



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

ESTUDIO DE LA SÍNTESIS DE GAS NATURAL SINTÉTICO A PARTIR DE CO_2
SOBRE UN SISTEMA MONOLÍTICO DE CaTiO_3 DOPADO CON NÍQUEL

MEMORIA PARA OPTAR AL TÍTULO DE INGENIERO CIVIL QUÍMICO

KURT ANDREAS BERNHARDT LAVÍN

PROFESOR GUÍA:

FRANCISCO GRACIA CAROCA

MIEMBROS DE LA COMISIÓN:

RODRIGO ESPINOZA GONZÁLEZ

HUMBERTO PALZA CORDERO

SANTIAGO DE CHILE

2019

ESTUDIO DE LA SÍNTESIS DE GAS NATURAL SINTÉTICO A PARTIR DE CO₂ SOBRE UN SISTEMA MONOLÍTICO DE CaTiO₃ DOPADO CON NÍQUEL

La metanación de CO₂ ha sido una reacción de gran interés el último tiempo debido a que permite la recaptación de este compuesto, pudiendo eventualmente aportar en la disminución de la contaminación atmosférica causada por este gas. Además, el metano es de amplio uso en la industria como combustible.

De los catalizadores usados para llevar a cabo la metanación de CO₂, el níquel soportado en titanato de calcio con una carga metálica de 10% ha mostrado una alta actividad catalítica en la reacción, obteniendo una conversión de CO₂ igual a 64% y selectividad hacia el metano de 98% a 350°C, y además tiene un bajo costo económico.

Este trabajo tiene como objetivo determinar los parámetros óptimos en la elaboración de un catalizador monolítico de Ni soportado en CTO a pequeña escala, para su uso en la reacción de metanación de CO₂. Para esto, se estudiaron dos metodologías de fabricación del monolito: fabricación de un cerámico por molde e impresión 3D convencional del material cerámico, y se variaron los parámetros de fabricación más relevantes en el desempeño catalítico.

Para la fabricación por molde, se utilizó silicato de sodio, hidroxipropilmetilcelulosa (HPMC) y metilcelulosa (MC) como compuestos aglomerantes de la mezcla precursora. Se investigó el efecto del número de canales en el molde entre 4 y 7, el tiempo de secado del molde previo a la calcinación del cerámico considerando uno rápido de 1 día a 20°C y 1 día a 50°C, uno medio de 2 días a 20°C y 3 días a 50°C y uno lento de 7 días a 20°C y 1 día a 50°C. Se modificó la temperatura de calcinación entre 600°C y 750°C, y la concentración del aglomerante para el cual se obtuvieron mejores resultados.

Para la impresión convencional, se utilizó silicato de sodio, HPMC, MC y Pluronic F-127 como compuestos modificadores de viscosidad para la pasta de extrusión, así como distintos parámetros de impresión con tal de imprimir la estructura de forma correcta.

La fabricación por molde generó mejores resultados que la impresión convencional, debido a su menor costo, facilidad de operación y accesibilidad a las herramientas.

Los parámetros óptimos encontrados fueron el uso de HPMC como aglomerante por sobre los otros, a una concentración de 4% en peso ya que el silicato de sodio contamina la estructura disminuyendo el rendimiento catalítico y el MC presenta peor rendimiento. Un secado lento previo a la calcinación demostró ser clave para la resistencia estructural y para mejorar la actividad catalítica. El óptimo encontrado fue de 7 días a 20°C y un día a 50°C. Una mayor temperatura de calcinación influye negativamente sobre el rendimiento del catalizador, y el mejor resultado se obtuvo a los 600°C. Por último, no se encontró una diferencia significativa al variar el número de canales del molde.

Finalmente, la conversión de CO₂ obtenida fue de 70% y la selectividad hacia el metano de 99% para el monolito fabricado con los parámetros óptimos.

A mis padres...

Agradecimientos

Partir por agradecer a mis padres todo el cariño, ayuda, la formación y educación que me regalaron. A mi familia por todas las veces que me ayudaron a concretar mis proyectos de vida, aun cuando las cosas se veían muy difíciles. Gracias por el colegio que ahora me permite hablar inglés y ver las cosas de manera diferente, crítica y comprometida. Por el viaje a Australia, que me marcó para el resto de mi vida y me ayudó a consolidar el inglés que aprendí. Gracias por los viajes que me llevaron a conocer el mundo desde pequeño. Y finalmente, gracias por dejarme elegir la carrera que quise, y ayudarme a estudiar en la universidad.

