZO 1247	$Zr(OH)_4$	MEL Chemicals	390 [24]

Para el caso de la zirconia, esta fue utilizada como soporte en su estado de óxido de zirconio, para lo cual el hidróxido fue calcinado a $500^\circ C$ por 2 horas siguiendo la rampa de temperatura de la Figura 3-1 para obtener el óxido de zirconio en su forma monoclinica [25], con un área superficial aproximada de $61,66 [m^2 g^{-1}]$ luego de la calcinación. Cabe señalar que para transformar el hidróxido de zirconia en su respectivo óxido, se necesita una calcinación a una temperatura mayor a los $350^\circ C$ [24].

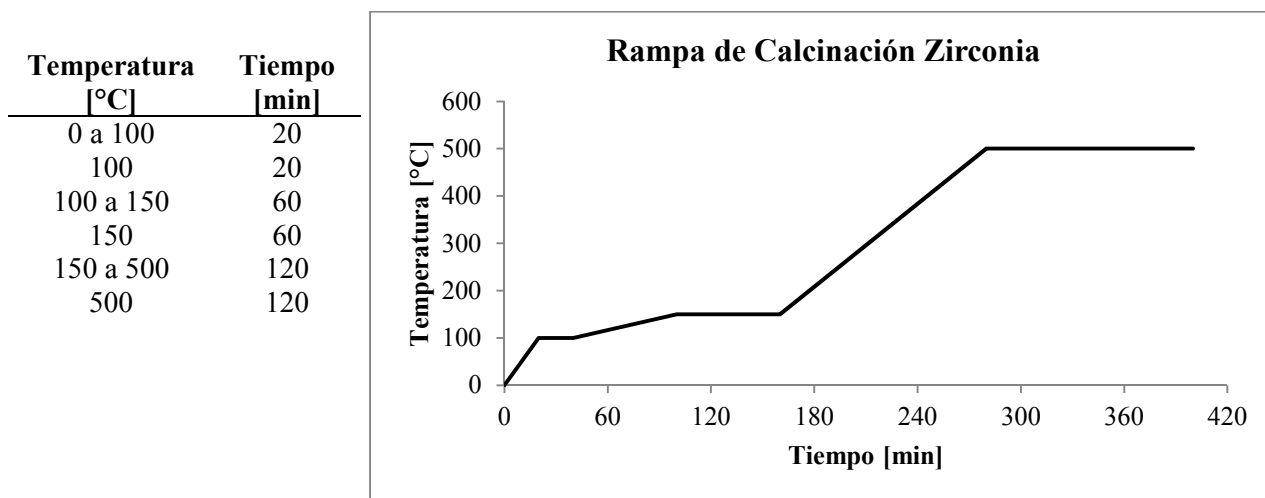


Figura 3-1 Rampa de temperatura utilizada para convertir el hidróxido de zirconio en óxido de Zirconio ZrO_2 .

Los catalizadores soportados son comúnmente preparados por uno de los siguientes métodos: impregnación húmeda, intercambio iónico, y precipitación-deposición [26]. En general, la técnica de intercambio iónico está limitada a bajas cargas de metal, mientras que la técnica de impregnación es el procedimiento de preparación más sencillo y económico, además de producir catalizadores con una determinada distribución del agente activo a lo largo del soporte [4, 3].

El método de impregnación consiste en poner en contacto una solución precursora de la fase activa con el soporte sólido, donde en un paso posterior, se procede a eliminar el solvente mediante evaporación. Dependiendo del volumen de solución empleado se pueden distinguir dos tipos de impregnación, impregnación húmeda e impregnación húmeda incipiente. En la impregnación húmeda se utiliza un exceso de solución, en cambio en la impregnación húmeda incipiente el volumen de la solución es igual al volumen de poro que presenta el soporte [26].

El método de impregnación húmeda es el método preferido para la producción de catalizadores soportados debido al fácil control de la carga. Sin embargo, hay que considerar la baja dispersión del metal sobre el soporte, en comparación a los otros métodos de preparación [22].

Los catalizadores fueron preparados mediante el método de impregnación húmeda para lo cual se realizaron los siguientes pasos:

1. Pesar las cantidades necesarias de sal precursora y soporte de acuerdo al catalizador que se desea preparar.
2. Disolver la sal precursora del metal en agua destilada, cuidando que no quede ninguna partícula sólida en la solución.
3. Vaciar el soporte pesado sobre la solución de la sal.
4. Agitar manualmente la mezcla de soporte y sal diluida con la ayuda de una varilla de vidrio por 30 min., ver Figura 3-3 A.
5. Continuar la agitación de la suspensión sobre un plato calefactor, a una temperatura levemente inferior a 100 °C, por aproximadamente 40 min. El objetivo de esta etapa es secar lentamente la mezcla para obtener el catalizador en forma de polvo. Ver Figura 3-3 B.
6. Dejar secar el catalizador en la estufa a una temperatura cercana a los 100°C por 12 h.
7. Finalmente, los catalizadores son calcinados, a 500°C durante 3 horas, utilizando la rampa de temperatura de la Figura 3-2.

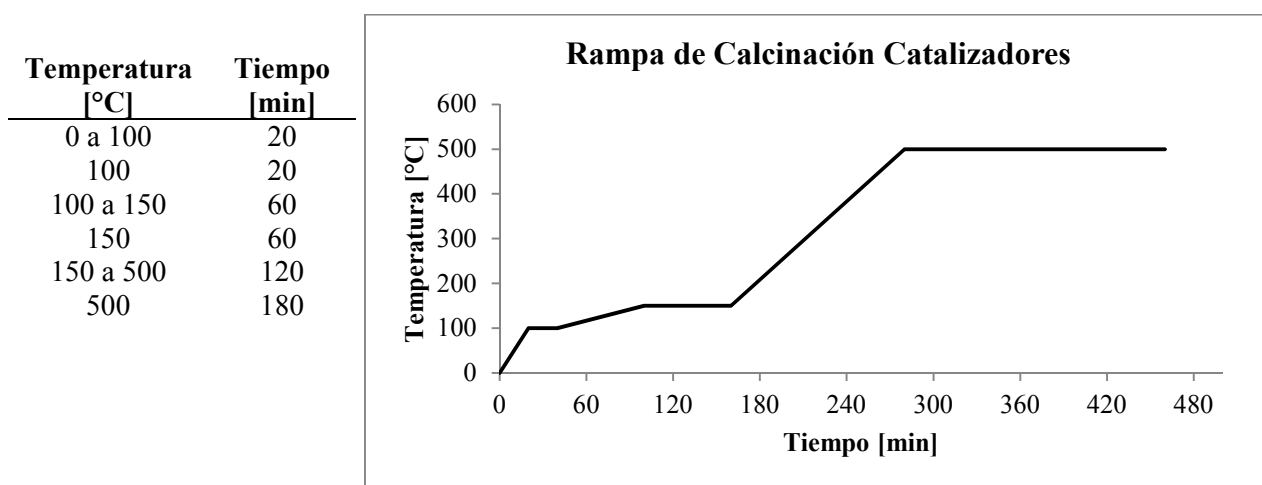


Figura 3-2 Rampa de temperatura utilizada para la calcinación de los catalizadores.

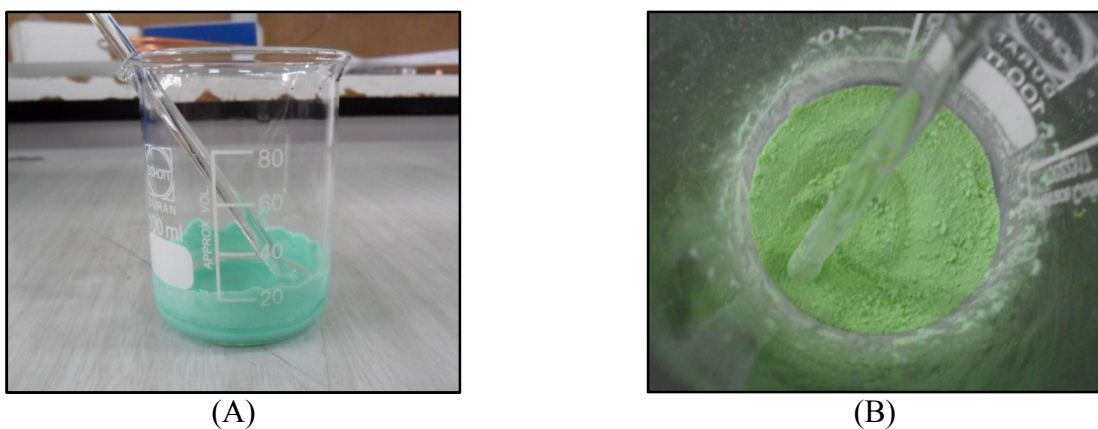


Figura 3-3 Preparación de catalizadores. (A) Agitación de la mezcla de soporte y catalizador, (B) mezcla de catalizador y soporte luego de ser secada en el plato calefactor.

Se ha reportado que para cargas de 15% en peso de Ni sobre Al_2O_3 existe producción efectiva de metano [27], de igual manera que para cargas de 1% en peso de Rh sobre Al_2O_3 [28], por esta razón se utilizaron dichas cargas para los catalizadores de níquel y rodio respectivamente, para la alúmina como soporte. Para el caso de la zirconia, la carga másica de metal fue calculada de manera que para el mismo metal con los dos soportes diferentes, ambos catalizadores presenten la misma cantidad de átomos de metal expuestos por nanómetro cuadrado de superficie de soporte (d_s). De acuerdo a los cálculos presentados en el Anexo A: Preparación de los catalizadores, la masa a cargar de níquel y rodio para los catalizadores se presenta en la Tabla 3-3 a continuación, junto a la notación que será utilizada para denominar a cada catalizador:

Tabla 3-3 Determinación de las cargas en porcentaje en peso de metal de los catalizadores de Ni y Rh soportados en Al_2O_3 y ZrO_2 .

Metal	Soporte	Átomos de Metal nm ² de soporte	% p/p Metal	Notación
Níquel	Al_2O_3	11,7	15	15% p/p Ni/ Al_2O_3
	ZrO_2	11,7	6,6	6,6% p/p Ni/ ZrO_2
Rodio	Al_2O_3	0,38	1	1% p/p Rh/ Al_2O_3
	ZrO_2	0,38	0,4	0,4% p/p Rh/ ZrO_2

3.2 Reducción de los Catalizadores

Los catalizadores son sometidos a un proceso de reducción para obtener la especie activa, bajo un flujo de 80 ml/min de la mezcla 10% H_2 en He previo a la reacción de Metanación de CO_2 . La finalidad de esta etapa es reducir las especies superficiales de metal. La rampa de temperatura utilizada para la reducción se observa en la Figura 3-4.

Temperatura [°C]	Tiempo [min]
0 a 100	4
100	30
150 a 500	16
500	120

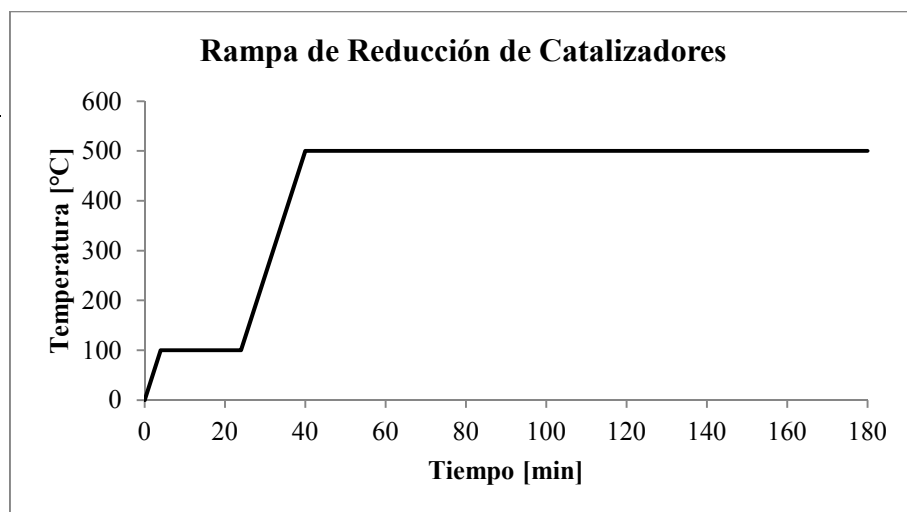


Figura 3-4 Rampa de temperatura utilizada para la reducción de los catalizadores.

3.3 Caracterización de los catalizadores

La caracterización de catalizador sirve para determinar sus propiedades y relacionarlas con su actividad catalítica. Cabe considerar que cada técnica de análisis, individualmente, entrega solamente una característica de la muestra, y por lo tanto es necesaria una combinación de métodos de caracterización para obtener una descripción completa del catalizador.

Dentro de éste trabajo, se utilizarán las siguientes técnicas de caracterización: Determinación del área BET, Adsorción Química Selectiva de H₂ y Difracción de rayos X. A continuación se señala una breve descripción de cada una de ellas.

3.3.1 Área superficial del catalizador

Consiste en una adsorción física no selectiva de un gas inerte sobre la superficie. Esta técnica de caracterización permite determinar el volumen, la forma y la distribución de tamaño de poros de un sólido, y conocer su área superficial específica (expresada en m²/g), a partir de la isoterma de adsorción y utilizando el método BET.

Los resultados de esta técnica permiten conocer la superficie disponible de un soporte para la dispersión del metal. La medición de la porosidad entrega información acerca del tamaño de poros, permitiendo clasificarlos en microporos (0-20 Å), mesoporos (20-500 Å) y macroporos (> 500 Å). Además, la porosidad de un material determina la accesibilidad de los reactivos a los lugares catalíticamente activos.

El equipo utilizado para la determinación del área superficial BET y la distribución de tamaño de poro de los catalizadores fue un sorptómetro Micromeritics ASAP 2010.

3.3.2 Dispersión

Para el caso del níquel, esta propiedad se puede determinar mediante adsorción química selectiva de H_2 , la cual permite establecer la curva de adsorción sobre el sólido, para obtener el volumen de gas requerido para cubrir la superficie del catalizador con una monocapa completa, éste volumen se denomina V_m y para determinarlo se utiliza la isoterma de Langmuir representada en la Figura 3-5 .

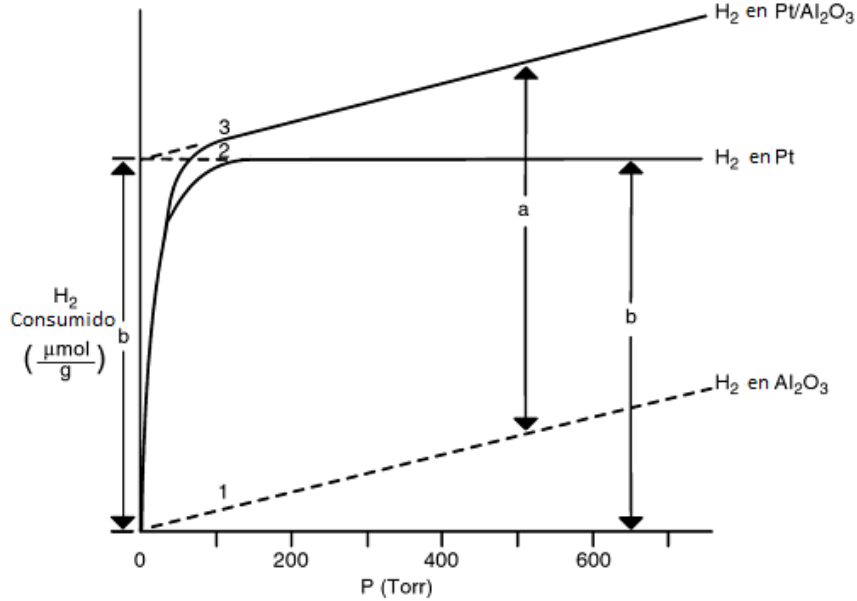


Figura 3-5 Isotermas representativas de adsorción para Pt disperso sobre Al_2O_3 : 1) Adsorción de H_2 sobre Al_2O_3 en la región de la ley de Henry, 2) H_2 quimisorbido sobre Pt, 3) H_2 total quimisorbido sobre el catalizador de Pt/ Al_2O_3 [29].

La figura anterior representa la cantidad de moles consumidos de H_2 vs la presión de H_2 . La línea 1 representa la adsorción de H_2 sobre el soporte Al_2O_3 , la cual es débil, reversible y está descrita por la ley de Henry, mientras que el consumo de hidrógeno sobre el catalizador de Pt/ Al_2O_3 está dado por la línea 3 y representa la suma de lo adsorbido en el metal y en el soporte. La diferencia entre las líneas 1 y 3, a, representa la adsorción asociada solamente a los cristales de Pt (línea 2), y es utilizada para cuantificar los átomos de Pt usando la estequiometría apropiada [29].



Esta estequiometría se puede aplicar a la mayoría de los elementos del grupo VIIIB para temperaturas cercanas a los 300[K] [29].

Previo a las medidas de adsorción, la muestra de catalizador ya calcinada (800 [mg] aproximadamente) fue reducida bajo un flujo de H_2 U.H.P. a una temperatura de 500[°C] por 2 horas, para luego ser sometida a una presión de vacío cercana a los 10^{-1} [mbar] durante 1 hora a 500[°C] para purgar todos los gases que pudiesen estar tanto fisisorbidos como quimisorbidos. Luego de ser purgada, la muestra fue enfriada hasta temperatura ambiente. Las isotermas de adsorción fueron realizadas para siete presiones de equilibrio entre 150 y 750[mbar]. Luego de realizada la primera isoterma, la muestra fue nuevamente purgada, a temperatura ambiente, y el

proceso de adsorción fue repetido, lo que permite la diferenciación entre el hidrógeno fisisorbido y quimisorbido. La cantidad de hidrógeno quimisorbido es obtenida por la diferencia entre la isoterma de quimisorción más fisisorción y la isoterma de fisisorción, de acuerdo a lo representado en la Figura 3-5 .

El consumo de H₂ para el cubrimiento de la monocapa de los cristales de Ni fue utilizado para estimar la dispersión de Ni, considerando una estequiometría 1:1 (H/Ni_{superficial}=1) mediante la siguiente ecuación [30]:

$$D[\%] = H_{2\text{ consumido}} \cdot M \cdot \frac{PM_{Ni} \cdot F}{M_{Ni\text{ bulk}}} \quad (11)$$

Dónde:

<i>D</i> :	Dispersión [%]
<i>M</i> :	Masa de catalizador en la muestra [g cat]
<i>H₂ consumido</i> :	Cantidad de hidrógeno adsorbido [mol g cat ⁻¹]
<i>PM_{Ni}</i> :	Peso molar del níquel [gr grmol ⁻¹]
<i>M_{Ni bulk}</i> :	Masa de níquel cargada en el catalizador [g]
<i>F</i> :	Factor estequiométrico []

Para el cálculo del tamaño promedio de las partículas de metal (*d*) se utilizó la ecuación (12) [31, 32], en la que se asume que las partículas de níquel son esféricas con una densidad ρ de 8,9 [g/cm³] y un área atómica *S* de 0,065 [nm²], *N_A* es el número de Avogadro.

$$d[nm] = \frac{6 \cdot 10^2 \cdot PM_{Ni}}{\rho \cdot S \cdot N_A \cdot D [\%]} = \frac{97,1}{D [\%]} \quad (12)$$

La quimisorción de H₂ fue realizada en un equipo de adsorción volumétrica con un sensor de presión Pfeiffer Vacuum D-35614, un controlador de presión Pfeiffer Dual Gauge y un horno de control eléctrico con controlador de temperatura Omega CN-8600.

Para el rodio, se utiliza el método dinámico de adsorción de peaks de hidrógeno. Este método consiste en analizar la quimisorción estequiométrica de hidrógeno, y permite calcular la dispersión y tamaño de partícula del metal activo, asumiendo el factor estequiométrico entre las moléculas de gas adsorbidas y los átomos metálicos superficiales. En esta tesis, se asumirá una estequiometría de 2:1 para el hidrógeno gaseoso, para el tamaño de partícula empleado.

3.3.3 Difracción de Rayos X

Esta técnica se utiliza para determinar la estructura cristalina de un sólido, la existencia de especies químicas presentes en el catalizador, y su estado de dispersión sobre el soporte, además de una estimación del tamaño promedio de cristales.

Este análisis es capaz de proporcionar un medio adecuado para la identificación cualitativa de compuestos cristalinos. En particular, el método de difracción de rayos x es un método analítico que entrega información cualitativa y cuantitativa sobre compuestos presentes en una muestra

sólida. Este método se basa en el hecho que cada sustancia cristalina da una única figura de difracción. Además, es de gran utilidad en la identificación de formas alotrópicas y en el polimorfismo [32].

La estructura cristalina de los catalizadores se determinaron en un difractor Siemens D-5000, utilizando radiación Cu K α , con un paso de 0,02 grados por minuto y de 2 segundos por paso, en el rango 2° a 80° en 2 θ .

3.3.4 Reducción por Temperatura Programada TPR

Estos experimentos permiten conocer los distintos tipos de especies de óxidos (metálicos) presentes en la superficie del catalizador, de acuerdo a las distintas temperaturas de reducción, y permite estimar la cantidad relativa de cada una de estas especies, de acuerdo al área bajo la curva de consumo de H₂.

Esta técnica consiste en estudiar la reducción con un gas reductor (H₂). En primer lugar la muestra debe ser oxidada con oxígeno puro a 300°C por 1 hora, con el fin de eliminar humedad e impurezas. A continuación, y luego de enfriar a temperatura ambiente, el reactor se purga con Ar puro durante 10 minutos, para luego colocar la mezcla reductora consistente en 30[ml/min] de un flujo de 5% de H₂ balanceado en Ar. El reactor es calentado utilizando una rampa de temperatura de 5°C/min hasta los 700°C.

3.4 Actividad de los catalizadores

3.4.1 Sistema de reacción

a) Reactor y unidad de calentamiento

El reactor utilizado consiste en un reactor flujo pistón de lecho empacado de acero inoxidable. El reactor es de forma cilíndrica de 50 cm de alto y 0,9 cm de diámetro interno. La temperatura del lecho catalítico está controlada por un horno eléctrico de 2,5 cm de diámetro interno y 28 cm de altura, y un controlador de temperatura que está conectado a una termocupla, la cual se coloca en la pared externa del reactor a la mitad de la altura del lecho catalítico. El controlador de temperatura permite fijar un *set point* al cual se desea operar durante la reacción, y cuenta con una rampa interna de calentamiento la cual aumenta la temperatura a una razón aproximada de 25 °C/min. Durante la etapa de calentamiento el reactor se encuentra al interior del horno, generando una zona calefaccionada de 28 cm, quedando el lecho catalítico en medio de esta zona.

b) Unidad de control de flujos

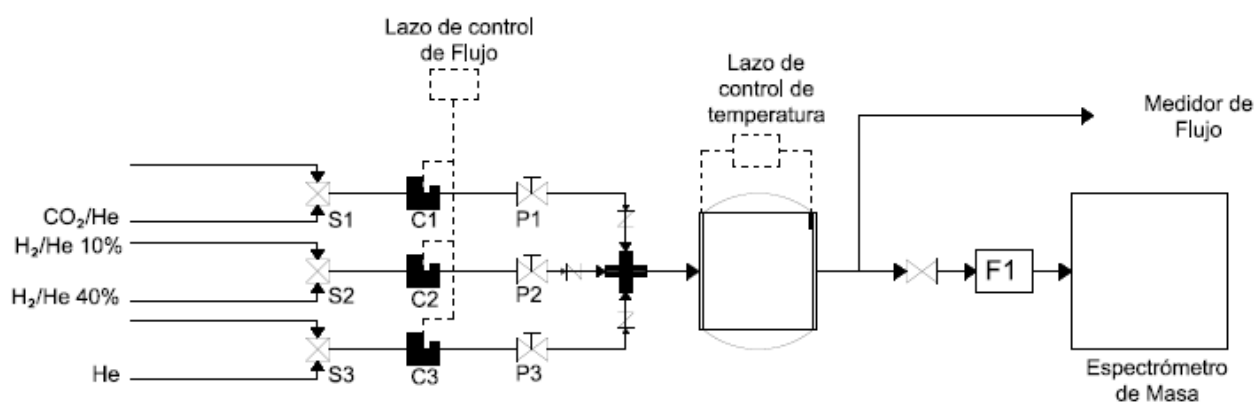
Este sistema posee tres flujómetros máxicos marca Brooks para regular los flujos de CO₂, H₂ y He que ingresan al sistema, tanto en el pre-tratamiento de los catalizadores, como durante la reacción. Antes de ingresar a la válvula de control, los gases pasan previamente por tres válvulas selectoras, las cuales permiten seleccionar el gas que ingresa a cada línea, esta válvula será

utilizada para el caso de hidrógeno, para el cual se tiene una alimentación a través de dos cilindros diferentes, al 10% y al 40% de hidrógeno en helio.

c) Sistema de análisis de reactivos y productos

El análisis de los reactivos y productos será realizado a través de dos equipos de manera simultánea, un cromatógrafo Perkin-Elmer modelo Clarus 500 y un espectrómetro de masa OmniStar ThermoStar Modelo GSD320, el cual mide de forma continua durante todo el proceso de reacción. Los equipos anteriores permiten el análisis de CO₂, H₂, CH₄, H₂O y CO, determinándose así la velocidad de reacción. En los Anexos C y D se puede ver el detalle del uso de ambos equipos de medición.

En la Figura 3-6 se presenta un esquema con la disposición de las diferentes partes que componen el sistema de reacción.



Simbología	
	Válvula Selectora
	Flujómetro másico
	Válvula de compuerta
	Check Valve
	Válvula de aguja
	Reactor
	Filtro

Figura 3-6 Unidad de reacción para la metanación de CO₂.

3.4.2 Metanación de Dióxido de Carbono

La actividad catalítica en reacción de metanación de CO₂ se determinó utilizando el reactor antes descrito, donde se cargaron entre 0,01 y 0,02 g de catalizador fresco, de ahora en adelante denominado como *masa de catalizador*.

De acuerdo a lo presentado en el capítulo de objetivos, esta investigación persigue estudiar el desempeño de la reacción bajo diversas condiciones operacionales para asegurar de esta forma control cinético. Con este fin se estudiarán los efectos de la transferencia de masa utilizando dos diluciones, descritas a continuación.

a) Dilución intra-partícula

Se define como la proporción entre masa de inerte y masa de catalizador que componen el pellet catalítico. Esta dilución se representa por la siguiente fracción:

$$\lambda = \frac{\textit{masa inerte}}{\textit{masa catalizador}} \quad (13)$$

El inerte utilizado para diluir el pellet catalítico corresponde a sílice (SiO₂) AEROSIL 200, Degussa.

El pellet final es tamizado y presenta un tamaño de 200-500 μm .

Esta dilución persigue minimizar los problemas difusionales internos y mejorar la transferencia de calor dentro del pellet catalítico.

b) Dilución extra-partícula

Se define como la proporción másica entre inerte y catalizador que compone el lecho catalítico. Es representada por la siguiente proporción másica:

$$\chi = \frac{\textit{masa inerte granulado}}{\textit{masa catalizador}} \quad (14)$$

El inerte utilizado para disolver el lecho catalítico corresponde a sílice granulada Sigma Aldrich tamizada al mismo tamaño del pellet catalítico.

El objetivo de esta dilución es mejorar la transferencia de calor en el interior del lecho catalítico, minimizando el perfil de temperatura dentro de éste.

Las características de las sílices utilizadas para las diluciones anteriormente mencionadas se detallan en la Tabla 3-4:

Tabla 3-4 Sílices utilizadas para las diluciones de lecho y pellet.

Dilución	Inerte	Presentación	Tamaño de partícula	Densidad [g/cm ³]	Marca	Número
Pellet	Dióxido de Silicio	Copos	12 nm	0,05	AEROSIL 200, Degussa	-
Lecho	Dióxido de Silicio	Gránulos	40-200 mesh	2,6	Sigma Aldrich	#84880

Ya que la masa a cargar de catalizador es siempre la misma, un aumento en la dilución ya sea de pellet o de lecho tendrá asociado un aumento en la altura del lecho catalítico. Lo anterior se puede ver reflejado en la Figura 3-7, en la cual se observa el cambio de altura del lecho para distintas diluciones extra-partícula.

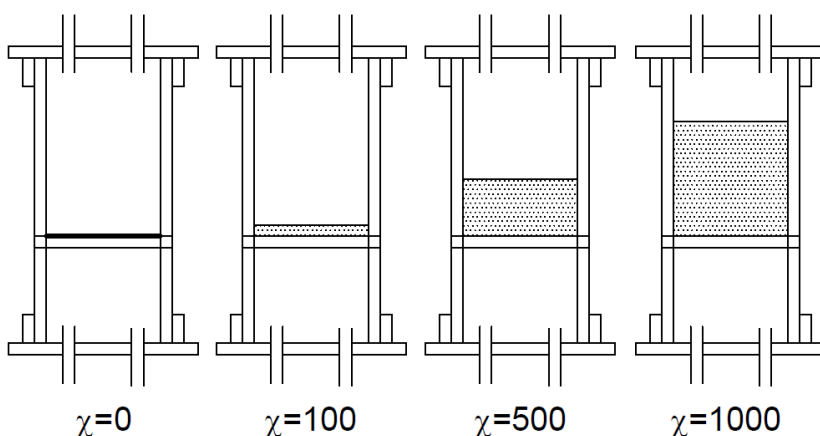


Figura 3-7 Aumento en la altura del lecho catalítico debido a la dilución extra-partícula.

A modo de aproximación inicial para determinar las diluciones a utilizar, se consideró como referencia el trabajo de García-Diéguez et al. [33], quienes realizaron ensayos experimentales para determinar los parámetros óptimos de dilución intrapartícula e interpartícula para la reacción de oxidación de etano, dando como producto dióxido de carbono y agua. El catalizador utilizado fue Pt/Al₂O₃ 0.2% p/p, diluido en sílice inerte SiO₂, para formar mezclas entre SiO₂/catalizador con una proporción en masa intrapartícula λ de 100-300 y pelletizados a un tamaño de 100-250 μm . Estos pellets fueron luego diluidos con gránulos de cuarzo del mismo tamaño (100-250 μm), con proporciones en masa de cuarzo/catalizador χ de 1400-11.700.

Los resultados obtenidos por García Diéguez [33] son presentados en el gráfico y tabla a continuación.

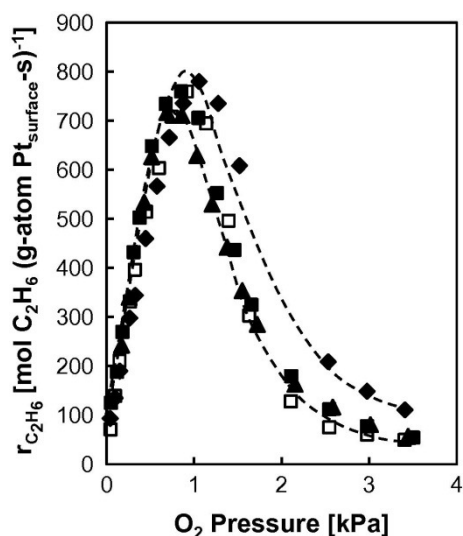


Figura 3-8 Efectos de la dilución intrapartícula e interpartícula en la velocidad de reacción del etano ($r_{C_2H_6}$) en un catalizador Pt/Al₂O₃ 0,2% p/p. (773 K; tazas de dilución intrapartícula SiO₂/catalizador (λ) de 200(◆), 300(■, □) y 1000(▲); tasa de dilución interpartícula cuarzo/catalizador (χ) de 7000 (◆, ■, ▲) y 11,700 (□); 6.0×10^7 cm³ (STP)g⁻¹h⁻¹; 1 kPa C₂H₆) [33].

Tabla 3-5 Efectos de la dilución intrapartícula e interpartícula en la velocidad de reacción del etano ($r_{C_2H_6}$) en un catalizador Pt/Al₂O₃ 0,2% p/p. (Diámetro de clúster de Pt de 8.5 nm; 100-250 μ m de diámetro de pellets de catalizador y diámetro de reactor de 8.1 mm) a 773 K [33].

Proporción de dilución intrapartícula (λ)	Proporción de dilución interpartícula (χ)	Velocidad de reacción ^a (mol C ₂ H ₆ (g-atom Pt _{superficial} ·s) ⁻¹)	Tasa de liberación de calor ($\cdot 10^3$ W cm ⁻³)
200	7000	110	30
300	1400	109	57
300	7000	49	8
300	11.700	54	7
500	7000	44	9
500	11.700	48	7
700	11.700	50	7

^a 6.0×10^7 cm³ (STP)g⁻¹h⁻¹; 1 kPa C₂H₆; 3,5 kPa O₂.

A partir de los resultados anteriores, García Diéguez concluye que es suficiente con una dilución intrapartícula $\lambda = 300$ y con una dilución interpartícula $\chi = 7000$ para asegurar que la reacción es llevada a cabo bajo control cinético.

Considerando los resultados del estudio anterior, se realizó una extrapolación de las diluciones encontradas y se utilizaron como aproximación para las diluciones a utilizar en la reacción de metanación. Esta extrapolación fue realizada considerando los factores asociados a la transferencia de calor de ambas reacciones, donde siendo ambas reacciones exotérmicas se hizo esta aproximación a partir de sus entalpías de reacción.

La aproximación anterior consiste en una proporción simple entre las entalpías de la reacción de producción de etano con la entalpía de la reacción de metanación de CO₂. A continuación se presentan los resultados de estas aproximaciones.

Entalpías de la reacción de producción de etano y metanación de CO₂:

1) Producción de C₂H₆ [33]:

$$\Delta H_{298 K} = -1428,5 \left[\frac{kJ}{mol C_2H_6} \right]$$

2) Metanación de CO₂:

$$\Delta H_{298 K} = -252,9 \left[\frac{kJ}{mol CO_2} \right]$$

A partir de la proporción realizada entre las entalpías antes expuestas, se puede determinar cuál debiese ser la dilución óptima esperada de acuerdo a los óptimos encontrados por García-Diéguez [33], lo que se presenta en la Tabla 3-6.

Tabla 3-6 Diluciones óptimas esperadas, de acuerdo a las encontradas por García-Diéguez [33].

	C ₂ H ₆	CO ₂
λ	300	53
χ	7000	1239

Bajo el mismo supuesto, se realizó la estimación de cuales debieran ser las diluciones utilizadas para la realización de las pruebas experimentales, de acuerdo a las utilizadas por García-Diéguez [33]. Esto se presenta en las Tablas 3-7 y 3-8:

Tabla 3-7 Diluciones de pellet λ propuestas de acuerdo a las utilizadas por García-Diéguez [33].

	C ₂ H ₆	CO ₂
	100	17
	400	70
	700	123

Tabla 3-8 Diluciones de lecho χ propuestas de acuerdo a las utilizadas por García-Diéguez [33].

	C ₂ H ₆	CO ₂
	1400	247
	7000	1239
	12000	2124

A partir de los resultados obtenidos por la aproximación, se decide utilizar las siguientes diluciones para las pruebas experimentales:

- 1) Diluciones de pellet a abarcar: $\lambda = 0, 20, 50, 100, 150$
- 2) Diluciones de lecho a abarcar: $\chi = 100, 500, 900, 1200$

Lo que conlleva a la siguiente matriz de experimentos:

Tabla 3-9 Matriz de diluciones a abarcar para la reacción de metanación de CO₂.

		Diluciones de pellet (λ)				
		$\lambda_1=0$	$\lambda_2=20$	$\lambda_3=50$	$\lambda_4=100$	$\lambda_5=150$
Diluciones de lecho (χ)	$\chi_1=0$	λ_1, χ_1	λ_2, χ_1	λ_3, χ_1	λ_4, χ_1	λ_5, χ_1
	$\chi_2=100$	λ_1, χ_2	λ_2, χ_2	λ_3, χ_2	λ_4, χ_2	λ_5, χ_2
	$\chi_3=500$	λ_1, χ_3	λ_2, χ_3	λ_3, χ_3	λ_4, χ_3	λ_5, χ_3
	$\chi_4=900$	λ_1, χ_4	λ_2, χ_4	λ_3, χ_4	λ_4, χ_4	λ_5, χ_4
	$\chi_5=1200$	λ_1, χ_5	λ_2, χ_5	λ_3, χ_5	λ_4, χ_5	λ_5, χ_5

La matriz de experimentos escogida anteriormente tiene por objetivo comprobar aquellas diluciones, que de acuerdo a la aproximación realizada con respecto al trabajo de García Diéguez [33], estarían en el rango óptimo de eliminación de los problemas difusionales. Sin embargo, debido a las dimensiones del reactor y horno calefactor utilizados en esta tesis no se puede probar diluciones de lecho superiores a $\chi = 1200$.

Las combinaciones que se encuentran destacadas, corresponden a aquellas por las que se comenzó la experimentación, para de esta forma estudiar el efecto de la dilución de pellet de lecho por separado.

A partir de las diluciones presentadas anteriormente se procede a hacer el cálculo de la masa necesaria a cargar de sílice y que altura tendrá asociada dicho lecho catalítico.

Luego de cargado el lecho, se procede a realizar la reducción de los catalizadores antes descrita, y luego de finalizada se enfría el reactor a la temperatura de reacción de 300°C bajo un flujo de He ultra puro. De forma paralela se comienza la toma de datos con el espectrómetro de masa desde el momento en que se comienza a pasar el flujo de He.

El flujo de reactantes que ingresa al sistema, es controlado de manera electrónica con la unidad de control de flujos antes descrita. Se cuenta con cuatro cilindros distintos de reactantes los cuales se describen en la Tabla 3-10, a continuación:

Tabla 3-10 Mezclas de gases utilizadas como reactantes.

Mezcla	Dilución de la mezcla	Marca
H ₂ /He	10%	Linde Gas
H ₂ /He	40%	Indura
He (U.H.P.)	100%	Linde Gas
CO ₂ /He	10%	Linde Gas

Una vez preparado el reactor, se procede a fijar los flujos de reactantes, los cuales son alimentados de acuerdo a los flujos presentados en la Tabla 3-11.

Tabla 3-11 Flujos de reactantes alimentados para la reacción de metanación de CO₂.

Razón H ₂ /CO ₂	F CO ₂ /He [ml/min] (10%)	F H ₂ /He [ml/min] (10%)	F He [ml/min]
1	20	20	60
2	20	40	40
3	20	60	20
4	20	80	0

	F CO ₂ /He [ml/min] (10%)	F H ₂ /He [ml/min] (40%)	F He [ml/min]
5	20	25	55
6	20	30	50
7	20	35	45
8	20	40	40

Los flujos presentados en la anterior son utilizados con el objeto de determinar cómo afecta el flujo de hidrógeno a la velocidad de reacción, para un flujo total constante de 100[ml/min]. De esta forma se puede apreciar el efecto de la reducción o aumento de un reactante en la conversión y en la velocidad de reacción.

Una vez fijado el primer flujo de reactantes, es decir, para una alimentación en proporción 1:1 de H₂ y CO₂, se espera un tiempo de 15 minutos considerado para que la válvula y la reacción lleguen a un estado estacionario, luego de transcurrido este tiempo se toma la primera inyección y se analiza la muestra en el cromatógrafo. Se repite una segunda inyección para 10 minutos después de alcanzado el estado estacionario. En el caso del espectrómetro de masa, se considera el promedio de los datos obtenidos para los 10 minutos en que la reacción se encuentra en estado estacionario. Una finalizada la toma de datos, se cambia el flujo de H₂ y He, y se repite el procedimiento. En el Anexo B, se puede ver el procedimiento detallado realizado para la reacción de metanación de CO₂ con mayor detalle.

El GHSV (*gas hourly space velocity*, o *velocidad espacial horaria*), utilizado para la realización de las reacciones es presentado en la Tabla 3-12. Este fue calculado de acuerdo a la ecuación (15) [34, 35].

$$GHSV \left[\frac{m^3(STP)/h}{m^3} \right] = \frac{\text{Flujo volumétrico alimentado } [m^3/h]}{\text{Volumen de catalizador } [m^3]} \quad (15)$$

Tabla 3-12 Velocidad espacial horaria utilizada para cada catalizador al cargar 0,01[gr cat].

Catalizador	GHSV
15% p/p Ni/Al ₂ O ₃	2,8·10 ⁶
6,6% p/p Ni/ZrO ₂	3,5·10 ⁶
1% p/p Rh/Al ₂ O ₃	2,4·10 ⁶
0,4% p/p Rh/ZrO ₂	3,4·10 ⁶

3.4.3 Análisis diferencial

Para el cálculo de las velocidades de reacción obtenidas en los experimentos, se utilizó la aproximación de reactor diferencial. Se puede considerar un reactor como diferencial cuando la velocidad es constante en todos los puntos de este. Como la velocidad depende de la concentración, se cumple la condición anterior cuando las conversiones son pequeñas o los reactores son pequeños y poco profundos [6]. Para efectos de las pruebas experimentales, estas fueron todas realizadas a conversiones bajas (menores al 15%), por lo que dicha aproximación es correcta.

Para cada experiencia en un reactor diferencial, la ecuación de diseño de flujo en pistón (Ecuación (8)) se convierte en [6]:

$$\frac{W_c}{F_{A_0}} = \frac{X_A}{-r_{mA}} \quad (16)$$

A partir de la cual se encuentra que la velocidad de reacción para cada experiencia es:

$$-r_{mA} = \frac{F_{A_0} X_A}{W_c} \quad (17)$$

Por consiguiente, cada experiencia da directamente un valor de la velocidad para la concentración media en el reactor, y una serie de experiencias dan un conjunto de datos velocidad-concentración que puede utilizarse para determinar una ecuación de velocidad [6].

4 RESULTADOS

Los resultados de caracterización y actividades obtenidos para los distintos catalizadores preparados son presentados en este capítulo. En la sección 4.1 se muestran los resultados obtenidos de las caracterizaciones, así como las discusiones específicas que surgieron del análisis de estos resultados. En la sección 4.2 se muestran los resultados de las pruebas preliminares que fueron realizadas antes de evaluar la actividad de los catalizadores. Finalmente en la sección 4.3 se muestran los resultados de los catalizadores de Ni soportado en Zirconia y en Alúmina, Ni/ZrO₂ y Ni/Al₂O₃, respectivamente y de Rh soportado en Zirconia y en Alúmina, Rh/ZrO₂ y Rh/Al₂O₃, respectivamente.

4.1 Caracterización de los catalizadores

4.1.1 Área superficial del catalizador

En la Tabla 4-1 se muestran los resultados del área superficial BET de todos los soportes utilizados y catalizadores preparados, junto con sus respectivos volúmenes y diámetros de poro. Esta caracterización fue realizada de manera previa a los experimentos de actividad catalítica.

Tabla 4-1 Área superficial, volumen de poro y diámetro de poro medidos a través del método de adsorción de N₂ BET.

Catalizador	Área BET [m ² /g]	Volumen Poro [cm ³ /g]	Diámetro Poro [Å]
Al ₂ O ₃	211,0	-	-
15% p/p Ni/Al ₂ O ₃	99,7	0,175	48,2
1% p/p Rh/Al ₂ O ₃	153,3	0,262	47,3
ZrO ₂	61,7	0,188	90,8
6,6% p/p Ni/ZrO ₂	44,3	0,155	105,5
0,4% p/p Rh/ZrO ₂	52,3	0,189	108,0

A partir de la tabla anterior, se observa que el área superficial y volumen de poro disminuyen en mayor medida para los catalizadores de níquel que para los de rodio, esto se debe a la mayor carga metálica que estos presentan, ya que el metal se deposita en el interior de los poros del soporte disminuyendo así volumen de poro.

Asimismo, se aprecia que el diámetro de poro no varía significativamente entre los catalizadores de un mismo soporte, presentando de esta manera los catalizadores en alúmina un diámetro de poro similar entre ellos, de igual forma que los soportados en zirconia.

En el caso de la alúmina se observa una leve disminución en el área del catalizador respecto al área del soporte para el catalizador de rodio, pero se observa una disminución a menos de la mitad de su área original para el caso del catalizador de níquel soportado en Al₂O₃. De los dos soportes utilizados en este trabajo, la ZrO₂ es la que posee la menor área, pero es la que presenta un mayor diámetro de poro.

4.1.2 Dispersión

En los Gráfico 1 y Gráfico 2 se pueden ver las isothermas de adsorción a temperatura ambiente para los catalizadores de Ni/Al₂O₃ y Ni/ZrO₂.

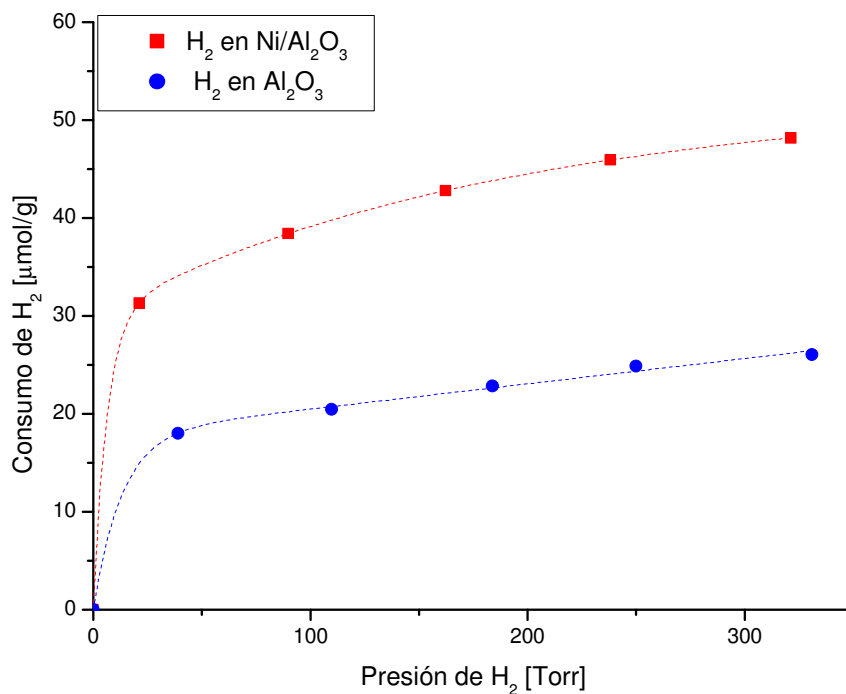


Gráfico 1 Isothermas de adsorción para el catalizador 15% Ni/Al₂O₃.

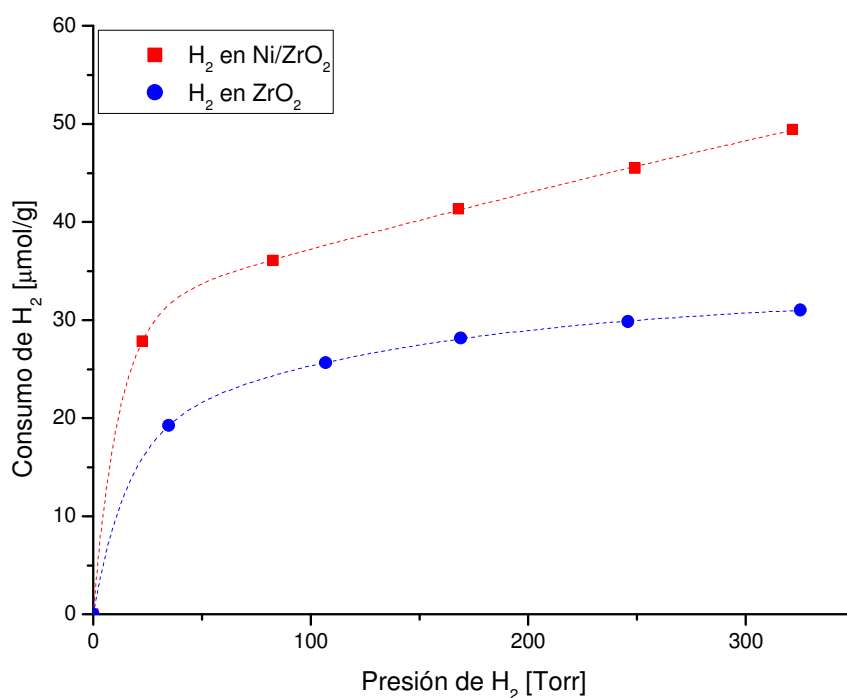


Gráfico 2 Isothermas de adsorción para el catalizador 6,6% Ni/ZrO₂.