A la Universidad de Chile, gracias por el compromiso de los profesores y funcionarios con los alumnos, que noté en todos los ramos y actividades académicas en las que participé. A los profesores Francisco Gracia, Rodrigo Espinoza, Humberto Palza y Raúl Quijada, por su ayuda en la realización de este proyecto. Agradezco de manera especial a los profesores Francisco Gracia y Luis Améstica, que marcaron mi paso por el departamento de Ingeniería Civil Química y me ayudaron a tomar la decisión más importante que he tenido en mi carrera profesional hasta ahora.

Por último, gracias a mis amigos del colegio y de la universidad, por todos los buenos momentos y el apoyo en mi paso por la u. En especial a mis dos amigos más cercanos de la carrera, que me ayudaron en todos los ramos que pasamos juntos y separados.

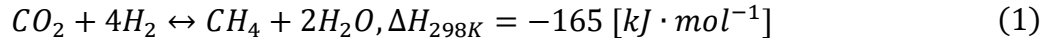
Tabla de contenido

1	Introducción	1
1.1	Antecedentes Generales.....	1
1.2	Descripción del Proyecto y Justificación	2
2	Objetivos.....	4
3	Marco Teórico.....	5
3.1	Reacciones químicas	5
3.2	Soporte catalítico	5
3.3	Materiales cerámicos	6
3.4	Monolito de CaTiO_3	7
3.5	Impresión 3D.....	10
4	Metodología.....	12
4.1	Síntesis de CaTiO_3 dopado con Níquel.....	12
4.2	Fabricación por Molde.....	12
4.3	Fabricación por Extrusión.....	16
4.4	Set-up Mediciones de Actividad Catalítica	17
5	Resultados.....	19
5.1	Tipo de aglomerante	19
5.2	Tiempo de secado.....	20
5.3	Temperatura de calcinación	20
5.4	Efecto del molde	21
5.5	Efecto de la concentración	21
5.6	Impresión 3D.....	22
5.7	Prueba de estabilidad.....	23
6	Discusiones	25
7	Conclusiones	30
8	Bibliografía.....	32
9	Anexos.....	34
9.1	Anexo A.....	34
9.2	Anexo B.....	40
9.3	Anexo C	45
9.4	Anexo D	47
9.5	Anexo E.....	48
9.6	Anexo F.....	50

1 Introducción

1.1 Antecedentes Generales

Recientemente, la metanación de dióxido o monóxido de carbono (CO_2/CO) ha sido una reacción de particular atención debido al creciente interés en la disminución de emisiones contaminantes y la demanda de gas natural. La reacción de formación de metano a partir de dióxido de carbono es también conocida como reacción de Sabatier y se presenta a continuación [1]:



El níquel, en comparación con otros metales, es menos costoso, más abundante y presenta una actividad catalítica relativamente alta. Existen diferentes materiales que han sido usados como soporte para átomos de níquel, como por ejemplo Al_2O_3 , SiO_2 , CeO_2 y CaTiO_3 . Sin embargo, está comprobado que el níquel soportado sobre titanato de calcio (CaTiO_3) presenta un mejor desempeño en la metanación de CO y CO_2 que otros soportes, debido a su mayor actividad a altas temperaturas, estabilidad térmica y resistencia a la deposición de carbono [2].

Numerosas pruebas se han realizado a escala de laboratorio para determinar de la actividad catalítica de Ni/CTO bajo distintas condiciones de operación. Se ha determinado que, bajo condiciones específicas, es posible alcanzar conversiones de hasta 90% y selectividades de CH_4 de hasta un 80%, utilizando CTO dopado con Ni al 10 % en peso en reactores de lecho fijo [3], donde la superficie de contacto entre el catalizador y los reactantes es lo más alta posible. No obstante, esto tiene como consecuencia que el tratamiento sea exclusivo para flujos pequeños de gas y se deban utilizar presiones altas de entrada para contrarrestar la caída de presión que conlleva el uso de este tipo de reactores (Ilustración 1). Debido a lo anterior, surge la necesidad de crear un sistema escalable industrialmente, capaz de tratar un flujo mayor de gas para su aplicación en procesos industriales.