Las dispersiones de níquel calculadas a partir de la capacidad de adsorción son presentadas en la Tabla 4-2. A partir de esta tabla se puede observar que la dispersión de Ni es superior en el catalizador 6,6% p/p Ni/ZrO₂ con un 3,28% sobre el catalizador de 15% p/p Ni/Al₂O₃ con un 1,73%, este último catalizador presenta un tamaño de cristales superior (56,09[nm]) al del catalizador de Ni/ZrO₂ (29,65 [nm]).

Tabla 4-2 Tamaño de cristal (d) y dispersión de Ni (D) estimados a partir del consumo de hidrógeno en la monocapa.

Catalizador	H ₂ quimi. [cm ³ g ⁻¹]	D[%] [30]	d [nm] [31]
15% p/p Ni/Al ₂ O ₃	0,50	1,73	56,09
6,6% p/p Ni/ZrO ₂	0,41	3,28	29,65

4.1.3 Difracción de Rayos X

A continuación se presentan los diferentes difractogramas obtenidos para cada catalizador con las señales de metal, Al₂O₃ y ZrO₂ identificadas.

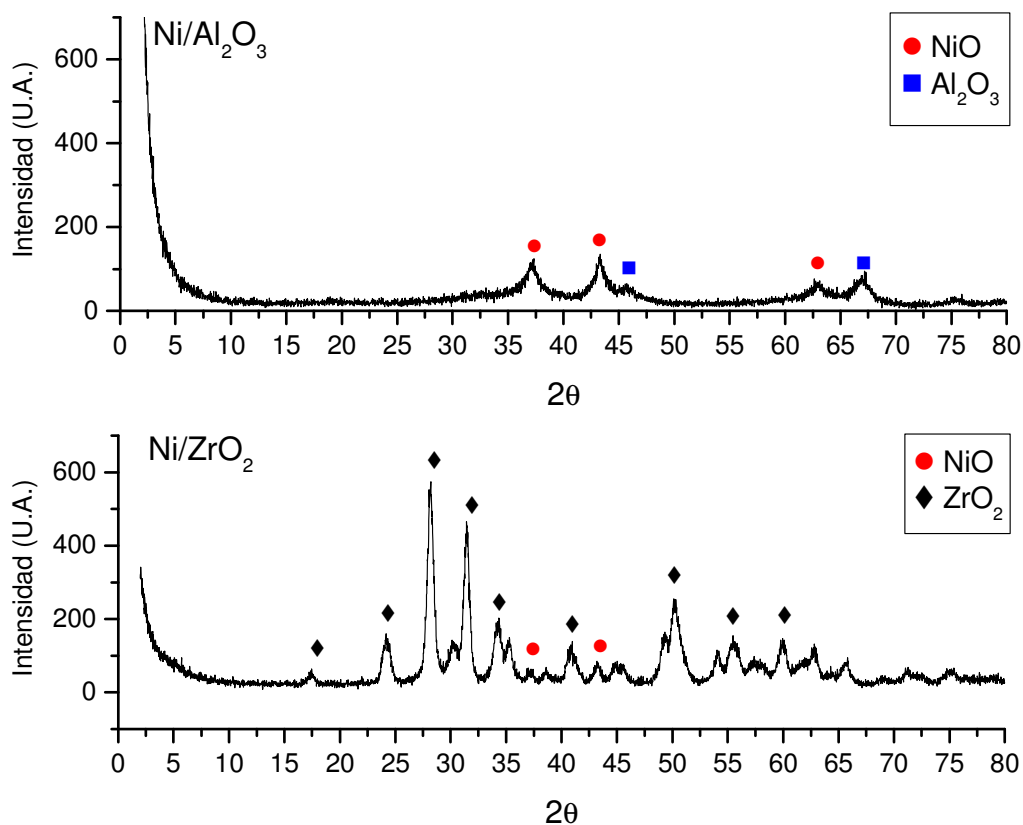


Gráfico 3 Perfiles de difracción de rayos X de los catalizadores Ni/Al₂O₃ y Ni/ZrO₂.

En el Gráfico 3 se muestran los resultados de XRD para los catalizadores de níquel soportados. Los difractogramas fueron obtenidos entre valores del ángulo 2θ 2° y 80°. Los peaks de mayor

intensidad correspondientes a la especie NiO en 2θ 37° y 43° . En cambio el peak de NiO ubicado en 63° solo es visible para el catalizador $15\%Ni/Al_2O_3$, posiblemente debido a su mayor carga másica de metal.

Dado que esta técnica permite ver cristales de diámetro mayor a 4 nm [4], no es posible descartar la presencia de $NiAl_2O_4$ en estos catalizadores [23].

La zirconia utilizada como soporte muestra una estructura mayoritariamente monoclinica con peaks a 2θ 17° , 24° , 28° , 31° , 34° , 41° , 50° , 55° y 60° .

La alúmina utilizada ($\gamma-Al_2O_3$) muestra peaks de difracción a 2θ 46° y 67° .

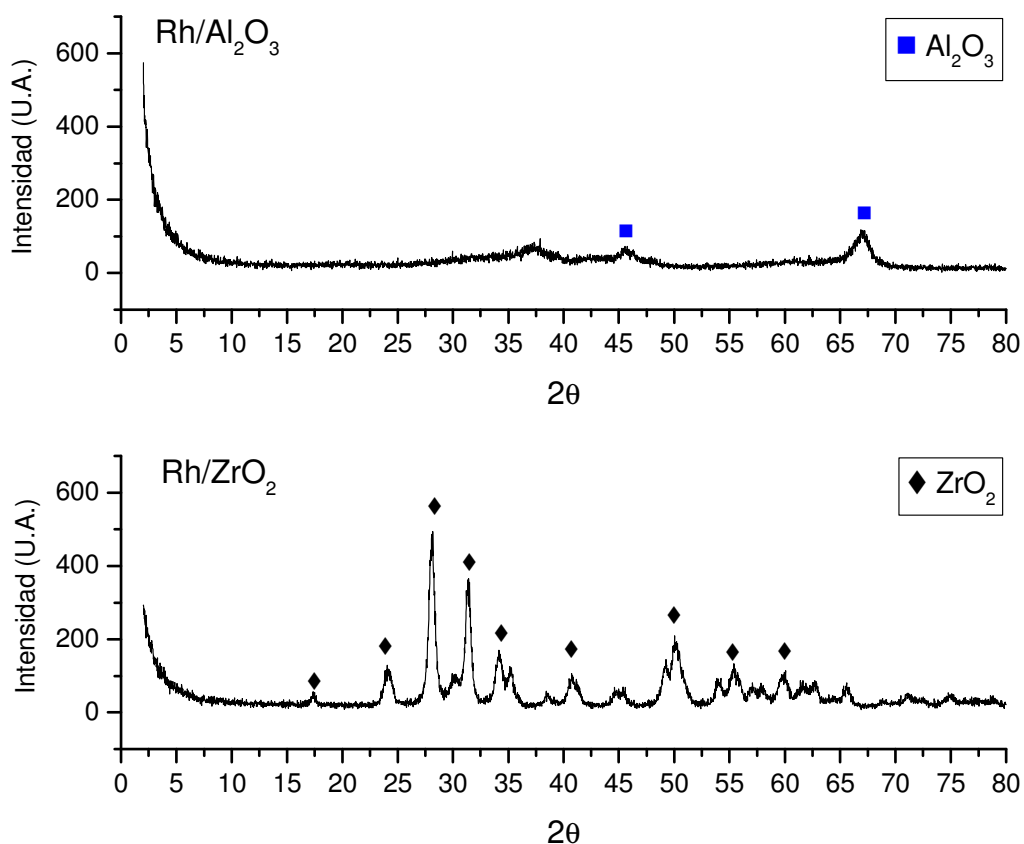


Gráfico 4 Perfiles de difracción de rayos X de los catalizadores Rh/Al₂O₃ y Rh/ZrO₂.

En el Gráfico 4 se muestran los resultados de difracción para los catalizadores de rodio soportados. Al igual que para los catalizadores de níquel, los difractogramas fueron obtenidos entre valores del ángulo 2θ 2° y 80° .

En las dos muestras anteriores no se observan peaks de Rh cristalino y solo se puede identificar la presencia de soporte, esto dado que la concentración de Rh es menor que el límite de detección del XRD [36].

La zirconia utilizada como soporte muestra una estructura mayoritariamente monoclinica con peaks a 2θ 17° , 24° , 28° , 31° , 34° , 41° , 50° , 55° y 60° .

La alúmina utilizada ($\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$) muestra peaks de difracción a 2θ 46° y 67° .

A partir de los difractogramas anteriores se puede concluir que la zirconia utilizada presenta la misma estructura cristalina para ambos catalizadores soportados en ella.

A partir de los resultados presentados en esta sección se puede concluir que los catalizadores de níquel, cuya carga másica es mayor, presentan cantidades de níquel detectables mediante el método de difracción utilizado.

Con respecto a los catalizadores de rodio, se puede concluir que no se tiene una cantidad soportada suficiente para ser detectada mediante el método de difracción utilizado en esta memoria.

4.1.4 Reducción por Temperatura Programada TPR

Los perfiles de reducción TPR de los catalizadores 15%p/p Ni/ Al_2O_3 y 6,6%p/p Ni/ ZrO_2 se muestran en el Gráfico 5. Estos perfiles se obtuvieron utilizando 270 mg y 200 mg de muestra, respectivamente, que fue calentada entre 25°C y 700°C a una rampa de $5^\circ\text{C}/\text{min}$, bajo un flujo de 30 ml/min de una mezcla 5% H_2/Ar .

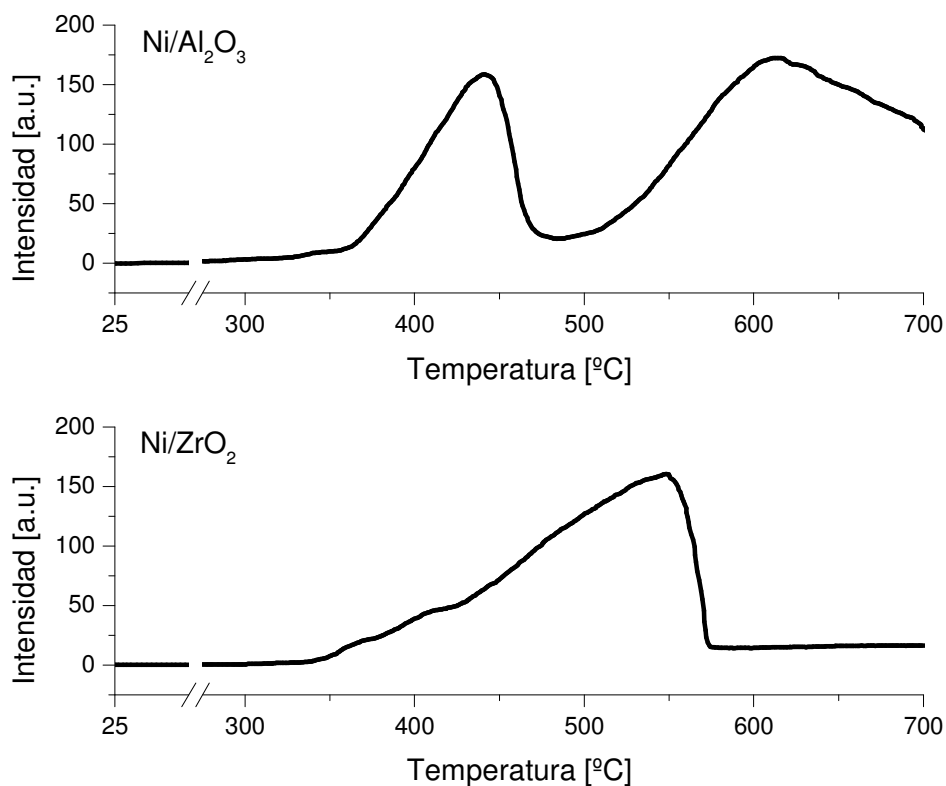


Gráfico 5 Perfiles de reducción por temperatura programada de catalizadores 15% p/p Ni/ Al_2O_3 y 6,6% p/p Ni/ ZrO_2 .

Considerando que la muestra utilizada en el análisis es una muestra calcinada, el TPR muestra la facilidad del NiO de ser reducido, lo cual se ve significativamente afectado por su interacción con el soporte. De esta forma es posible distinguir diferentes especies de Ni vía TPR.

Para el catalizador 15%p/p Ni/Al₂O₃ se pueden distinguir dos peaks localizados alrededor de 440 y 610°C atribuidos a la reducción de distintas especies de níquel. De acuerdo a lo reportado en la literatura [38, 39] las distintas especies de Ni reducido dependen de su grado de interacción con la alúmina. De esta forma, el primer peak puede ser asignado a las especies de Ni que interactúan débilmente con alúmina, o incluso pueden estar asociados a la reducción de trazas de grupos NiO en el bulk [40, 41], mientras que el segundo peak puede ser asignado a las especies de Ni que interactúan fuertemente con el soporte.

En el catalizador 6,6%p/p Ni/ZrO₂ sólo se aprecia un peak de reducción cercano a los 550°C, y localizado a una mayor temperatura que el primer peak de Ni/Al₂O₃. La posición y unicidad de este peak se explica debido a la mejor dispersión y por ende a la mayor interacción existente entre el Ni y la zirconia [42].

En el Gráfico 6 se presentan los perfiles de TPR obtenidos para los catalizadores 1%p/p Rh/Al₂O₃ y 0,4%p/p Rh/ZrO₂. Estos perfiles fueron obtenidos utilizando 100 mg y 180 mg de muestra, respectivamente, que fue calentada entre 25 °C y 700 °C a una rampa de 5°C/min, bajo un flujo de 30 ml/min de una mezcla 5%H₂/Ar.

Para el catalizador de Rh/Al₂O₃ se observa un peak de pequeña intensidad cercano a los 80 °C, y ubicado a una menor temperatura que el peak observable para el catalizador de Rh/ZrO₂, localizado alrededor de los 120 °C. Lo anterior, refleja que la ZrO₂ nuevamente produjo un aumento en la temperatura de reducción del NiO, explicado por la mayor interacción existente entre el Ni y la ZrO₂.

Finalmente, para el catalizador de Rh/ZrO₂ se confirma que la temperatura de reducción del Rh es menor a los 150 °C [43, 44].

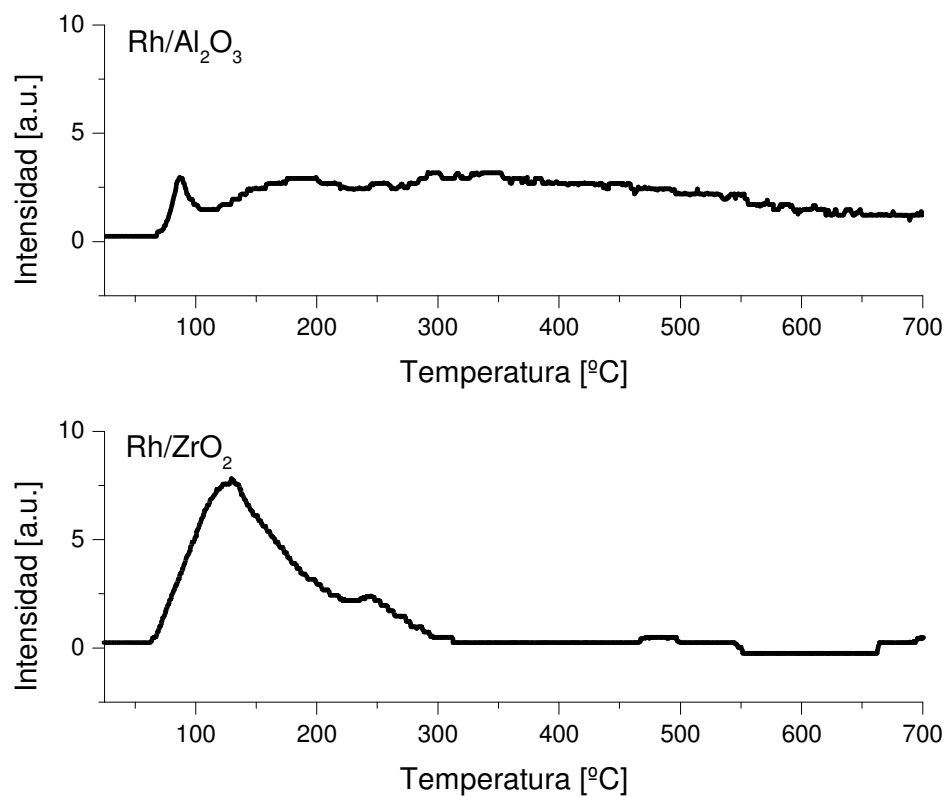


Gráfico 6 Perfiles de reducción por temperatura programada de catalizadores 1% p/p Rh/Al₂O₃ y 0,4% p/p Rh/ZrO₂.

4.2 Pruebas preliminares

En esta sección se presentan los resultados de las pruebas preliminares que se realizaron antes de las pruebas de actividad catalítica. Estas pruebas fueron realizadas sobre el catalizador de Ni/Al₂O₃ al 15% en peso.

4.2.1 Efecto de la presión de pelletización

Con el objeto de optimizar la formación del pellet catalítico, se realizaron pruebas experimentales con tres presiones diferentes de prensado para un pellet con dilución interior $\lambda = 20$. Los resultados se muestran en el Gráfico 7.

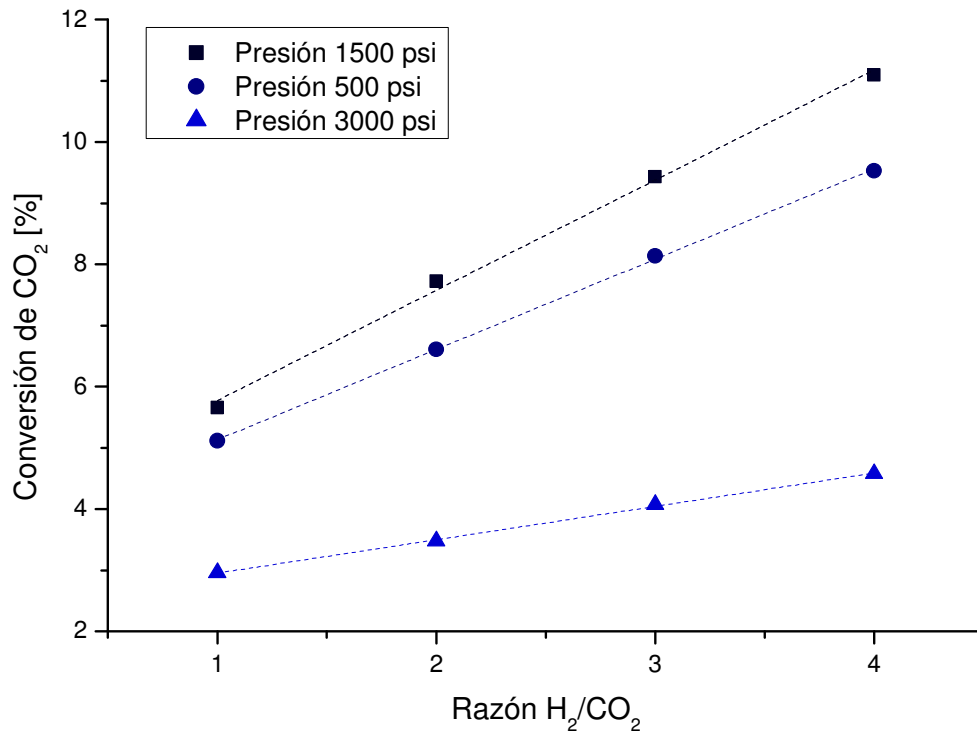


Gráfico 7 Efecto de la presión empleada en la pelletización de la partícula catalítica.

A partir del gráfico anterior se observa que para una presión aplicada de 1500[psi] el pellet formado produce una mayor conversión de CO₂. Lo anterior se puede deber a dos factores, el colapso de los poros de la partícula catalítica para presiones superiores, y la poca firmeza estructural del pellet para la presión de 500[psi].

Se ha reportado en la literatura [37] que el tamaño promedio de poro depende fuertemente de la presión de pelletizado. A medida que la presión de pelletizado aumenta, el tamaño de poro disminuye, lo que puede afectar la actividad catalítica.

Al respecto, se observó que para un pellet preparado a 3000[psi] la tableta preparada presenta una consistencia de cristal, lo cual tuvo como consecuencia el bloqueo de los poros al interior del pellet catalítico, hecho que dificulta en gran medida la difusión de los reactantes hacia su interior. Este efecto se observa al comparar la curva de conversión obtenida con 3000[psi] y las dos menores, 1500[psi] y 500[psi], donde ambas presentaron estructuras compactas, pero no al grado de ser consideradas cristalinas y que presentan una mayor conversión.

Por otro lado, para el pellet catalítico preparado a una presión de 500[psi] se observa una disminución de la conversión obtenida con respecto al pellet de 1500[psi]. La causa de esta disminución se debe a la aglomeración observada de todo el catalizador al fondo del reactor. Esta aglomeración afecta negativamente tanto la transferencia de masa como de calor entre la fase gas y la superficie catalítica. Además, el pellet resultante para una presión de 500[psi] posee poca resistencia a la fricción, lo que se pudo constatar en la práctica. Por las razones anteriores se decide utilizar una presión de 1500[psi] como presión de pelletización.

4.2.2 Reacciones laterales

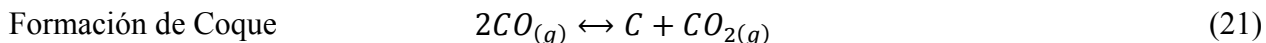
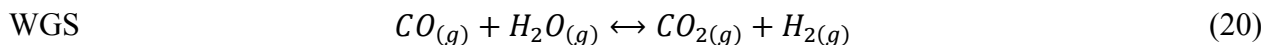
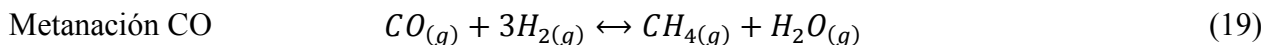
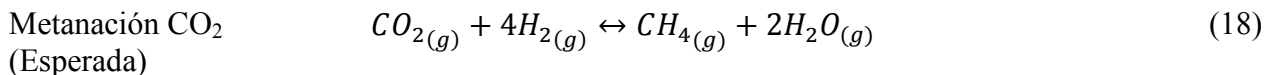
Debido a la presencia de contaminantes dentro de las mezclas de gases utilizadas, se debió hacer un estudio acerca de las posibles reacciones laterales que pudieran tener lugar dentro del reactor en conjunto con la metanación de CO₂. En la Tabla 4-3 se presenta la composición real de los cilindros utilizados medida con el espectrómetro de masa.

Tabla 4-3 Composición de las mezclas de gases utilizadas para la reacción de metanación.

CO ₂ /He 10%		H ₂ /He 40%		H ₂ /He 10%	
Componente	Fracción molar [%]	Componente	Fracción molar [%]	Componente	Fracción molar [%]
CO ₂	9,81	CO ₂	0,00	CO ₂	65ppm
O ₂	0,00	O ₂	0,04	O ₂	0,00
He	88,57	He	59,26	He	90,37
H ₂ O	0,00	H₂O	0,32	H ₂ O	0,00
CO	0,89	CO	0,30	CO	453ppm
CH₄	0,72	CH ₄	0,00	CH ₄	0,00
H ₂	0,00	H ₂	40,07	H ₂	9,57

De acuerdo a lo presentado en la tabla anterior, se puede apreciar que desde las mezclas de gases se está alimentando CO, CH₄ y agua.

Se ha reportado en la literatura [38, 39] que cuando se está en presencia de H₂, CO, H₂O y CO₂, pueden ocurrir las siguientes reacciones junto a la metanación de CO₂:



A modo de prueba, y con el objeto de determinar si alguna de las reacciones anteriores ocurre en conjunto con la metanación de CO₂, se decidió realizar una prueba de actividad a 275°C para el catalizador 15%p/p Ni/Al₂O₃, alimentando al reactor una corriente de 100 ml/min a distintas razones de mezcla de H₂/He, donde el hidrógeno utilizado proviene del cilindro que contiene impurezas de CO y H₂O. Con este ensayo se busca determinar de manera experimental si el CO presente como impureza reacciones a través de alguno de los caminos químicos alternativos presentados con anterioridad. Los resultados se muestran en el Gráfico 8.

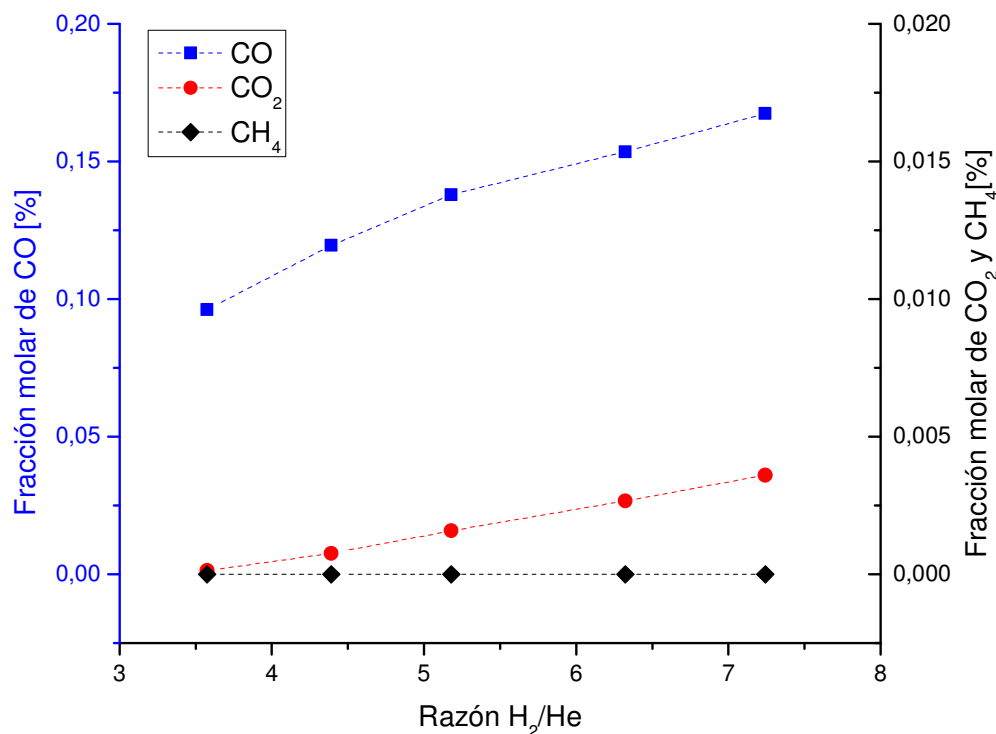


Gráfico 8 Concentración de CO, CO₂ y CH₄ en función de la razón H₂/He.

A partir del gráfico anterior, se puede inferir que podrían estar ocurriendo ya sea la reacción de WGS o la reacción de formación de Coque. En efecto, efecto ambas podrían estar ocurriendo de manera simultánea debido a que se aprecia un pequeño aumento en la concentración de CO₂. Asimismo, la reacción de metanación de CO no ocurre, ya que no se detectó formación de metano. Esto implica que, en las condiciones de reacción de este estudio, todo el CH₄ producido se puede adjudicar a la reacción de metanación de CO₂.

Los resultados del gráfico anterior, está de acuerdo con lo propuesto por Kramer et al. [40] quien afirma que los catalizadores basados en Ni, Ru y Rh presentan velocidades de reacción mayores para la metanación de CO₂ que para la de CO.

Los resultados anteriores demuestran que dentro de las reacciones de formación de coque, WGS y metanación de CO, la reacción de metanación de CO es la más lenta.

Una forma cuantitativa de medir que tan favorecidas termodinámicamente están las reacciones antes mencionadas, es mediante el cálculo de su constante de equilibrio a la temperatura de reacción. De esta forma se puede medir el efecto de la temperatura sobre estas reacciones y observar cuál de estas se verá favorecida por un aumento o disminución de temperatura.

A partir de ΔG_{298}° se puede calcular la constante de equilibrio a 298 [K] [41].

$$\Delta G_{298}^{\circ} = -RT \ln K_{eq} \quad (22)$$

Las entalpías, entropías y energías libres de Gibbs de las reacciones son presentadas en la Tabla 4-4.

Tabla 4-4 Entalpías y energías libres de Gibbs para las reacciones laterales.

Reacción	$\Delta H_{298} [kJmol^{-1}]$	$\Delta G_{298} [kJmol^{-1}]$	$\Delta S_{298} [Jmol^{-1}K^{-1}]$
Metanación CO ₂	-164,97	-113,59	-172,35
Metanación CO	-206,14	-142,23	-214,39
WGS	-41,17	-28,64	-42,04
Formación de Coque	-172,46	-120,08	-175,71

Haciendo uso de la ecuación de Van't Hoff [41], se puede calcular la constante de equilibrio a la temperatura de reacción ($275[^\circ C] = 548[K]$).

$$\ln\left(\frac{K_2}{K_1}\right) = -\frac{\Delta H}{R} \cdot \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1}\right) \quad (23)$$

Suponiendo un ΔH constante cuyo valor considerado corresponde al ΔH promedio entre 298[K] y 548[K].

En la

Tabla 4-5 se presentan las constantes de equilibrio calculadas para $548 \pm 5[K]$.

Tabla 4-5 Constantes de equilibrio para 543, 548 y 553[K].

Reacción	$K_{eq(543[K])}$	$K_{eq(548[K])}$	$K_{eq(553[K])}$
Metanación CO ₂	$2,6 \cdot 10^6$	$1,8 \cdot 10^6$	$1,3 \cdot 10^6$
Metanación CO	$1,7 \cdot 10^8$	$1,1 \cdot 10^8$	$7,5 \cdot 10^7$
WGS	67,08	61,83	57,06
Formación de Coque	$2,3 \cdot 10^7$	$1,6 \cdot 10^7$	$1,2 \cdot 10^7$

A partir de los valores obtenidos para las constantes de equilibrio, y considerando que los sistemas no se encuentran en equilibrio termodinámico, se concluye que las reacciones de metanación de CO₂ y CO y formación de Coque están favorecidas a ocurrir en sentido directo de producción de CH₄ y C, respectivamente. Lo anterior está de acuerdo a lo obtenido mediante el ensayo experimental antes mencionado, y reafirma la hipótesis que el CO₂ producido puede venir preferencialmente a partir de la formación de Coque, más que a través de la WGS reversa.

4.3 Actividad de los catalizadores

Para el cálculo de las velocidades de reacción, se realizó un análisis de manera de determinar qué tan cerca se encontraban las reacciones del equilibrio termodinámico. Los resultados de este análisis demuestran que todas las reacciones fueron llevadas a cabo lejos del equilibrio, por lo que las velocidades de reacción presentadas en este capítulo corresponden a las velocidades directas de reacción. El detalle de la metodología de cálculo y de la cercanía con el equilibrio se encuentran en el Anexo E: Aproximación al equilibrio termodinámico. El detalle de cómo se calculó la conversión para los distintos experimentos es presentado en el Anexo F: Cálculo de la conversión.

4.3.1 Efecto de la dilución de lecho

El efecto de la dilución de lecho fue estudiado en primera instancia para 0,01[gr] de catalizador 15%p/p de Ni/Al₂O₃ cuyos resultados se presentan a continuación.

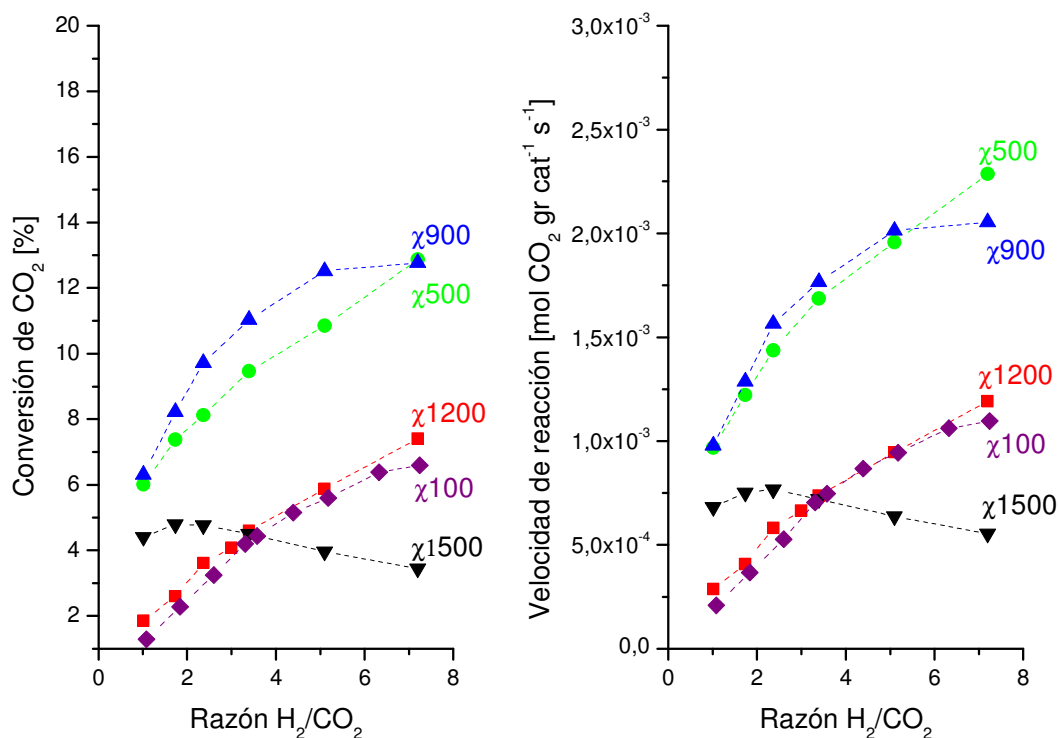


Gráfico 9 Efecto de la dilución de lecho sobre el catalizador Ni/Al₂O₃ a 275°C, 0,01[gr cat].

A partir del gráfico anterior se observa que para una dilución de lecho χ100 se obtiene una menor conversión a la obtenida para las diluciones χ500 y χ900, la cual va disminuyendo para diluciones mayores (χ1200 y χ1500). Lo anterior se puede ver de manera más clara en el Gráfico 10.

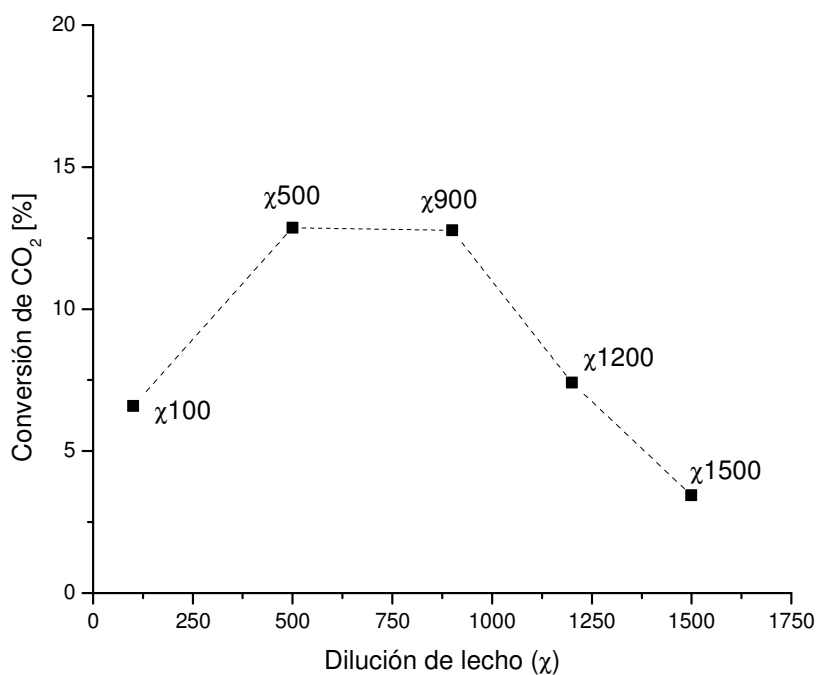


Gráfico 10 Conversión de CO₂ para la razón de H₂/C₂ igual a 8 para las diferentes diluciones de lecho, catalizador de Ni/Al₂O₃.

En el gráfico anterior se observa que la velocidad de reacción aumenta a medida que aumenta la dilución de lecho hasta llegar a $\chi 500$ y se mantiene constante hasta $\chi 900$. Este comportamiento se explica debido a que para mayores diluciones de lecho, el catalizador se encuentra más disperso dentro de él, lo que permite que el lecho catalítico mantenga una temperatura uniforme.

Se puede apreciar que la conversión obtenida para dilución de lecho $\chi 500$ y $\chi 900$ es prácticamente la misma, esto demuestra que para diluciones de lecho $\chi 500$ ya se han superado suficientemente los problemas de exposición del catalizador y de gradientes de temperatura dentro del lecho catalítico.

A partir del gráfico anterior se observa una disminución progresiva de la conversión a medida que aumenta la dilución de lecho por sobre $\chi 900$. Este fenómeno se puede deber al hecho que los gases ingresan al reactor a temperatura ambiente, y que estos solo aumentan su temperatura al ingresar a la zona del horno calefactor. Para diluciones sobre $\chi 900$ la altura del lecho catalítico será tal que estará muy cerca del límite del horno calefactor (altura mayor a 7,3 [cm]), por lo que existe la posibilidad que el flujo de reactantes entre en contacto con el lecho a temperaturas inferiores a la temperatura de reacción, viéndose esto reflejado en una caída de la conversión.

Una manera sencilla de ver si esto está ocurriendo es mediante la realización de una prueba de actividad catalítica para una dilución mayor, por ejemplo $\chi = 900$, y repetir esta prueba utilizando la mitad de la masa de catalizador. Con este fin se realizó una prueba utilizando 0,02[gr] y otra utilizando 0,01 [gr] de Ni/Al₂O₃, completando en ambos casos sus respectivas masas de inerte (18 [gr] y 9[gr] respectivamente) para alcanzar la misma dilución de lecho de manera proporcional. De esta manera se tiene seguridad que el lecho de la prueba con menor masa de inerte se encuentre contenido dentro del horno calefactor, dejando al menos cinco

centímetros libres para el calentamiento de los gases que ingresan. La comparación de ambas actividades se presenta a continuación.

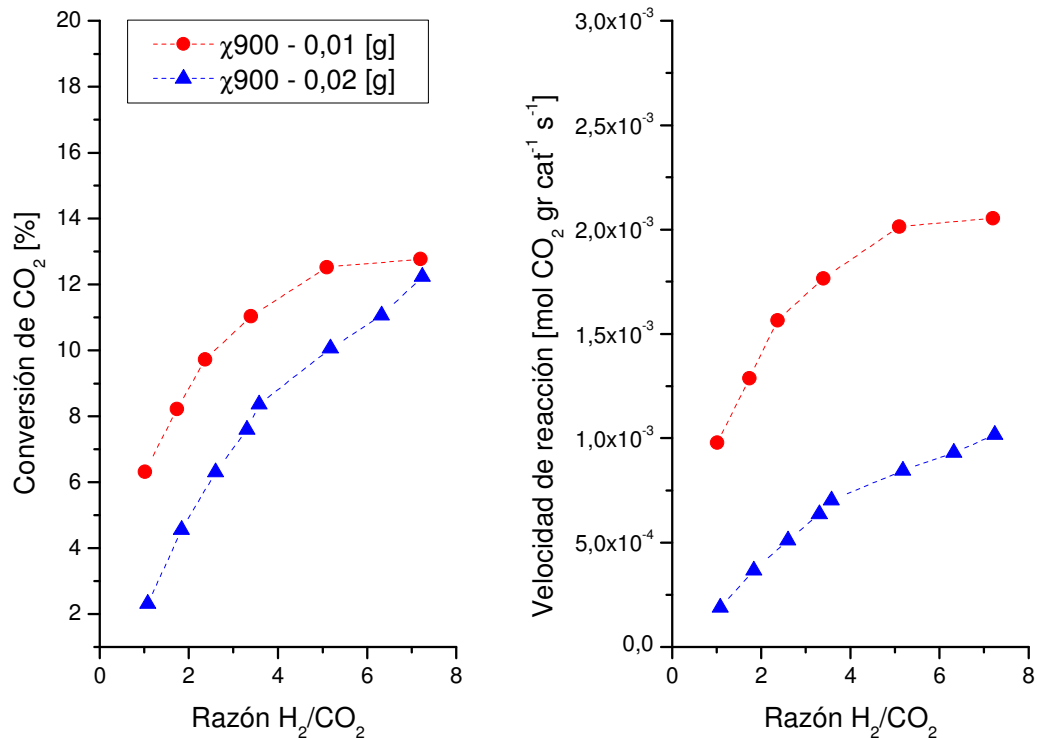


Gráfico 11 Comparación de la actividad del catalizador de 15%p/p Ni/Al₂O₃ para dilución de lecho χ 900 para 0,01 [g] y 0,02[g] de catalizador.

A partir del Gráfico 11 se puede apreciar de manera clara el efecto de la altura del lecho sobre la conversión. En este gráfico se observa que pese a que la masa de catalizador cargada sea menor, se obtiene una mayor conversión y una mayor velocidad de reacción para el lecho de menor altura. Este comportamiento se puede explicar de acuerdo a lo expuesto anteriormente, ya que para una altura de lecho superior a los 7[cm] los gases de entrada no alcanzan la temperatura deseada antes de entrar en contacto con el lecho catalítico, lo que genera una disminución importante en la conversión.

Los resultados anteriores indican que no se puede confirmar experimentalmente que diluciones superiores a χ 900 no tendrán mayores efectos sobre la distribución del calor. Sin embargo, se considera poco probable.

La masa de catalizador no puede ser nuevamente reducida, lo anterior debido a que para masas menores a 0,01[gr] de catalizador no se detecta conversión de CO₂ cuantificable por los métodos utilizados en esta memoria.

Los resultados de las reacciones realizadas para diferentes diluciones de lecho para el catalizador de Ni/ZrO₂ son presentados en el Gráfico 12.

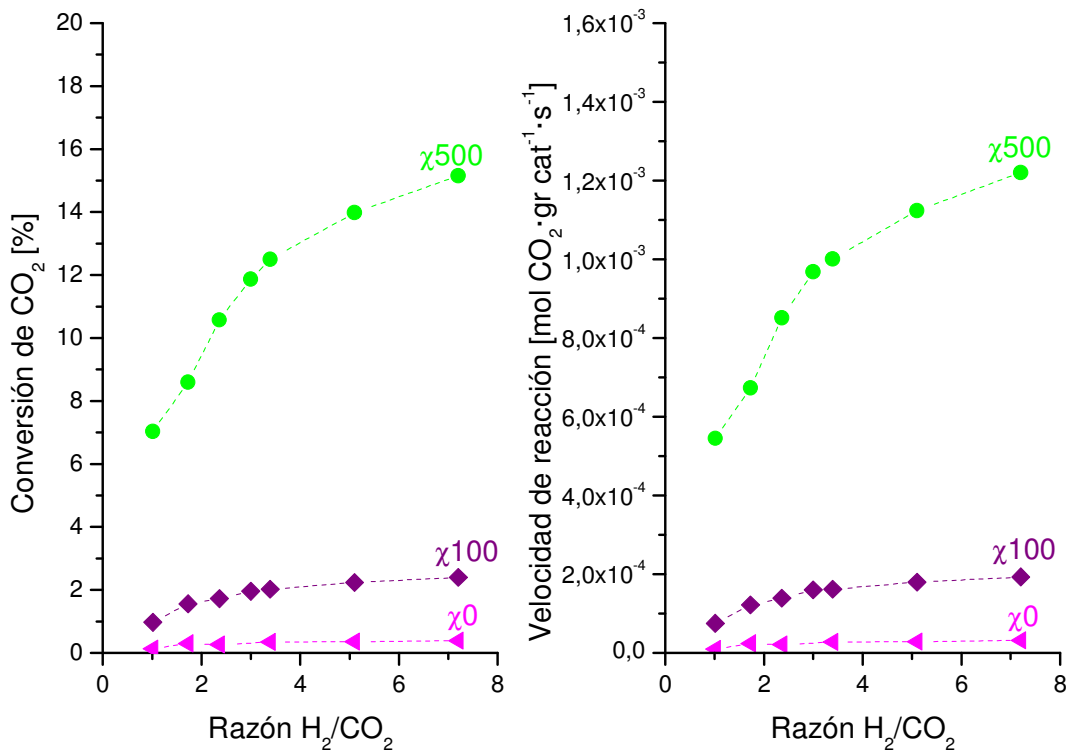


Gráfico 12 Efecto de la dilución de lecho sobre el catalizador Ni/ZrO₂ a 230°C, 0,02[gr] de catalizador.

A partir del gráfico anterior, se confirma que al igual que para los catalizadores de Ni/Al₂O₃ a χ500 ya se han superado suficientemente los problemas difusionales.

4.3.2 Efecto de la dilución de pellet

Para eliminar el gradiente de concentración dentro del pellet se probó con tres diluciones de pellet diferentes para 0,01[gr] de catalizador 15%p/p de Ni/Al₂O₃. Los resultados se muestran en el Gráfico 13, a partir del cual se observa que la conversión de CO₂ aumenta a medida que la dilución de pellet es mayor, salvo una excepción. Para la dilución de pellet λ100 se observa una disminución en la actividad del catalizador, pero dado que las diluciones λ50 y λ150 presentan un comportamiento creciente se supondrá que esta disminución se debe a un error experimental por lo que no se considerará la dilución de pellet λ100 en el análisis. Mayores diluciones de pellet permiten que el catalizador tenga toda su superficie disponible para entrar en contacto con el flujo de reactantes, lo que explica el aumento en la conversión observado.

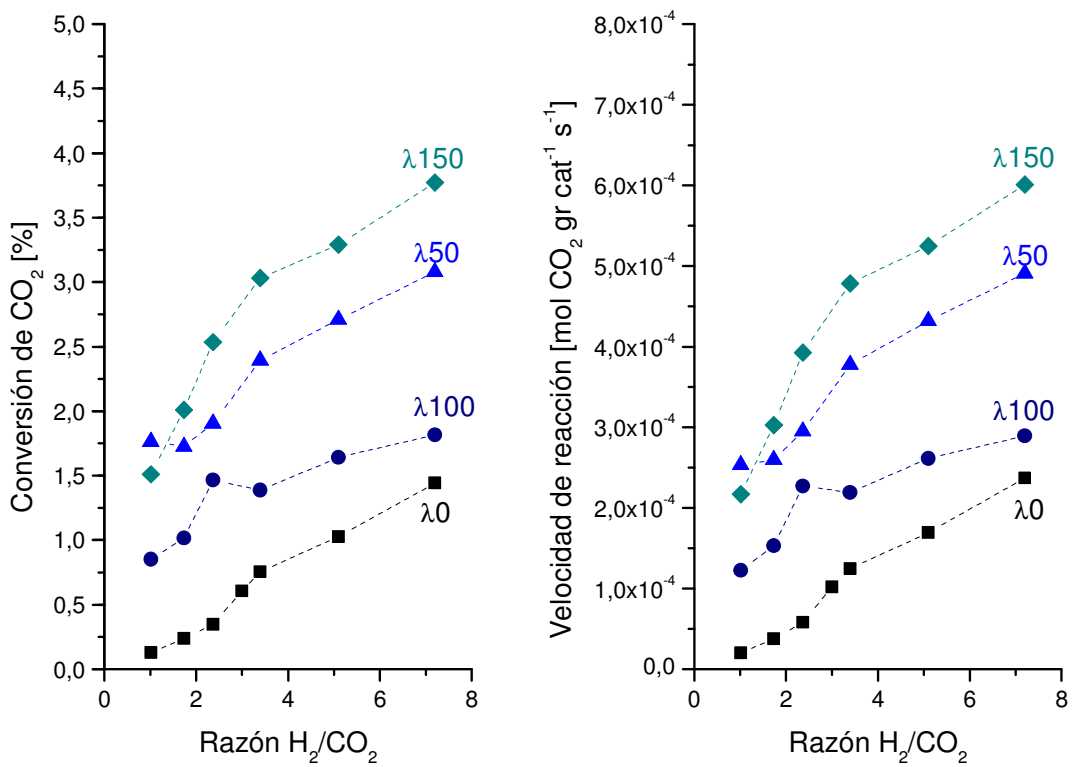


Gráfico 13 Efecto de la dilución de pellet para 0,01 [g] de catalizador 15%p/p Ni/Al₂O₃.

En el Gráfico 14 se puede observar de manera más clara el aumento de conversión.

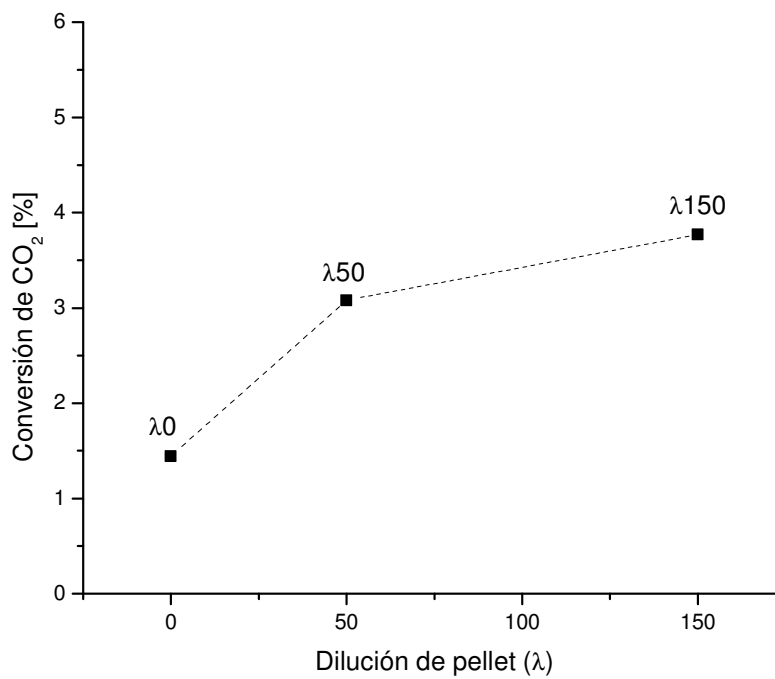


Gráfico 14 Conversión de CO₂ para la razón de H₂/C₂ igual a 8 y diferentes diluciones de pellet, catalizador de Ni/Al₂O₃.

A partir de los resultados anteriores, se puede inferir que con una dilución de pellet $\lambda 150$ es suficiente para reducir los problemas difusionales al interior del pellet catalítico, esto ya que si bien la mayor conversión de CO_2 obtenida aumenta, es un aumento leve (de 3,1 a 3,7 [%]) por lo que se espera que para diluciones de pellet mayores esta no cambie significativamente.

4.3.3 Formación de CO

Durante el desarrollo de las pruebas de actividad catalítica para las diluciones de lecho y pellet se observaron diferencias en los que respecta a la formación de CO como subproducto. Los resultados se presentan a continuación.

a) Dilución de lecho

Para los ensayos de dilución de lecho, se detectó la formación de CO junto a la formación de CH_4 . En el Gráfico 15 se muestran sus concentraciones medidas.

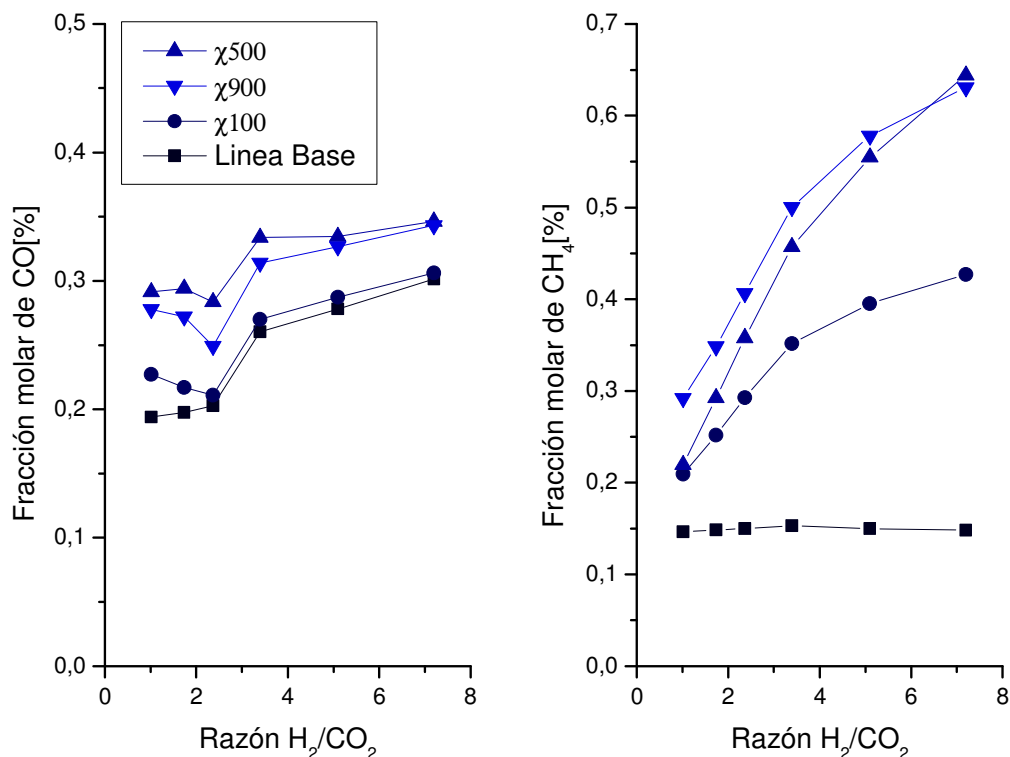


Gráfico 15 Fracción molar de CO y CH_4 medidas a lo largo de las reacción de metanación de CO_2 para diferentes diluciones de lecho, 0,01[g] de catalizador $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$.

En el gráfico anterior se comparan las concentraciones de CO y CH_4 con respecto a las concentraciones medidas a la entrada del sistema (línea base).

Se puede apreciar que tanto las concentraciones de CO como de CH_4 aumentan para mayores diluciones de lecho.

Lo anterior significa que la conversión de CO_2 no significa únicamente una conversión hacia CH_4 , si no también hacia CO .

b) Dilución de pellet

El resultado del análisis de las concentraciones de CH_4 y CO , presentes durante la reacción de metanación a diferentes diluciones de pellet, permite determinar que el aumento en la conversión obtenido para diluciones mayores se debe exclusivamente a un aumento en la producción de CH_4 , a diferencia del aumento detectado para mayores diluciones de lecho donde la producción de CO era un factor importante para el aumento de la conversión de CO_2 . Esto queda reflejado el Gráfico 16.

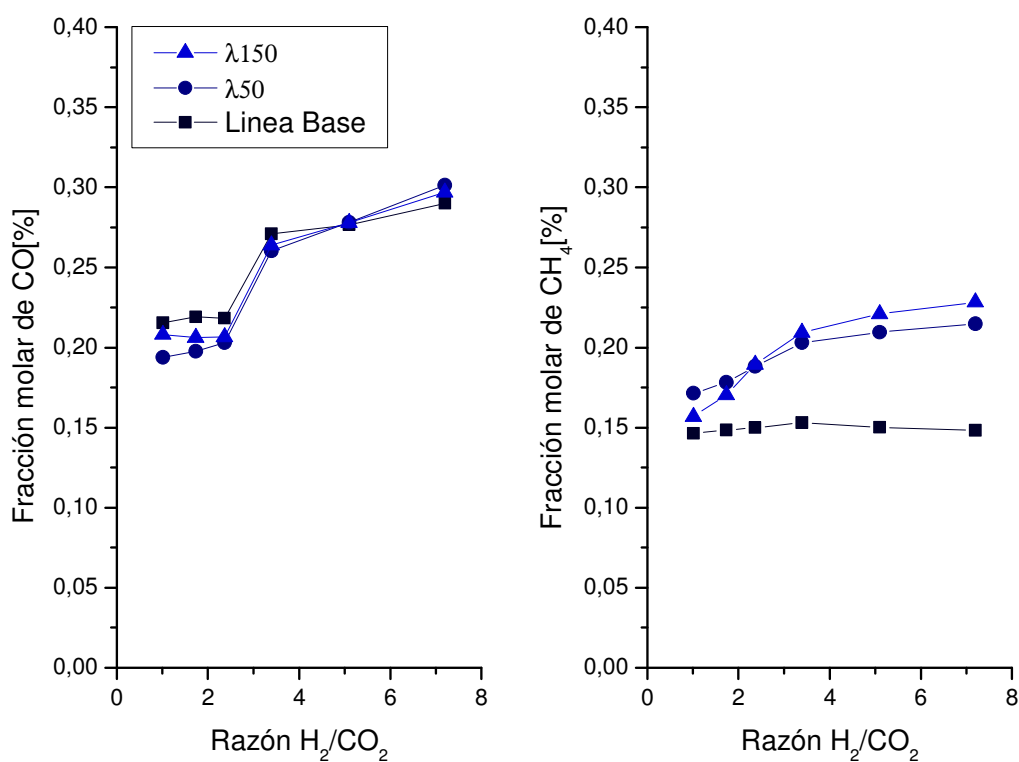


Gráfico 16 Fracción molar de CO y CH_4 medidas a lo largo de las reacción de metanación de CO_2 para diferentes diluciones de pellet, 0,01[g] de catalizador $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$.

A partir del gráfico anterior, queda en evidencia que la concentración de CO no varía significativamente para las distintas diluciones de pellet utilizadas, ya que esta oscila en un rango de $\pm 0,03$ [%] con respecto la línea base. Dicha diferencia es más atribuible a las desviaciones producidas por la toma de datos que a la dilución de pellet en sí, ya que no se observa ninguna tendencia entre las concentraciones de CO observadas.

Distinto es el caso de las concentraciones de CH_4 medidas, a partir de Gráfico 16 queda claro que el aumento en la conversión de CO_2 se debe únicamente a un aumento en la producción de CH_4 .

El fenómeno anterior también puede ser analizado desde el punto de vista de la termodinámica, para esto se presenta la inversa de la constante de equilibrio de todas aquellas reacciones que pueden tomar lugar para las condiciones de reacción utilizadas.

Tabla 4-6 Inversas de las constantes de equilibrio para 543, 548 y 553[K].

Reacción	$K_{eq(543[K])}^{-1}$	$K_{eq(548[K])}^{-1}$	$K_{eq(553[K])}^{-1}$
Metanación CO ₂	$3,9 \cdot 10^{-7}$	$5,5 \cdot 10^{-7}$	$7,7 \cdot 10^{-7}$
Metanación CO	$5,8 \cdot 10^{-9}$	$8,8 \cdot 10^{-9}$	$1,3 \cdot 10^{-8}$
WGS	$1,5 \cdot 10^{-2}$	$1,6 \cdot 10^{-2}$	$1,8 \cdot 10^{-2}$
Formación de Coque	$4,4 \cdot 10^{-8}$	$6,2 \cdot 10^{-8}$	$8,7 \cdot 10^{-8}$

A partir de lo anterior, se puede deducir que la única reacción mediante la cual es probable que exista formación de CO es mediante la reacción WGS reversa, la cual se ve desfavorecida a mayores diluciones de pellet debido a la mejor distribución de temperatura dentro de la partícula catalítica. Lo anterior se debe a que para menores temperaturas la reacción de WGS inversa se ve desfavorecida con una disminución en su constante de equilibrio.

Por otro lado, la dilución de pellet tiene como consecuencia directa una mayor exposición de la superficie catalítica, esto puede favorecer la reacción de Formación de Coque la que a su vez disminuirá la concentración de CO presente en la corriente de salida. Esta hipótesis que se ve favorecida por el ennegrecimiento visible de las muestras de catalizador utilizadas en cada reacción (ver Figura 4-1).



Figura 4-1 (A) Catalizador Ni/Al₂O₃ λ100 sin reacción, (B) catalizador Ni/Al₂O₃ λ100 luego de ser utilizado en la reacción de metanación a 270°C.

Dicho lo anterior se puede concluir que el uso de una dilución de pellet aumenta la selectividad hacia la reacción de metanación disminuyendo los efectos secundarios de las reacciones laterales.

4.3.4 Análisis de difusión externa

Para detectar la presencia de problemas de difusión externa la prueba de actividad catalítica para 0,02 [gr] de catalizador de Ni/Al₂O₃ con dilución de lecho χ 500 y pellet λ 0 fue realizada dos veces a diferentes flujos de reactantes, 100 [ml/min] y 200[ml/min]. Los resultados son presentados a continuación.

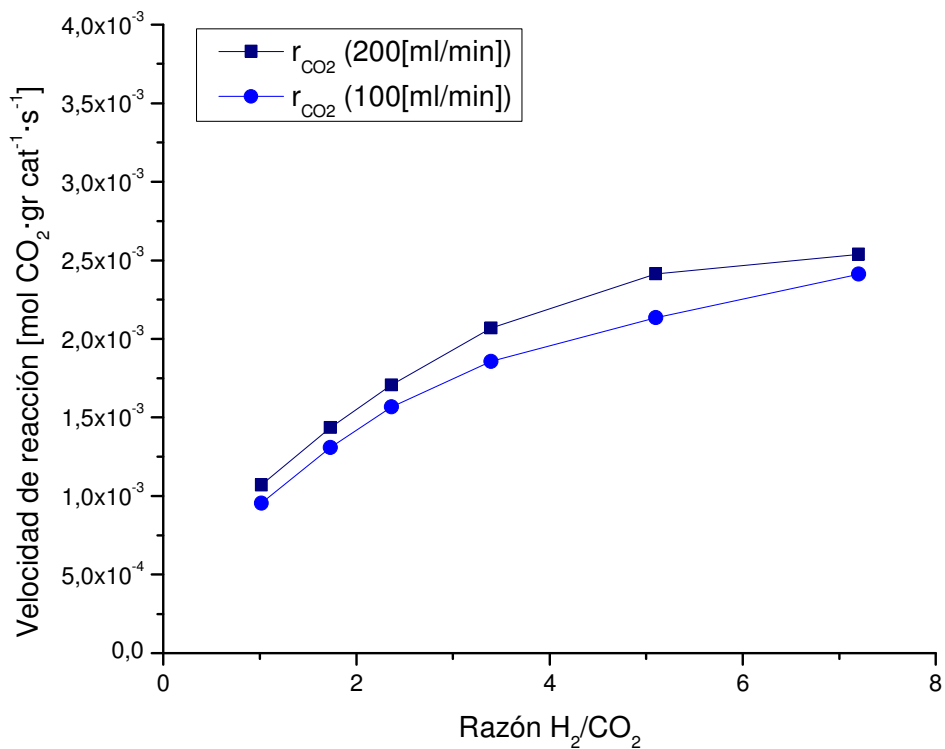


Gráfico 17 Velocidad de reacción para 0,02[gr] de catalizador Ni/Al₂O₃ χ 500, λ 0 a 275°C para distintos flujos de reactantes.

A partir del gráfico anterior, se observa que no se obtiene un cambio significativo en la velocidad de reacción obtenida para diferentes flujos de reactantes, presentando en los puntos más alejados una diferencia de un 10% entre ambas velocidades. Con esto se puede concluir que no existen problemas difusionales externos significativos para el flujo de reactantes utilizado durante las pruebas.

4.3.5 Estudios comparativos entre catalizadores

4.3.5.1 Catalizadores de Ni soportado

El principal objetivo de esta sección es comparar la influencia del soporte sobre los catalizadores de Ni y las actividades catalíticas obtenidas.

A continuación se presentan las actividades de los catalizadores de Ni soportados en ZrO_2 y Al_2O_3 obtenidas a temperaturas similares.

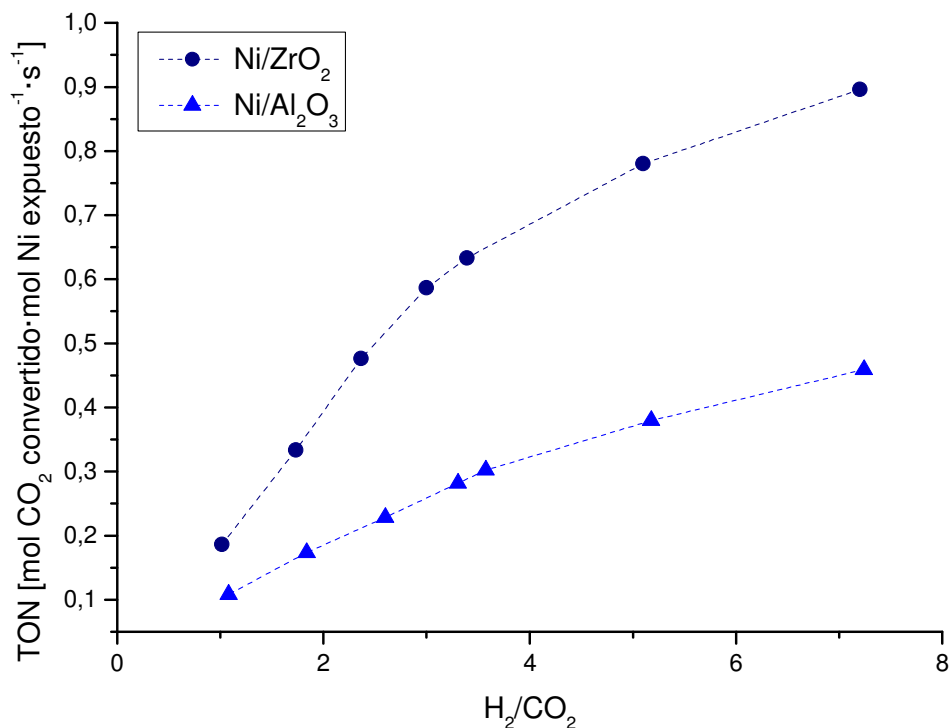


Gráfico 18 TON para 0,02 [gr] de los catalizadores de Ni/Al₂O₃ a 275°C y Ni/ZrO₂ a 270°C, $\chi = 500$, $\lambda = 0$.

Un punto importante de destacar, es que para una misma dilución de lecho y temperatura menor, el catalizador de Ni/ZrO₂ presenta una velocidad de reacción intrínseca (TOF) más alta que el catalizador de Ni/Al₂O₃.

4.3.5.2 Catalizadores de Rh soportado

En Gráfico 19 a continuación se presentan las conversiones alcanzadas para 0,02 [gr] de cada catalizador de Rh soportado a 270°C. En este gráfico se observa que para una misma masa de catalizador se alcanza una mayor conversión para el catalizador de 1%p/p Rh/Al₂O₃, con una conversión mayor cercana al 18%, sobre la obtenida para el catalizador de 0,4%p/p Rh/ZrO₂, con una conversión mayor alcanzada de un 12% a igual razón H₂/CO₂.

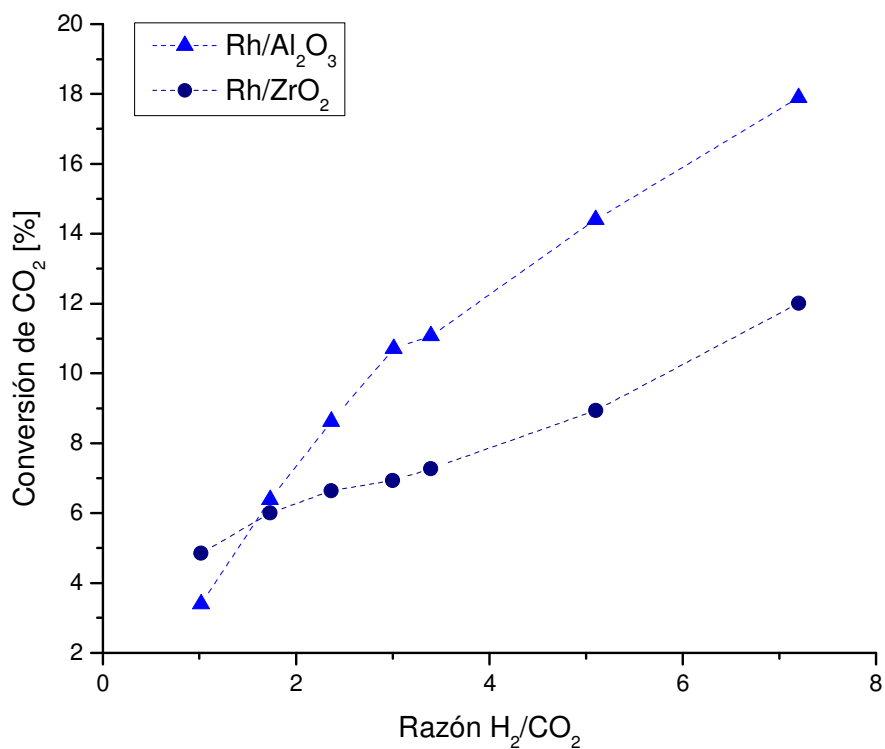


Gráfico 19 Conversión alcanzada por los catalizadores Rh/Al₂O₃ y Rh/ZrO₂ a 270°C, $\chi = 500$, $\lambda = 0$.

No se calcularon TOF pues no se contaba con los datos de dispersión metálica de Rh.

4.3.5.3 Comparación de los cuatro catalizadores utilizados

Luego de analizar por separado la actividad de cada catalizador para la reacción de metanación, solo queda comparar dichas actividades entre ellos para saber de esta forma cual presenta un mejor desempeño para la reacción en estudio.

La conversión obtenida para los cuatro catalizadores utilizados se presenta en el Gráfico 20 a continuación.

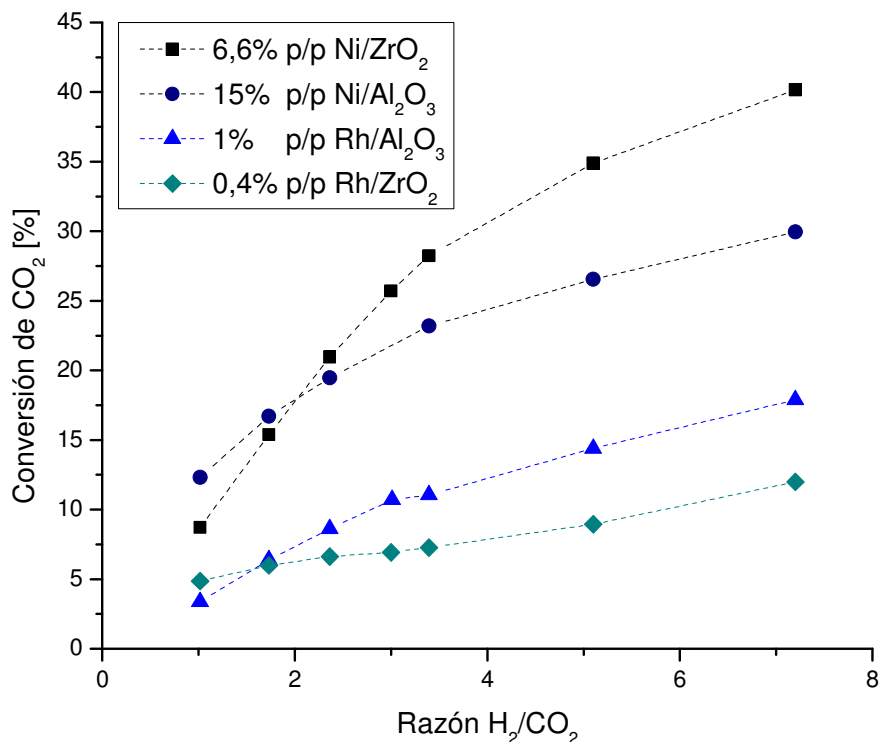


Gráfico 20 Conversión obtenida en la reacción de metanación de CO₂ para 0,02 [gr] de catalizador. 270-275°C, $\chi = 500$, $\lambda = 0$.

A partir del Gráfico 20 se obtiene el siguiente orden decreciente de acuerdo a la mayor conversión presentada para la reacción de metanación de CO₂: 6,6% p/p Ni/ZrO₂ > 15% p/p Ni/Al₂O₃ > 1% p/p Rh/Al₂O₃ > 0,4% p/p Rh/ZrO₂ con diluciones de lecho y pellet $\chi = 500$ y $\lambda = 0$ respectivamente.

Dado que no se cuenta con la dispersión para los catalizadores de Rh, se presentan a continuación una serie de comparaciones buscando normalizar por un mismo parámetro el desempeño obtenido para cada catalizador.

En la Tabla 4-7 se presenta la cantidad de moles de metal presentes en el lecho catalítico para los 0,02 [gr] de catalizador cargados para cada ensayo de actividad.

Tabla 4-7 Moles de metal cargados por cada 0,02[gr] de catalizador utilizados en las pruebas de actividad catalítica.

Catalizador	Moles de metal cargados
15% p/p Ni/Al ₂ O ₃	$5,1 \cdot 10^{-5}$ [mol Ni]
6,6% p/p Ni/ZrO ₂	$2,3 \cdot 10^{-5}$ [mol Ni]
1% p/p Rh/Al ₂ O ₃	$1,9 \cdot 10^{-6}$ [mol Rh]
0,4% p/p Rh/ZrO ₂	$7,8 \cdot 10^{-7}$ [mol Rh]

En el Gráfico 21 se presenta la producción de CH₄ y CO por mol de metal presentes en el lecho catalítico. La producción de CH₄ se encuentra graficada en escala logarítmica, mientras que la producción de CO se encuentra graficada en escala lineal debido a que para los catalizadores de Rh/Al₂O₃ y Ni/ZrO₂ la producción de CO es cero.

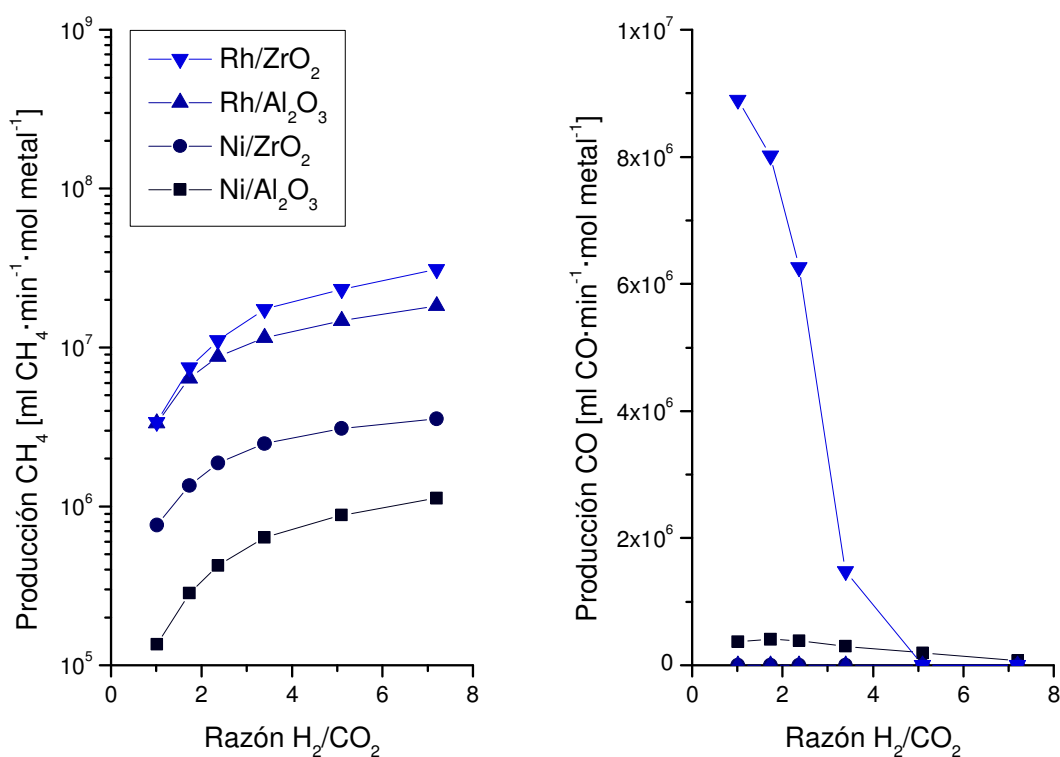


Gráfico 21 Producción de CH₄ y CO para los catalizadores utilizados.

A partir de los resultados anteriores se tiene entonces un nuevo orden de rendimiento en la reacción de metanación para los catalizadores en estudio.

$$15\% \text{ p/p Ni/Al}_2\text{O}_3 < 6,6\% \text{ p/p Ni/ZrO}_2 < 1\% \text{ p/p Rh/Al}_2\text{O}_3 < 0,4\% \text{ p/p Rh/ZrO}_2$$

Esta vez normalizados por el número de moles de metal presentes en el reactor.

Con el análisis anterior se obtiene la comparación para el desempeño de los cuatro catalizadores utilizados para la reacción de metanación de CO₂. A continuación se procederá a analizar el efecto únicamente del metal, por lo que se va a comparar los catalizadores de 15%p/p Ni/Al₂O₃ con 1%p/p Rh/Al₂O₃ y 6,6%p/p Ni/ZrO₂ con 0,4%p/p Rh/ZrO₂.

a) Catalizadores soportados en Al_2O_3

Tomando como base de cálculo la conversión obtenida para el catalizador de Rh soportado, se procede a hacer la proporción lineal de cual debiera ser la cantidad necesaria de moles de Ni para alcanzar dicha conversión. El cálculo anterior solo tiene sentido bajo el supuesto que la conversión presenta un comportamiento lineal para conversiones pequeñas (menores a un 15%).

Tabla 4-8 Cálculo de los moles de Ni necesarios para igualar la conversión obtenida por $1,9 \cdot 10^{-6}$ moles de Rh con ambos metales soportados en Al_2O_3 .

Catalizador	x [%] esperada	Mol necesarios para alcanzar la x[%] esperada
15% p/p Ni/ Al_2O_3	3,32	$5,7 \cdot 10^{-6}$ [mol Ni]
1% p/p Rh/ Al_2O_3	3,32	$1,9 \cdot 10^{-6}$ [mol Rh]

A partir de los resultados anteriores, se observa que se necesita una mayor cantidad de moles de Ni para alcanzar la conversión obtenida por $1,9 \cdot 10^{-6}$ mol de Rh, con esta información se concluye que:

$$1 \text{ [mol Rh]} = 2,97 \text{ [mol Ni]}$$

Para ambos metales soportados en Al_2O_3 .

b) Catalizadores soportados en ZrO_2

Tomando como base de cálculo la conversión obtenida para el catalizador de Rh soportado, se procede a hacer la proporción lineal de cual debiera ser la cantidad necesaria de moles de Ni para alcanzar dicha conversión. El cálculo anterior se realiza nuevamente bajo el supuesto que la conversión presenta un comportamiento lineal para conversiones pequeñas (menores a un 15%).

Tabla 4-9 Cálculo de los moles de Ni necesarios para igualar la conversión obtenida por $1,9 \cdot 10^{-6}$ moles de Rh con ambos metales soportados en Al_2O_3 .

Catalizador	x [%] esperada	Mol necesarios para alcanzar la x[%] esperada
6,6% p/p Ni/ ZrO_2	12	$7,5 \cdot 10^{-6}$ [mol Ni]
0,4% p/p Rh/ ZrO_2	12	$7,8 \cdot 10^{-7}$ [mol Rh]

A partir de los resultados anteriores, se observa que se necesita una mayor cantidad de mol de Ni para alcanzar la conversión obtenida por $7,8 \cdot 10^{-7}$ mol de Rh, con esta información se concluye que:

$$1 \text{ [mol Rh]} = 9,57 \text{ [mol Ni]}$$

Para ambos metales soportados en ZrO_2 .

5 DISCUSION

En lo que respecta a la composición del lecho catalítico, se pudo observar que la presión de pelletización juega un rol fundamental en la estructura posterior del pellet. Lo anterior se ve reflejado en el Gráfico 7, el cual muestra la conversión obtenida para pellet prensados a tres presiones diferentes. A partir de dicha prueba, se concluye que la presión indicada para la formación de pellets catalíticos es de 1500[psi].

En los Gráfico 9 y 10 se pueden ver los resultados obtenidos para diferentes diluciones de lecho para el catalizador de 15%p/p Ni/Al₂O₃. A partir de este gráfico se puede concluir que con una dilución de lecho de 500 es suficiente para garantizar que no existen perfiles internos de temperatura dentro del lecho catalítico los cuales puedan afectar a la conversión de CO₂. A su vez se puede observar una disminución progresiva de la conversión para diluciones de lecho mayores a 900. Para entender esto último, fue necesaria la realización de una prueba de actividad para un lecho catalítico compuesto por la misma dilución de lecho, pero diferente masa de catalizador, cuyos resultados presentados en el Gráfico 11 confirman la hipótesis que para lechos muy altos (mayores a 7 [cm]) los gases de la alimentación entran en contacto con el lecho a una temperatura menor a la deseada, provocando una conversión menor a la que debería.

El punto anterior, da como resultado una nueva restricción al sistema de reacción, la que corresponde a la altura máxima de 7[cm] para el lecho catalítico con el fin de evitar que los gases de alimentación entren en contacto con el lecho a una temperatura menor a la de reacción. Por sobre esta altura, no se puede concluir de manera correcta. La restricción anterior no solo debe ser considerada al momento de diluir el lecho, sino también para las diluciones de pellet posteriormente implementadas, las cuales tienen asociado un aumento en la altura del lecho catalítico.

A partir del Gráfico 12, se observa que la dilución de lecho χ 500 también es suficiente para garantizar un perfil de temperatura lo suficientemente plano en el lecho catalítico para el catalizador de Ni/ZrO₂, mejorando de esta manera su desempeño en la reacción de metanación de CO₂.

Con respecto a los ensayos de dilución de pellet, cabe primero precisar que estos no pudieron ser realizados de manera conjunta a la dilución de lecho, ya que a partir de la primera dilución de pellet utilizada se obtenía una altura de lecho catalítico cercana a la altura crítica en la cual es confiable realizar pruebas de actividad. Debido a lo anterior, se debió estudiar el efecto de la dilución de pellet por separado, a partir del cual se pudo concluir que una dilución λ =150 es suficiente para minimizar los efectos difusionales provocados por el gradiente de concentración al interior del pellet catalítico.

En el desarrollo de las pruebas de actividad catalítica para diferentes diluciones de pellet se optó por descartar el resultado obtenido para una dilución λ =100, esto dado la disminución en la conversión que esta presentó. Lo anterior es atribuible a una mala dispersión del catalizador dentro de la mezcla a partir de la cual se forma el pellet catalítico, así como también a una posible obstrucción de los poros del catalizador luego de prensada la muestra para la formación de pellets.

Con respecto al ensayo realizado para determinar la presencia de problemas de difusión externa, se puede concluir a partir del Gráfico 17 que el flujo de reactantes utilizado de 100[ml/min] es suficiente para descartar los problemas difusionales de este tipo. Esta conclusión es posible gracias a que aun duplicando el flujo de alimentación de gases, se obtienen conversiones de CO₂ muy similares, cuya diferencia en los puntos más distantes no supera el 10%.

En la literatura, se ha reportado que los catalizadores de Ni soportado tanto en Al₂O₃ como en ZrO₂ son activos para la reacción de metanación de CO₂ [42, 43, 44, 40]. Su desempeño en la reacción de metanación tiene relación con las características del soporte y con la cantidad de NiO formado en sus superficies. Al ser ambos catalizadores reducidos con hidrógeno, el NiO es reducido a Ni, el cual exhibe una alta actividad y selectividad hacia el metano [45].

Para catalizadores con la misma densidad superficial de Ni, el mayor tamaño de partículas de Ni se obtiene para el catalizador de 15%p/p Ni/Al₂O₃, con 56,09 [nm], versus un tamaño de 29,65[nm] obtenido para el catalizador de 6,6%p/p Ni/ZrO₂ ambos con una densidad superficial de 11,7 [átomos/nm² soporte]. A partir de lo anterior se observa que el tamaño de partícula de níquel disminuye al aumentar la carga másica de metal soportado, y depende del soporte.

En el Gráfico 18 queda en evidencia el efecto del soporte sobre los catalizadores de Ni. A partir de este gráfico se observa que al utilizar ZrO₂ como soporte en la reacción de metanación de CO₂ se obtiene una conversión de CO₂ cercana al 40% a 270[°C] y mayor a la obtenida para la Al₂O₃ como soporte, la cual es cercana al 23% a 275[°C]. Los resultados anteriores concuerdan con los obtenidos anteriormente por Kramer et al. [40] quien observó con el estudio de diversos sistemas catalíticos que la adición de Zr a un catalizador de Ni aumenta su actividad para la metanación de CO y CO₂. Este mismo estudio sugiere que la Zr no solo ayuda en la estabilización de la dispersión de la fase catalítica, si no que forma una región interfacial entre el Ni y la ZrO₂ la cual es de gran relevancia para la generación de sitios activos para la reacción de metanación [44].

Distinto es el caso para los catalizadores de Rh, en el Gráfico 19 se puede ver que al utilizar el catalizador de Rh/Al₂O₃ en la reacción de metanación de CO₂ se obtiene una conversión cercana al 18% y superior a la obtenida para el catalizador de Rh/ZrO₂ de un 12% a 270[°C]. Ambos catalizadores con una densidad superficial de 0,38 [átomos/nm² soporte].

A partir del Gráfico 20 queda demostrado que con catalizadores de Ni, con mayores cargas de metal, se puede obtener conversiones más altas a las obtenidas por los catalizadores de Rh. Lo anterior es un resultado importante dado que la gran desventaja que presenta el Rh es su alto costo, donde 1 gramo de rodio puede llegar a costar más de 2000 veces que el mismo peso de níquel [21]. Por esta razón, al ser posible sustituirlo por Ni, aunque sea a mayores cargas, da como resultado un ahorro significativo.

En esta misma línea queda demostrado que se necesita una mayor cantidad de moles de Ni para alcanzar la conversión obtenida por mol de Rh, ya sea para catalizadores soportados en Al₂O₃ como en ZrO₂, obteniendo por resultado que 1 [mol Rh] = 2,97 [mol Ni], para ambos metales soportados en Al₂O₃ y que 1 [mol Rh] = 9,57 [mol Ni] para ambos metales soportados en ZrO₂.

Para el desarrollo de las pruebas de actividad catalítica realizadas, fueron utilizados gases de alimentación con impurezas (presentadas en la Tabla 4-3). La presencia de estos contaminantes no es favorable para la reacción de metanación de CO_2 , dado que se favorecen reacciones secundarias y paralelas. Mediante un estudio catalítico realizado con alimentación del cilindro de H_2 contaminado, se aprecia que las impurezas son activas, observándose la formación de CO_2 . En base a los resultados obtenidos, es importante considerar las reacciones anexas que pueden ocurrir en presencia de los compuestos utilizados, siendo las de principal interés La Metanación de CO , *Water Gas Shift* y Formación de Coque, favorecidas termodinámicamente para ocurrir en las condiciones de operación utilizadas en esta tesis.

Del conjunto de reacciones previamente establecidas, las responsables de la producción observada de CO_2 a partir de CO , H_2O y H_2 son las reacciones de *WGS* y/o la reacción de formación de C , teniéndose evidencia cualitativa de la última en base al ennegrecimiento del catalizador luego de ser utilizado para la reacción de metanación.

Se observó en las pruebas cinéticas realizadas para los catalizadores en base a Ni , a diferentes diluciones de lecho, la formación CO y C como productos secundarios. De los análisis previos es posible concluir que la presencia de los subproductos proviene de las reacciones químicas indeseadas en el sistema catalítico, siendo la fuente de CO la reacción de *WGS* reversa, mientras que el C tiene origen en la reacción de Formación de Coque.

El supuesto que la reacción de *WGS* reversa sea la principal fuente de producción de CO proviene del hecho que el sistema contiene todos los productos de la reacción de *WGS*, razón por la cual el equilibrio puede verse desplazado hacia la formación de reactantes. Y a su vez, la reacción de *WGS*, si bien presenta una constante de equilibrio directa superior a su inversa ($K_{eq(548[K])} = 61,83$ y $K_{eq(548[K])}^{-1} = 0,016$) posee una constante de equilibrio menor a las de las demás reacciones laterales presentes (Metanación de CO y Formación de C), cuyas constantes de equilibrio inversas son tan pequeñas ($8,83 \cdot 10^{-9}$ y $6,17 \cdot 10^{-8}$, respectivamente) que termodinámicamente no se ven favorecidas para ocurrir en el sentido de la formación de CO .

Una consecuencia importante de la dilución de pellet, es la eliminación del CO como uno de los subproductos en el sistema de reacción, expuesto en el Gráfico 16, observándose que la concentración de CO no varía significativamente para distintas diluciones de pellet utilizadas y mantiene su valor en torno a la línea base. Por otra parte, el aumento en la conversión de CO_2 se ve reflejado en un aumento en la formación de CH_4 . Los resultados anteriores concuerdan con el análisis termodinámico realizado, dados que las constantes de equilibrio de las reacciones que producen CO se ven reducidas a menores temperaturas, desplazando su equilibrio hacia los reactantes.

6 CONCLUSIONES

- Se logró corroborar la hipótesis que un manejo adecuado de las condiciones fluidodinámicas en un reactor catalítico de lecho fijo es posible asegurar condiciones de control cinético durante la reacción de metanación de dióxido de carbono, junto con mejorar la selectividad del catalizador utilizado.
- La dilución del lecho catalítico necesaria para asegurar con esta un perfil plano de temperatura en el reactor es de $\chi = 500$.
- La dilución adecuada para el pellet catalítico que asegura un perfil homogéneo de concentraciones en la partícula es de $\lambda=150$.
- El uso de una dilución de pellet aumenta la selectividad hacia la reacción de metanación eliminando los efectos secundarios de las reacciones laterales.
- Mediante la realización de pruebas de actividad catalítica a diferentes flujos de reactantes, se concluye que para las condiciones de reacción utilizadas no se presentan problemas de difusión externa.
- Mediante la comparación de catalizadores con la misma densidad superficial de Ni, se logró identificar el efecto del soporte sobre el catalizador de níquel en relación a su desempeño en la reacción de metanación.
- Para una densidad superficial de Ni de 11,7[átomos/nm² soporte], el catalizador de Ni/ZrO₂ presenta una conversión de CO₂ superior que el de Ni/Al₂O₃.
- Se logra ordenar los cuatro catalizadores utilizados de acuerdo a la actividad presentada por estos en la reacción de metanación de CO₂ de acuerdo a los resultados presentados en la siguiente tabla:

Tabla 6-1 Mayor conversión alcanzada por 0,02[gr] de catalizador para 270-275°C.

Notación	% p/p Metal	Átomos de Metal nm ² de soporte	Conversión máxima alcanzada [%]
6,6% p/p Ni/ZrO ₂	6,6	11,7	40
15% p/p Ni/Al ₂ O ₃	15	11,7	29,9
1% p/p Rh/Al ₂ O ₃	1	0,38	17,8
0,4% p/p Rh/ZrO ₂	0,4	0,38	12

- Al normalizar las conversiones obtenidas por el número de mol de metal presentes en el reactor se obtiene el siguiente orden de rendimiento en la reacción de metanación para los catalizadores en estudio: 15% p/p Ni/Al₂O₃ < 6,6% p/p Ni/ZrO₂ < 1% p/p Rh/Al₂O₃ < 0,4% p/p Rh/ZrO₂.
- Se logró estimar cuantos moles de Ni son necesarios para igualar la actividad por mol de Rh obteniéndose como resultado que 1 [mol Rh] equivale a 2,97 [mol Ni] para ambos metales

soportados en Al_2O_3 y que 1 [mol Rh] equivale a 9,57 [mol Ni] para ambos metales soportados en ZrO_2 .

- Mediante XRD se determinó que sobre los catalizadores de Ni calcinados se formó la especie NiO, la que fue reducida en forma previa a la reacción de metanación a Ni metálico, el cual es altamente selectivo hacia el H_2 y CO_2 . El tamaño de cristal de Ni aumentó de acuerdo a la masa de metal soportado en el catalizador. La dispersión resultante fue mayor para el catalizador de Ni/ ZrO_2 .
- La temperatura para la cual la reacción de metanación con 0,01 y 0,02[gr] de catalizador de Ni/ ZrO_2 y Ni/ Al_2O_3 con una densidad superficial de Ni de 11,7[átomos/ nm^2 soporte] puede ser modelada como reactor diferencial es de 270[°C] y 230[°C], respectivamente.
- La temperatura para la cual la reacción de metanación con 0,02[gr] de catalizador de Rh/ ZrO_2 y Rh/ Al_2O_3 con densidad superficial de Rh de 0,38 puede ser modelada como reactor diferencial es de 270[°C].

7 RECOMENDACIONES

Durante el desarrollo de esta tesis se debió afrontar una serie de dificultades anexas a la realización de los experimentos. Con el objeto de evitar que estas complicaciones se repitan en futuros trabajos se procede a detallarlas a continuación junto a sus respectivas recomendaciones.

7.1 Gases especiales

- Para el caso de las mezclas especiales se recomienda encarecidamente comprar mezclas certificadas, para evitar que estas contengan impurezas que puedan intervenir en la medición de la actividad del catalizador.
- En caso de ser solicitados los gases con la empresa Linde, en el área de gases especiales, se recomienda comprarlos con al menos tres meses de anticipación y asegurar su entrega consultando constantemente por teléfono.

7.2 Toma de datos

- Se recomienda acortar el volumen muerto entre el reactor y el toma muestras del espectrómetro de masa. Lo anterior, es con el objeto de disminuir el tiempo de respuesta del equipo, el cual actualmente tiene un retardo de aproximadamente quince minutos.
- Se debe considerar una toma de muestras a la entrada del reactor, ya sea para ser analizada con el cromatógrafo o el espectrómetro de masa, debido a la dificultad que presenta el estimar una línea base de los gases de entrada.
- En caso de no ser posible la sugerencia anterior, considerar la posibilidad de colocar un reactor vacío en paralelo al reactor en uso, con el objetivo de medir la salida de éste y considerarla como línea base.
- Considerando la dificultad para calibrar el agua dentro del espectrómetro de masa, se recomienda la aplicación de un sistema de condensación para el agua que se genera en la reacción de metanación y la humedad proveniente del ambiente, con el fin de evitar que exista entrada de vapor de agua al espectrómetro de masa.
- Se recomienda mejorar la forma de calibrar el agua dentro del equipo de medición.
- Se recomienda calibrar el espectrómetro de masa una vez al mes y cambiar sus filtros de aire cada dos meses para evitar sobrecalentamiento del equipo.

7.3 Calibración de flujos

- Se sugiere revisar la calibración de los flujómetros de manera constante, al menos una vez al mes, debido a que el flujo entregado cambia con respecto del set point constantemente.

7.4 Calentamiento previo de gases

- Para diluciones de lecho superiores, mayores a $\chi 700$, se tienen alturas de lecho mayores a los siete centímetros, lo que implica que estas cubren gran parte de la altura del horno. Debido a lo anterior, es que queda muy poco espacio para el calentamiento de los gases que ingresan al sistema. Para solucionar esto, se recomienda la utilización de un horno de mayor altura, o de la implementación de una chaqueta calefactora para las tuberías de los gases que ingresan al sistema.
- Una alternativa al problema anterior consiste en considerar una etapa de ingreso previo de los gases al horno, antes de ingresar al reactor, es decir, que los gases tengan un tiempo de residencia en el horno antes de ingresar al reactor.

8 BIBLIOGRAFÍA

- [1] Bayer Technology Services, «Catalysis – key technology in industrial proceses,» [En línea]. Available: <http://www.bayertechnology.com/en/products/reaction-and-polymer-technology/catalysis/our-service.html>. [Último acceso: 21 11 2012].
- [2] R. Klaewkla, M. Arend y F. Wolfgang, «A Review of Mass Transfer Controlling the Reaction Rate in Heterogeneous Catalytic Systems,» de *Mass Transfer - Advanced Aspects*, Germany, InTech, 2011, pp. 668-684.
- [3] L. C. Suárez, «Introducción a la catálisis heterogénea,» Bogota, Universidad Nacional de Colombia, 2002, pp. 343, Páginas consultadas: 1-22.
- [4] I. Sabaj, «Efecto del soporte sobre la actividad y selectividad de catalizadores soportados de cobalto en la reacción de reformado de etanol con vapor,» Tesis (Magister en Ciencias de la Ingeniería, Mención Química), Santiago, Chile. Universidad de Chile, Facultad de Ciencias Físicas y Matemáticas, 149 p, 2010.
- [5] S. Fogler, *Elementos de Ingeniería de Las Reacciones Químicas*, 3ª ed: Pearson Education, 2001, p. 968.
- [6] O. Levenspiel, *Ingeniería de las Reacciones Químicas*, 2ª ed. Barcelona: Reverté S.A, 1987, p. 638.
- [7] M. Baerns, *Basic Principles in Applied Catalysis*, Berlin : Springer, 2004, p. 557.
- [8] V. John y P. Varghese, «Dilution of active material in catalyst pellets: Design criteria for optimal permormance,» *Chemical Engineering Science*, vol. 41, pp. 725-732, 1986.
- [9] G. Eigenberger, «Fixed - Bed Reactors,» *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, vol. B4, pp. 199-238, 1992.
- [10] H. A. Jakobsen, *Chemical Reactor Modeling: Multiphase Reactive Flows*, Norway: Springer, 2008, pp. 1244, páginas consultadas: 953- 955.
- [11] J. Ross, *Heterogeneous Catalysis: Fundamentals and Applications*, Great Britain: Elsevier, 2011, pp. 232 p, páginas consultadas: 100-158.
- [12] B. Finlayson, *The Method of Weighted Residuals and Variational Principles: With Application in Fluid Mechanics, Heat and Mass Transfer*, United States: Academic Press, Inc, 1972, pp. 412, páginas consultadas: 130.
- [13] P. Harriott, «Chapter 4. Diffusion and Reaction in Porous Catalysts,» de *Chemical Reactor Design*, eBook ISBN: 978-0-203-91023-8, 2003, p. 436.
- [14] J. Conesa Ferrer y R. Font Motesinos, *Reactores catalíticos heterogéneos, diseño de reactores heterogéneos*, Universidad de Alicante, 2001, p. 232.
- [15] E. Derouane y V. Parmon, *Principles and Methods for Accelerated Catalyst Design and Testing*, Portugal: Springer, 2002, pp. 532, páginas consultadas: 33-35.
- [16] V. Barbarossa y G. Vanga, «Methanation of carbon dioxide,» de *XXXIV Meeting of the Italian Section of the Combustion Institute*, Santa Maria di Galeria, Roma.
- [17] W. Wang y J. Gong, «Methanation of carbon dioxide: an overview,» *Chemical Engineering Science*, vol. 5, nº 1, pp. 2-10, 2011.
- [18] M. Akorede, H. Hizam, A. Kadir y I. Aris, «Mitigating the anthropogenic global warming in the electric power industry,» *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, vol. 16, nº 5, pp. 2747-2761, 06 2012.
- [19] K. Hashimoto, «For affluent and healthy life for all people in the whole world by supply of

- renewable energy and prevention of global warming.» Professor Emeritus, Tohoku University, [En línea]. Available: <http://www15.ocn.ne.jp/~hashico2/CO2/Top.html>. [Último acceso: 2 Julio 2012].
- [20] J. Ross, «Metal Catalysed Methanation and Steam Reforming,» de *Catalysis Volume 7*, London, The Royal Society of Chemistry, 1985, pp. 1-45.
- [21] «InfoMine,» Charts and Data for de Mining Industry, [En línea]. Available: <http://www.infomine.com/ChartsAndData/ChartBuilder.aspx?z=f&gf=110574.USD.oz&dr=5y&cd=1>. [Último acceso: 21 01 2013].
- [22] F.-W. Chang, . M.-S. Kuo, M.-T. Tsay y M.-C. Hsieh, «Hydrogenation of CO₂ over nickel catalysts on rice husk ash-alumina prepared by incipient wetness impregnation,» *Applied Catalysis A: General*, vol. 247, n° 2, pp. 309-320, 07 2003.
- [23] M. C. e. al, “Methanation of carbon dioxide on Ni/ZrO₂-Al₂O₃ catalysts: Effects of ZrO₂ promoter and preparation method of novel ZrO₂-Al₂O₃ carrier”, Department of Chemical Engineering, Sichuan University, Sichuan, China, 2010.
- [24] «MEL Chemicals,» [En línea]. Available: http://www.zrchem.com/products/zirconium_hydroxides.asp. [Último acceso: 16 09 2012].
- [25] G. Aguila, S. Guerrero, F. Gracia y P. Araya , «Improvement of the thermal stability of hydrous zirconia by post-synthesis treatment with NaOH and NH₄OH solutions.,» *Applied Catalysis A: General* 305, p. 219–232, 2006.
- [26] M. Campanati, G. Fornasari y A. Vaccari, «Fundamentals in the preparation of heterogeneous catalysts,» *Catalysis Today*, vol. 77, n° 4, p. 299–314, 2003.
- [27] C. Siangchin, S. Therdthianwong y A. Therdthianwong, «CH₄/CO₂ Reforming over Ni-ZrO₂/Al₂O₃ Catalyst for Synthesis Gas Production,» *Asian Journal on Energy and Environment*. 6(04), pp. 206-213, 2005.
- [28] R. Y. Raskar, K. B. Kale y A. G. Gaikwad, «De-oxygenation of CO₂ by using Hydrogen, Carbon and Methane over Alumina-Supported Catalysts,» *Bulletin of Chemical Reaction Engineering & Catalysis*, 7 (1), pp. 59-69, 2012.
- [29] A. Vannice, *Kinetics of Catalytic Reactions*, Springer, 2005, p. 240.
- [30] S. Velu y S. Gangwal, «Synthesis of alumina supported nickel nanoparticle catalysts and evaluation of nickel metal dispersions by temperature programmed desorption,» *Solid State Ionics* , n° 177, pp. 803-811, 2006.
- [31] G. Poncelet, M. Centeno y R. Molina, «Characterization of reduced a-alumina-supported nickel catalysts by spectroscopic and chemisorption measurements,» *Applied Catalysis A: General* 288, pp. 232-242, 2005.
- [32] A. N. A. Arias, «Caracterización de catalizadores 0,8% Pd/TiO₂ Sol-Gel usados en reacciones de hidrodechloración catalítica en fase líquida,» *Revista Latinoamericana de Metalurgia y Materiales*, vol. 2, n° 30, pp. 164-180, 2010.
- [33] G. F. Aguila Avilés, «Estudio y caracterización de catalizadores de Cu soportado y su aplicación en las reacciones de oxidación de CH₄ Y CO,» Tesis (Doctor en Ciencias de la Ingeniería, Mención Química), Santiago, Chile. Universidad de Chile, Facultad de Ciencias Físicas y Matemáticas, 187 p, 2010.
- [34] M. García-Diéguez, Y.-H. Chin y E. Iglesia, «Catalytic reactions of dioxygen with ethane and methane on platinum clusters: Mechanistic connections, site requirements, and consequences of chemisorbed oxygen,» *Journal of Catalysis*, vol. 285, pp. 260-272, 2011.
- [35] K. Liu, C. Song y V. Subramani , *Hydrogen and Syngas Production and Purification*

Technologies, New Jersey: Wiley, 2010, p. 545.

- [36] D. Shekhawat, J. Spivey y D. Berry, *Fuel Cells: Technologies for Fuel Processing*, Elsevier, 2011, p. 568.
- [37] F.-Y. Chang, M.-Y. Wey y J.-C. Chen, «Effects of sodium modification, different reductants and SO₂ on NO reduction by Rh/Al₂O₃ catalysts at excess O₂ conditions,» *Journal of Hazardous Materials*, vol. 156, n° 1-3, pp. 348-355, 2008.
- [38] X. Hu, L. Zhang y G. Lu, «Pruning of the surface species on Ni/Al₂O₃ catalyst to selective production of hydrogen via acetone and acetic acid steam reforming,» *Applied Catalysis A: General* 427-428, pp. 49-57, 2012.
- [39] L. Sun, Y. Tan, Q. Zhang, H. Xie, F. Song y Y. Han, «Effects of Y₂O₃-modification to Ni/g-Al₂O₃ catalysts on autothermal reforming of methane with CO₂ to syngas,» *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 38, pp. 1892-1900, 2013.
- [40] S. Natesakhawat, O. Oktar y O. Umit S., «Effect of lanthanide promotion on catalytic performance of sol-gel Ni/Al₂O₃ catalysts in steam reforming of propane,» *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* 241, pp. 133-146, 2005.
- [41] J. Gil Seo, M. H. Youn, J. C. Jung y I. K. Song, «Effect of preparation method of mesoporous Ni-Al₂O₃ catalysts on their catalytic activity for hydrogen production by steam reforming of liquefied natural gas (LNG),» *International Journal of Hydrogen Energy*, n° 34, pp. 5409-5416, 2009.
- [42] Q. Liu, X. Dong, X. Mo y W. Lin, «Selective catalytic methanation of CO in hydrogen-rich gases over Ni/ZrO₂ catalyst,» *Journal of Natural Gas Chemistry*, vol. 17, pp. 268-272, 2008.
- [43] T. Mizuno, Y. Matsumura, T. Nakajima y S. Mishima, «Effect of support on catalytic properties of Rh catalysts for steam reforming of 2-propanol,» *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 28, n° 12, pp. 1393-1399, 2003.
- [44] I. Sarusi, K. Fodor, K. Baán, A. Oszkó, G. Pótári y A. Erdöhelyi, «CO₂ reforming of CH₄ on doped Rh/Al₂O₃ catalysts,» *Catalysis Today*, vol. 171, n° 1, pp. 132-139, 2011.
- [45] L. Petrov, M. Daous, Y. Alhamed, A. Al - Zahrani y K. Maximov, «Use of Intraparticle Mass Transfer Parameters as a Design Tool for Catalyst Pellets,» *Chinese Journal of Catalysis*, vol. 33, n° 7, p. 1166-1175, 2012.
- [46] Y. Cui, H. Zhang, H. Xu y W. Li, «Kinetic study of the catalytic reforming of CH₄ with CO₂ to syngas over Ni/alpha-Al₂O₃ catalysts: The effect of temperature on the reforming mechanism,» *Applied Catalysis*, vol. A, n° 318, pp. 79-88, 2007.
- [47] J. Kopyscinski, T. J. Schildhauer y S. M. Biollaz, «Methanation in a fluidized bed reactor with high initial CO partial pressure: Part I—Experimental investigation of hydrodynamics, mass transfer effects, and carbon deposition,» *Chemical Engineering Science*, vol. 66, n° 5, p. 924-934, 2011.
- [48] M. Krämer, K. Stöwea, M. Duisbergb, F. Müllerc, M. Reiser, S. Stichera y W. F. Maier, «The impact of dopants on the activity and selectivity of a Ni-based methanation catalyst,» *Applied Catalysis A: General*, vol. 369, n° 1-2, p. 42-52, 2009.
- [49] Y. Cengel y M. Boles, *Termodinámica*, Sexta ed., Mc Graw Hill, 2007.
- [50] N. Perkas, G. Amirian, Z. Zhong, J. Teo, Y. Gofer y A. Gedanken, «Methanation of Carbon Dioxide on Ni Catalysts on Mesoporous ZrO₂ Doped with Rare Earth Oxides,» *Catalysis Letters*, Vols. %1 de %23-4, n° 130, p. 455, 2009.
- [51] W. A. Wan Abu Bakar, R. Ali y S. Toemen, «Catalytic methanation reaction over

- supported nickel-rhodium oxide for purification of simulated natural gas,» *Journal of Natural Gas Chemistry*, n° 20, pp. 585-594, 2011.
- [52] D. da Silva, S. Letichevsky, L. Borges y L. Appel, «The Ni/ZrO₂ catalyst and the methanation of CO and CO₂,» *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 37, n° 11, p. 8923–8928, 2012.
- [53] J. Rodriguez, J. Hanson, A. Frenkel, J. Kim y M. Perez, «Experimental and Theoretical Studies on the Reaction of H₂ with NiO: Role of O Vacancies and Mechanism for Oxide Reduction,» *JACS Articles*, vol. 2, n° 124, p. 346, 2002.
- [54] F. A. Díaz Alvarado, «Reformado de alcoholes para la producción de hidrógeno: Análisis termodinámico y propuesta de mecanismos de reacción mediante Grafos - P,» Tesis (Doctor en Ciencias de la Ingeniería, Mención Química), Santiago, Chile. Universidad de Chile, Facultad de Ciencias Físicas y Matemáticas, 339 p, 2012.
- [55] H. Purnama, «Catalytic study of Copper based catalysts for Steam Reforming of Methanol,» Tesis (Doctor en Ingeniería), Santiago, Chile. Universidad Técnica de Berlín, 115 p, 2003.
- [56] P. Mercera, J. Van Ommen, E. Doesburg, A. Burggraaf y J. Ross, «Zirconia as a support for catalysts Influence of additives on the thermal stability of the porous texture of monoclinic zirconia,» *Applied Catalysis*, vol. 71, pp. 363-391, 1991.
- [57] K. e. a. Yaccatoa, «Competitive CO and CO₂ methanation over supported noble metal catalysts in high throughput scanning mass spectrometer,» *Applied Catalysis A: General*, vol. 296, n° 1, p. 30–48, 2005.
- [58] C. Swalusa, M. Jacquemina, C. Poleunish, P. Bertran y P. Ruiz, «CO₂ methanation on Rh/ γ -Al₂O₃ catalyst at low temperature: “In situ” supply of hydrogen by Ni/activated carbon catalyst,» *Applied Catalysis B: Environmental*, vol. 125, pp. 41-50, 2012.
- [59] Y. Souma, H. Ando, M. Fujiwara y R. Kieffer, «Catalytic hydrogenation of carbon dioxide to hydrocarbons,» *Energy Conversion and Management*, vol. 36, n° 6-9, p. 593–596, 1995.
- [60] D. Peebles, D. Goodman y J. White, «Methanation of Carbon Dioxide on Ni(100) and the Effects of Surface Modifiers,» *The Journal of Physical Chemistry*, n° 87, pp. 4378-4387, 1983.
- [61] A. Beulsa, C. Swalus, M. Jacquemin, G. Heyen, A. Karelovic y P. Ruiz, «Methanation of CO₂: Further insight into the mechanism over Rh/Al₂O₃ catalyst,» *Applied Catalysis B: Environmental*, n° 113-114, pp. 2-10, 2012.
- [62] S. Smeds, T. Salmi, L. P. Lindfors y O. Krause, «Chemisorption and TPD studies of hydrogen on Ni/Al₂O₃,» *Applied Catalysis A: General* 144, pp. 177-194, 1996.

9 ANEXOS

9.1 Anexo A: Preparación de los catalizadores

Se prepararon cuatro gramos de cada uno de los cuatro catalizadores de Ni y Rh soportados sobre Al_2O_3 y ZrO_2 .

A continuación, se presenta el ejemplo de cálculo para el catalizador de 15% p/p de níquel sobre Al_2O_3 . Los cálculos para los tres catalizadores restantes son análogos.

En primer lugar, se debe considerar que la masa de metal junto a la de soporte debe sumar cuatro gramos en su totalidad:

$$\text{masa Ni} + \text{masa Soporte} = 4 \text{ gr} \quad (24)$$

Para el cálculo de la masa de níquel, se debe multiplicar la carga de metal que se desea obtener con la masa total de catalizador a preparar:

$$\text{masa Ni} = \text{carga Ni} \cdot \text{masa catalizador} \quad (25)$$

$$\text{masa Ni} = 0,6 \text{ [g]}$$

A continuación, se debe calcular cuanta masa de sal precursora de níquel se debe usar para alcanzar la masa de metal deseada, para esto se debe calcular la cantidad de níquel metálico presente en dicha sal:

$$\% \text{ p/p Ni} = \frac{\text{peso molar Ni}}{\text{peso molar Ni(NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}} \quad (26)$$

$$\% \text{ p/p Ni} = 0,202\%$$

De esta forma se puede obtener la masa de sal precursora de níquel necesaria para alcanzar la masa de níquel metálico requerida:

$$\text{gr Ni(NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O} = \frac{\text{gr Ni}}{\% \text{ p/p Ni}}$$

$$\text{gr Ni(NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O} = 2,971 \text{ [g]}$$

Para el cálculo de la masa de soporte, se debe considerar la relación inicial:

$$\text{masa Ni} + \text{masa Soporte} = 4 - \text{masa Ni}$$

$$\text{masa Soporte} = 3,4 \text{ [g]}$$

Si se asume que durante la calcinación de los catalizadores a 500 °C, toda la sal de níquel se convierte en NiO, la masa de oxígeno que se espera para cada catalizador se obtiene de la siguiente forma:

$$\text{masa Oxígeno} = \text{mol Ni} \cdot \text{PMoxígeno} \quad (27)$$

$$\text{masa Oxígeno} = 0,164 \text{ [g]}$$

Para el caso de los catalizadores soportados sobre ZrO_2 , el cálculo de cuanto masa cargar de sal precursora y metal se realizó de manera inversa, de forma de obtener un mismo d_s que para aquellos catalizadores soportados sobre Al_2O_3 , el cálculo de sus masas respectivas se muestra a continuación.

Si se toma como base el cálculo para el catalizador de $\text{Ni/Al}_2\text{O}_3$ se cuenta con las siguientes masas:

- Masa metal: 0,6 [gr]
- Masa soporte: 3,4 [gr]
- Masa total: 4 [gr]

A partir de los datos anteriores se puede calcular cuántos gramos de metal se tienen para un gramo de soporte, lo que se denomina D_s y se determina mediante la siguiente ecuación:

$$D_s \left[\frac{\text{gr}}{\text{m}^2} \right] = \frac{d_s}{N^\circ \text{ Avogadro}} \cdot \text{PM}_{\text{Ni}} \cdot \left(10^9 \left[\frac{\text{nm}}{\text{m}} \right] \right)^2 \quad (28)$$

El cual se puede determinar para el catalizador a través de los datos anteriores y utilizando el área de los soportes:

$$D_s \cdot \text{Área Soporte} = \frac{\text{gr metal}}{\text{gr soporte}} \quad (29)$$

$$D_s \cdot \text{Área Soporte} = \frac{0,6}{3,4} = 0,176 \left[\frac{\text{gr metal}}{\text{gr soporte}} \right]$$

$$D_s = 0,176 \left[\frac{\text{gr metal}}{\text{gr soporte}} \right] \cdot \frac{1}{155 \left[\frac{\text{m}^2}{\text{gr soporte}} \right]} = 0,0011 \left[\frac{\text{gr metal}}{\text{m}^2} \right]$$

Por lo tanto, a partir de la ecuación (28) se puede despejar el d_s :

$$d_s = \frac{D_s \left[\frac{\text{gr}}{\text{m}^2} \right] \cdot N^\circ \text{ Avogadro}}{\text{PM}_{\text{Ni}} \cdot \left(10^9 \left[\frac{\text{nm}}{\text{m}} \right] \right)^2}$$

Donde remplazando se obtiene:

$$d_s = \frac{,00114 \left[\frac{\text{gr metal}}{\text{m}^2} \right] \cdot 6,02 \cdot 10^{23} \left[\frac{\text{atm}}{\text{mol}} \right]}{58,71 \left[\frac{\text{gr Ni}}{\text{gr mol}} \right] \cdot \left(10^9 \left[\frac{\text{nm}}{\text{m}} \right] \right)^2} = 11,689 \left[\frac{\text{atm}}{\text{nm}^2} \right]$$

Finalmente, se obtiene un $d_s \approx 11,7$ para el catalizador de 15%p/p de Ni/Al₂O₃. Por lo que para calcular el porcentaje en masa a cargar de cada compuesto para el catalizador de Ni/ZrO₂, se debe realizar el camino inverso. Utilizando la ecuación (28) se obtiene:

$$D_s \left[\frac{gr}{m^2} \right] = \frac{11,7}{6,02 \cdot 10^{23} \left[\frac{atm}{mol} \right]} \cdot 58,71 \left[\frac{gr Ni}{gr mol} \right] \cdot \left(10^9 \left[\frac{nm}{m} \right] \right)^2 = 0,0011 \left[\frac{gr metal}{m^2} \right]$$

Utilizando la ecuación (29):

$$0,00114 \left[\frac{gr metal}{m^2} \right] \cdot 61,66 \left[\frac{m^2}{gr ZrO_2} \right] = \frac{gr metal}{gr soporte}$$

Además, si se considera que la suma de la masa de metal y se soporte deben sumar 4 gramos se obtiene:

$$masa metal = 0,263 [gr]$$

$$masa ZrO_2 = 3,737 [gr]$$

Lo que corresponde a un 6,6%p/p para Ni/ZrO₂.

En la Tabla 9-1 se muestran los valores de la masa de sal cargada, masa de metal, masa de soporte, masa de oxígeno, el d_s y porcentaje en peso de metal en el catalizador.

Tabla 9-1 Determinación de las cargas en d_s y porcentaje en peso de metal de los catalizadores de Ni y Rh soportados en Al₂O₃ y ZrO₂.

Metal	Soporte	d_s [atm/nm²]	% p/p Níquel	Masa Ni [g]	$Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ [g]	Soporte [g]
Níquel	<i>Al₂O₃</i>	11,7	15	0,6	2,971	3,400
	<i>ZrO₂</i>	11,7	6,6	0,26	1,305	3,737
	Soporte	d_s	% p/p Rodio	Masa Rh [g]	$Rh(NO_3)_3 \cdot xH_2O$ [g]	Soporte [g]
Rodio	<i>Al₂O₃</i>	0,38	1	0,04	0,111	3,960
	<i>ZrO₂</i>	0,38	0,4	0,016	0,044	3,984

9.2 Anexo B: Procedimiento reacción de metanación de CO₂

Pasos preliminares:

- 1) **Encender el espectrómetro de masa y dejar en BAKEOUT (ver Anexo C: Uso del espectrómetro de masa).**
- 2) Chequear que el reactor este limpio y vacío.
- 3) Cargar la lana mineral en el reactor con ayuda del émbolo.
- 4) Cargar el lecho: 20 [mg] de catalizador + la cantidad de soporte que corresponda según la dilución a utilizar (ver **¡Error! No se encuentra el origen de la referencia.**).
- 5) Colocar el reactor en el equipo, asegurando los fittings.
- 6) **Colocar la termocupla** en aproximadamente la mitad del lecho.
- 7) Cerrar el horno.

Pre tratamiento:

- 1) Dar el paso de corriente con el interruptor de *REFORMING* de la pared, se encenderá la interface de temperatura de la torre.
- 2) Dar paso al H₂/He. Primero se abre el cilindro, luego la válvula de corte (chequear que la presión de salida esté siempre a 6 bar). En el equipo seleccionar el hidrógeno en la entrada que corresponda (selectora de 3 vías), y abrir la válvula de compuerta.
- 3) En el controlador se abre la válvula del canal correspondiente al hidrógeno (Canal 4) usando tecla *VOR*. Revisar que el *Gas Factor* corresponda a 1,5 para el He de carrier. Colocar la válvula en posición *Normal* y fijar 80 ml/min de flujo.
- 4) **Revisar fugas.**
- 5) Verificar que la válvula del flujómetro del equipo esté siempre abierta al máximo (Completamente hacia la izquierda).
- 6) Chequear flujo de H₂/He con ayuda del medido de flujo y cronómetro.
- 7) Colocar la rampa de temperatura de reducción del catalizador en el panel:
 - a. Acceder al menú: ▶ + ●
 - b. Usando ▶▲ seleccionar 72 (acceder) y confirmar con ●
 - c. Usando ▶▲ seleccionar 72 (acceder) y confirmar con ●
 - d. Colocar 36 (Cambiar Set Point) y confirmar con ●
 - e. Seleccionar la temperatura con las flechas ▶▲ y oprimir ●
 - f. Para salir del menú se oprimen nuevamente ▶ + ● hasta que vuelva a la pantalla inicial (todo en cero).

Tabla 9-2 Rampa de reducción catalizador.

Temperatura [°C]	Tiempo [min]
0-100	~5
100	30
100-500	~15
500	120

- 8) Enfriar el equipo. Fijar set point en la temperatura de reacción. Cerrar el paso de H₂/He, y dejar con un flujo de He de 80 [ml/min].

Reacción:

1) Esperar que se alcance la temperatura de reacción. Se deben alimentar los flujos de gases descritos en la tabla a continuación (idéntica a la Tabla 3-11):

Tabla 9-3 Flujos de reactantes utilizar para la reacción de metanación de CO₂.

Razón H ₂ /CO ₂	F CO ₂ /He [ml/min] (10%)	F H ₂ /He [ml/min] (10%)	F He [ml/min]
1	20	20	60
2	20	40	40
3	20	60	20
4	20	80	0

	F CO ₂ /He [ml/min] (10%)	F H ₂ /He [ml/min] (40%)	F He [ml/min]
5	20	25	55
6	20	30	50
7	20	35	45
8	20	40	40

- 2) El procedimiento de apertura de los cilindros y seteo de flujos de los gases es análogo al caso del pre tratamiento.
- 3) Se fija el primer flujo, esperar 15 min. para que las válvulas y la reacción alcancen el estado estacionario.
- 4) Medir y anotar el flujo total con el cronómetro y el medidor de flujos.
- 5) Tomar la primera inyección y llevarla al cromatógrafo (ver Anexo D: Uso del cromatógrafo).
- 6) Medir con el espectrómetro de masa durante 10 min. Tomar la segunda inyección y llevarla al cromatógrafo.
- 7) Cambiar al siguiente flujo y repetir el procedimiento.
- 8) Una vez terminadas las mediciones enfriar y apagar todo.
 - a. Desconectar y apagar el espectrómetro de masa (ver Anexo C: Uso del espectrómetro de masa)
 - b. Programar apagado del cromatógrafo.
 - c. Programar el reactor a 0°C para enfriarlo.
 - d. Dejar pasando He.
 - e. Cerrar todos los gases, tanto los cilindros como las válvulas.

9.3 Anexo C: Uso del espectrómetro de masa

Encendido del equipo:

- 1) Prender el equipo con el switch posterior.
- 2) Encender las bombas:
 - OK para acceder al menú
 - FUNCTIONS + OK
 - PUMP DOWN + OK (se prende la luz de accelerate)
- 3) Encender calefactores:
 - OK para acceder al menú.
 - FUNCTIONS + OK
 - TURN HEATERS ON + OK (se encienden luces de capillary e inlet)
- 4) Prender el computador (password: laboratorio)
- 5) Esperar a que se apague la luz de “ACCELERATE” y se encienda la luz “NORMAL”.
- 6) Abrir programa QUADERA, oprimir QMG. Verificar en el computador:
 - **La luz de filamento encendido debe estar apagada para la limpieza.**
 - La luz de conexión al equipo debe estar en verde.
- 7) Cerrar el QUADERA.

Iniciar BAKEOUT: Dejar siempre el equipo en limpieza (mínimo 2 horas)

- OK
- FUNCTIONS + OK
- BAKEOUT MANUAL + OK

Apagar el BAKEOUT:

- OK
- FUNCTIONS + OK
- BAKEOUT OFF

Toma de datos:

- 1) **Apagar BAKEOUT y registrar vacío en la planilla.**
- 2) Abrir programa QUADERA, oprimir QMG. En templates escoger “CO₂ metanación”.
- 3) Revisar que todos los gases se encuentren correctamente calibrados de acuerdo a la siguiente tabla:

Tabla 9-4 Masa asignadas para la toma de datos con el espectrómetro de masa.

Gas	Masa
CO ₂	44
O ₂	<u>32</u> y 16
He	4
H ₂ O	<u>18</u> y 16
CO	28
CH ₄	16
H ₂	2

- Los valores subrayados significan que son los dominantes.
- 4) Verificar que el “DWELL” esté en 1s.
 - 5) Encender el filamento.
 - a. **La luz de filamento encendido debe estar de color rojo.**
 - b. La luz de conexión al equipo debe estar en verde.
 - c. Esperar 5 minutos.
 - d. APAGAR EL FILAMENTO.
 - 6) Abrir la válvula de entrada (**con el filamento apagado**)
 - a. OK
 - b. FUNCTIONS
 - c. OPEN INLET VALVE + OK (SE ENCIENDE LUZ VENDE “INLET VALVE”)
 - d. Verificar aumento de presión (de 10^{-7} a 10^{-6} [mbar])
 - 7) Encender el filamento y comenzar las mediciones.
 - 8) Registrar el nivel de vacío en la planilla.

Exportar datos:

- 1) File → export → ASCII → seleccionar que exportar (Concentraciones) → Data Range → cycles (form ciclo 1 to ciclo n, ver la hora).
- 2) OK → seleccionar carpeta, los archivos se guardan en la siguiente dirección:
 - a. Mis documentos → Mi Quadera → Data → JGatica → Guardar
- 3) En Excel:
 - a. Importar → Datos → desde texto → buscar archivos QUADERA (.asc) → importar → campos delimitados → separadores (tabulaciones).

Apagado del equipo:

- 1) Poner STOP en el archivo para terminar la medición. Cerrar la toma de datos.
- 2) Guardar el archivo en el equipo.
- 3) Apagar el filamento y cerrar QUADERA.
- 4) Cerrar la válvula de entrada (OK →FUNCTION→CLOSE INLET VALVE).
- 5) OK →FUNCTIONS →SHUT DOWN. Y esperar el tiempo necesario (20 min. aproximadamente). Esperar mensaje de SISTEM OFF.
- 6) Apagar atrás.

9.4 Anexo D: Uso del cromatógrafo

Pasos preliminares:

- 1) Dar paso al He y abrir la válvula de abajo. Esperar 5 minutos para que entre gas a la línea.
- 2) Prender el computador (password: catálisis) y prender el equipo. El cromatógrafo mostrará un mensaje de error, el cual se le coloca aceptar y luego se presiona *log in* para ingresar a la toma de datos.
- 3) Crear la subcarpeta para guardar los resultados del análisis.
- 4) Abrir el programa TcNav.

Preparación cromatógrafo:

- 1) Una vez abierto el programa: Instrument → setup type → Method → CTRI Javier. El método fija las temperaturas, el flujo de gas y el tiempo de medición.
- 2) Llenar los campos de *Raw file path* y *Result file path* con la carpeta para guardar los archivos (copiar y pegar dirección desde el explorador).
- 3) En el campo *Base file name* escribir en nombre del archivo “*co2met*” el cual cuenta con 30 inyecciones previamente programadas.
- 4) Chequear que tenga ticket el comando *supress reports/plots*.
- 5) Cuando el equipo esté listo para medir tendrá las 5 luces en verde y dirá en un mensaje *ready*. El computador también dirá *ready*.
- 6) Se deben esperar 25 minutos antes de realizar la primera inyección.

Para cargar inyecciones extras:

- 1) Build → vial list → se abre una planilla de cálculo → editar → insertar, luego se proceden a agregar más inyecciones. En la columna *number* se escriben los números de la inyección manualmente.

Toma de datos:

- 1) Una vez transcurrido el tiempo de espera, se oprime la opción *ejecutar* en el cromatógrafo y comenzará una cuenta regresiva. Al sonar la bocina se inyecta la mezcla (2 ml) en el CANAL B.
- 2) El análisis de una inyección toma aprox. 8 minutos.
- 3) Una vez terminado el análisis de la muestra se oprime *Reprocess* → *Results* y se selecciona el archivo que quiero editar.

Análisis de datos:

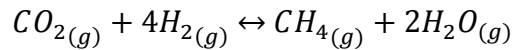
- 1) Ya en el archivo a analizar se presiona “*base line events*” y se borran las 3 últimas mediciones (las que estén por sobre los 8.5 min.) y se vuelve al archivo con “*return*” o “←”.
- 2) Se realiza zoom sobre los peaks con el click izquierdo.
- 3) Oprimir “*integración manual*” y se selecciona el peak para que el programa lo integre.
- 4) Luego se lleva el área del peak al archivo “*Conversiones.xlsx*”.
- 5) Se deben integrar los siguientes peaks:
 - a. Metano
 - b. Dióxido de carbono
 - c. Monóxido de Carbono
 - d. Hidrógeno

Apagado del cromatógrafo:

- 1) En el computador oprimir: *Instrument Setup* → *Apagado Clarus* (da lo mismo la carpeta). En *filename* colocar *Toff*
- 2) Pinchar donde dice “*Supress reports/plots*”
- 3) Esperar a que el programa termine el ciclo de apagado. Esperar mensaje de “*Ready*”.
- 4) Cuando las luces del cromatógrafo estén todas en verde, ir a *run* y oprimir “*release control*” → *Clarus 500* → *ok*.
- 5) Una vez liberado el equipo, se cierra el programa.
- 6) En el cromatógrafo se oprime “*Tools*” → *cerrar sesión* → *Sí*. Y se apaga el cromatógrafo con el botón lateral.
- 7) Se deja pasar He durante 5 minutos adicionales y se corta el gas (cerrar cilindro y válvula de abajo).

9.5 Anexo E: Aproximación al equilibrio termodinámico

La reacción utilizada en este trabajo es la reacción de metanación de CO_2 :



Como se dijo anteriormente, esta reacción es exotérmica y termodinámicamente favorable a temperatura ambiente con un $\Delta H_{298\text{K}} = -252.9 \text{ [kJ/mol]}$ y $\Delta G_{298\text{K}} = -130.8 \text{ [kJ/mol]}$. Sin embargo la energía libre de Gibbs aumenta rápidamente con la temperatura, y sobre los 500°C se vuelve positiva, haciendo espontánea la reacción opuesta a la metanación, es decir, el reformado de metano [16].

En esta memoria, no se trabajará a temperaturas mayores a los 300°C , sin embargo por seguridad se calculará el efecto de la reacción de reformado de metanol para ver si esta influye o no en las conversiones obtenidas para la metanación.

En el Gráfico 22 se observa la curva de equilibrio termodinámico para la reacción de metanación de dióxido de carbono [50]. En este se puede apreciar que para la temperatura de 300°C la conversión de equilibrio es cercana al 93%, por lo que para efectos de este trabajo, donde solo se alcanzan conversiones de hasta un 15% se presume que se estará muy lejos del equilibrio y por ende no se tendrán limitaciones termodinámicas considerables.

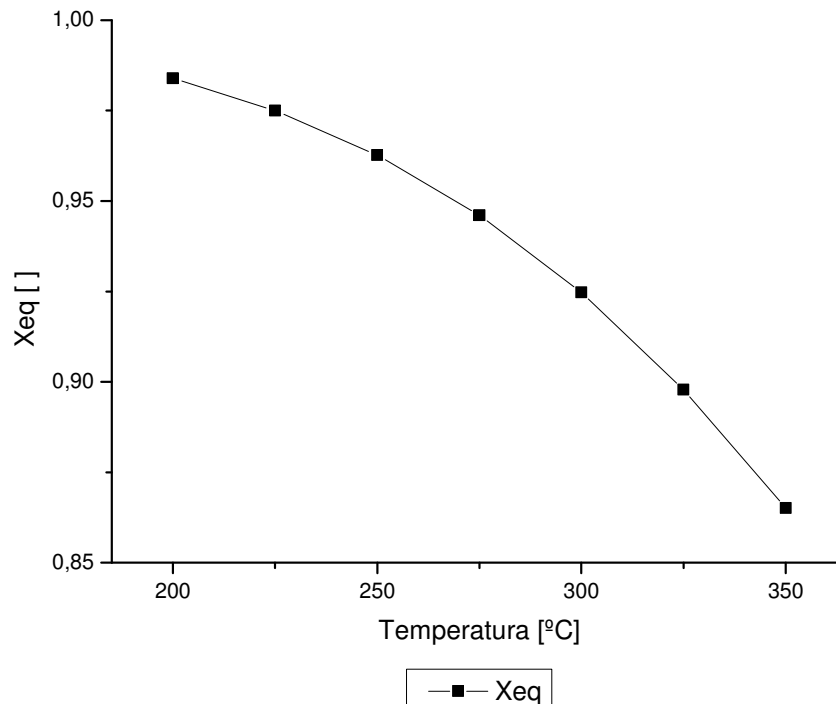
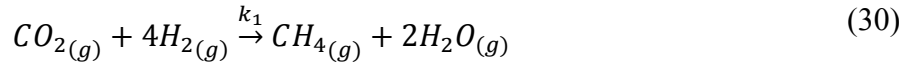


Gráfico 22 Curva de equilibrio termodinámico para la reacción de metanación de CO_2 [47].

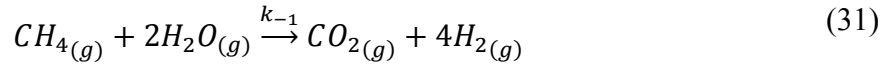
Con el objeto de determinar la influencia de la reacción inversa dentro de las conversiones obtenidas, se procederá a estimar su valor mediante el procedimiento descrito a continuación [51].

Debido a que la reacción es reversible, se puede escribir separadamente en dos reacciones y expresar su constante de equilibrio de la siguiente forma:

Reacción directa:



Reacción inversa:



Constante de equilibrio:

$$K_{CO_2} = \frac{k_1}{k_{-1}} = \frac{P_{CH_4} \cdot P_{H_2O}^2}{P_{CO_2} \cdot P_{H_2}^4} \quad (32)$$

Dónde:

P: presión parcial del gas [atm].

k: Constante cinética para la reacción directa (+) e inversa (-).

Si se toma el supuesto que la reacción es elemental, la ecuación de velocidad para la reacción puede ser escrita de la siguiente forma:

$$r_{CO_2} = k_1 P_{CO_2} P_{H_2}^4 - k_{-1} P_{CH_4} P_{H_2O}^2 \quad (33)$$

Si se inserta la constante de equilibrio dentro de la ecuación de la velocidad de reacción se tiene la siguiente expresión:

$$r_{CO_2} = k_1 P_{CO_2} P_{H_2}^4 \left(1 - \frac{1}{K_{CO_2}} \cdot \frac{P_{CH_4} P_{H_2O}^2}{P_{CO_2} P_{H_2}^4} \right) \quad (34)$$

La constante de equilibrio a 298[K] se puede calcular en función de la temperatura mediante la siguiente expresión [51, 41]:

$$\Delta G^\circ_{298} = -R \cdot T \cdot \ln K_{298} \quad (35)$$

Y haciendo uso de la ecuación (23) (Van't Hoff), se puede calcular la constante de equilibrio para diferentes temperaturas.

Los resultados del cálculo de la constante de equilibrio y de su recíproca se presentan en la Tabla 9-5.

Tabla 9-5 Constantes de equilibrio para la reacción de Metanación de CO₂ para diferentes temperaturas.

Temperatura [°C]	K [atm ⁻²]	K^{-1} [atm ²]
250	$1,1 \cdot 10^7$	$9,1 \cdot 10^{-8}$
275	$1,8 \cdot 10^6$	$5,5 \cdot 10^{-7}$
300	$3,6 \cdot 10^5$	$2,8 \cdot 10^{-6}$
325	$8,0 \cdot 10^4$	$1,3 \cdot 10^{-5}$

Pese a que los valores de la recíproca de la constante de equilibrio son *a priori* lo suficientemente pequeños para despreciarlos en una primera instancia, se decidió hacer el cálculo del término que le acompaña, el cual se denominará *b*.

$$\frac{P_{CH_4} P_{H_2O}^2}{P_{CO_2} P_{H_2}^4} \quad (36)$$

Los resultados de dicho cálculo se presentan en las Tablas 9-6, 9-7, 9-8 y 9-9 a continuación, para las cuales se observa que no existe un término *b* mayor a 10^{-3} . Por esa razón se concluye que la reacción de metanación solo ocurre en el sentido de la producción de metano.

Tabla 9-6 Valor del término *b* para las reacciones realizadas. Catalizador 15%p/p Ni/Al₂O₃, 275°C.

Dilución de pellet	λ	0	0	0	0
Dilución lecho	χ	100	500	900	1200
Razón H ₂ /CO ₂	1	$3,9 \cdot 10^{-4}$	$1,2 \cdot 10^{-4}$	$4,1 \cdot 10^{-4}$	$1,8 \cdot 10^{-5}$
	2	$1,3 \cdot 10^{-4}$	$4,1 \cdot 10^{-5}$	$1,1 \cdot 10^{-4}$	$3,4 \cdot 10^{-6}$
	3	$6,0 \cdot 10^{-5}$	$1,5 \cdot 10^{-5}$	$5,1 \cdot 10^{-5}$	$1,1 \cdot 10^{-6}$
	4	$3,3 \cdot 10^{-5}$	-	-	-
	4	$2,9 \cdot 10^{-5}$	$4,7 \cdot 10^{-6}$	2,17E-05	$4,9 \cdot 10^{-7}$
	5	$1,8 \cdot 10^{-5}$	-	-	-
	6	$1,1 \cdot 10^{-5}$	$1,9 \cdot 10^{-6}$	$9,3 \cdot 10^{-6}$	$1,9 \cdot 10^{-7}$
	7	$6,9 \cdot 10^{-6}$	-	-	-
	8	$4,2 \cdot 10^{-6}$	$1,0 \cdot 10^{-6}$	$3,9 \cdot 10^{-6}$	$8,1 \cdot 10^{-8}$

Dilución de pellet	λ	0	50	100	150
Dilución lecho	χ	0	0	0	0
Razón H ₂ /CO ₂	1	$2,3 \cdot 10^{-44}$	$1,1 \cdot 10^{-5}$	$4,3 \cdot 10^{-7}$	$1,7 \cdot 10^{-9}$
	2	$5,2 \cdot 10^{-7}$	$2,1 \cdot 10^{-6}$	$1,3 \cdot 10^{-6}$	$1,3 \cdot 10^{-6}$
	3	$4,8 \cdot 10^{-7}$	$1,3 \cdot 10^{-6}$	$8,2 \cdot 10^{-7}$	$1,7 \cdot 10^{-6}$
	4	$4,3 \cdot 10^{-7}$			
	4	$5,6 \cdot 10^{-7}$	$6,3 \cdot 10^{-7}$	$4,4 \cdot 10^{-7}$	$1,1 \cdot 10^{-6}$
	5	-			
	6	$3,1 \cdot 10^{-7}$	$3,1 \cdot 10^{-7}$	$1,7 \cdot 10^{-7}$	$5,1 \cdot 10^{-7}$
	7	-			
	8	$1,8 \cdot 10^{-7}$	$1,4 \cdot 10^{-7}$	$7,3 \cdot 10^{-8}$	$2,3 \cdot 10^{-7}$

Tabla 9-7 Valor del término b para las reacciones realizadas. Catalizador 6,6%p/p Ni/ZrO₂, 230°C.

Dilución de pellet	λ	0	0	0
Dilución lecho	χ	0	100	500
Razón H ₂ /CO ₂	1	$1,1 \cdot 10^{-43}$	$1,2 \cdot 10^{-43}$	$2,3 \cdot 10^{-3}$
	2	$4,8 \cdot 10^{-10}$	$1,2 \cdot 10^{-8}$	$3,9 \cdot 10^{-4}$
	3	$5,8 \cdot 10^{-10}$	$8,3 \cdot 10^{-8}$	$1,6 \cdot 10^{-4}$
	4	$1,7 \cdot 10^{-9}$	$1,0 \cdot 10^{-7}$	$7,8 \cdot 10^{-5}$
	4	$4,6 \cdot 10^{-9}$	$1,4 \cdot 10^{-7}$	$5,3 \cdot 10^{-5}$
	5	-	-	-
	6	$9,8 \cdot 10^{-9}$	$8,5 \cdot 10^{-8}$	$1,6 \cdot 10^{-5}$
	7	-	-	-
	8	$7,5 \cdot 10^{-9}$	$4,6 \cdot 10^{-8}$	$5,8 \cdot 10^{-6}$

Tabla 9-8 Valor del término b para las reacciones realizadas. Catalizador 1%p/p Rh/Al₂O₃, 270°C.

Dilución de pellet	λ	0
Dilución lecho	χ	500
Razón H ₂ /CO ₂	1	$6,3 \cdot 10^{-4}$
	2	$2,2 \cdot 10^{-4}$
	3	$1,1 \cdot 10^{-4}$
	4	$6,4 \cdot 10^{-5}$
	4	$4,7 \cdot 10^{-5}$
	5	-
	6	$2,2 \cdot 10^{-5}$
	7	-
	8	$1,1 \cdot 10^{-5}$

Tabla 9-9 Valor del término b para las reacciones realizadas. Catalizador 0,4%p/p Rh/ZrO₂, 270°C.

Dilución de pellet	λ	0
Dilución lecho	χ	500
Razón H ₂ /CO ₂	1	$1,2 \cdot 10^{-4}$
	2	$4,9 \cdot 10^{-5}$
	3	$2,2 \cdot 10^{-5}$
	4	$1,4 \cdot 10^{-5}$
	4	$1,1 \cdot 10^{-5}$
	5	-
	6	$5,0 \cdot 10^{-6}$
	7	-
	8	$3,1 \cdot 10^{-6}$

9.6 Anexo F: Cálculo de la conversión

Para cálculo de la conversión alcanzada por el sistema de reacción, se tuvo que solventar la dificultad de no poder medir concentraciones, y en particular no poder medir la concentración de CO_2 en la entrada del sistema y así cuantificar de manera correcta el CO_2 transformado. Para corregir esto, se realizó una línea base, con el reactor vacío, con el objeto de cuantificar con que concentraciones entran los gases al sistema. Como la proporción de flujos utilizada en cada reacción es la misma, se asumirá que esta línea base no cambia por el período de semana luego de la cual se vuelve a medir una nueva línea base.

Por lo tanto, para calcular la conversión se decidió por una fórmula en la cual se pueda cuantificar el CO_2 que entra al sistema en función de la línea base y las salidas, en un denominado CO_2 equivalente, y así calcular la conversión mediante la siguiente fórmula:

$$x_{\text{CO}_2} = 1 - \frac{CO_{2\text{salida}}}{CO_{2\text{equivalente}}} \quad (37)$$

$$CO_{2\text{equivalente}} = CO_{2\text{salida}} + CH_4^*_{\text{salida}} + CO^*_{\text{salida}} \quad (38)$$

De acuerdo a lo presentado en el capítulo de reacciones laterales, la entrada de gases al sistema ya cuenta con una concentración de CH_4 y CO provenientes de los cilindros de CO_2 y H_2 , cuantificada por la línea base, por lo que las concentraciones de estos gases a la salida del sistema fueron corregidas de la siguiente forma:

$$CH_4^*_{\text{salida}} = CH_{4\text{salida}} - CH_{4\text{línea base}} \quad (39)$$

$$CO^*_{\text{salida}} = CO_{\text{salida}} - CO_{\text{línea base}} \quad (40)$$

El cálculo anterior de conversión tiene asociados diversos supuestos, los cuales se presentan a continuación:

- La línea base no cambia sustancialmente de una semana a otra.
- El CO_2 que entra al reactor puede salir únicamente en forma de CO_2 , CH_4 y CO , por lo que se supone que el balance de carbonos coincide entre salida y entrada.
- No se genera carbono depositado en la superficie del catalizador o si se genera es despreciable.