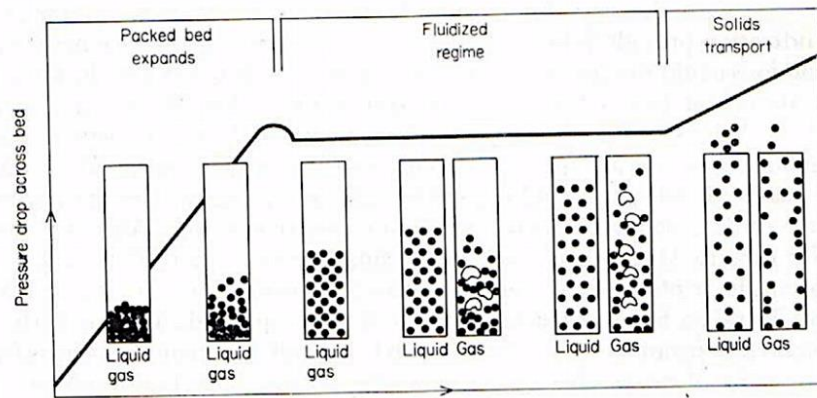


Ilustración 1 - Caída de presión de un reactor de lecho fijo. [4]

Una de las posibles alternativas para disminuir la pérdida de carga a través del reactor es el uso de un sistema catalítico en forma de monolito, el cual permite el flujo de gas sin una caída de presión significativa. Este tipo de estructuras se utilizan ampliamente en las industrias que procesan gases, como la de vehículos a combustión, dado que permiten el procesamiento del flujo de gases de salida de forma ordenada, duradera y resistente al estrés mecánico. Una estructura de monolito posee la ventaja de ofrecer menor resistencia al flujo de gas y proporcionar una amplia superficie de contacto. En la Ilustración 2 se presenta una imagen de un catalizador vehicular, donde se puede apreciar la alta superficie de contacto que existe entre el gas y el sólido, debido a la gran cantidad de canales existentes de pequeño diámetro.

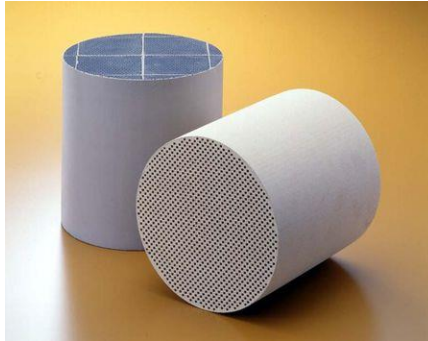


Ilustración 2 - Monolito De Flujo De Gas De Pared De Forma Cilíndrica. A La Izquierda: Carburo De Silicio. A La Derecha: Cordierita. [5]

En general, los monolitos están hechos con materiales cerámicos capaces de trabajar a altas temperaturas y recubiertos con el catalizador. De esta forma, la estructura es resistente a esfuerzos mecánicos y tiene un alto rendimiento catalítico en la reacción. Sin embargo, uno de los problemas que presentan los catalizadores es el desgaste del material expuesto y su contaminación.

1.2 Descripción del Proyecto y Justificación

El siguiente proyecto busca estudiar la fabricación de un sistema catalítico de titanato de calcio dopado con un 10% de Ni con forma de monolito, y evaluar tanto su actividad catalítica como estabilidad térmica/estructural para la catálisis de la reacción de metanación de CO_2 .

Se pretende que el monolito sea fabricado en su totalidad del material catalizador, de esta manera, el catalizador tendría una vida útil prolongada y presentaría un mejor comportamiento frente al desgaste de la superficie por el uso.

Para la construcción del monolito, se han considerado dos métodos de fabricación basados en tecnología de manufactura aditiva y con la posibilidad de escalarlo a la industria. El primero es la elaboración por medio de un molde plástico que desaparece al final de la elaboración, mientras que el segundo es la construcción directa del material utilizando una impresora 3D.

En el primero, se pretende construir un molde que sea capaz de soportar la mezcla catalítica durante su conformación, con tal de otorgarle la forma de monolito. Sin embargo, además de soportarlo debe ser posible su extracción una vez conformada la estructura.

En el segundo, se pretende dar forma al monolito utilizando una impresora 3D capaz de imprimir con el material.

Todo esto con el objetivo de generar un catalizador que funcione para grandes flujos de gases que pueda capturar parte del dióxido de carbono emitido, por ejemplo, en chimeneas industriales, para disminuir las emisiones a la atmósfera en el marco de un planeta donde el efecto invernadero se ha hecho más notorio cada año.

2 Objetivos

Como objetivo general del proyecto de tesis, se pretende fabricar un catalizador monolítico de Ni soportado en CTO a pequeña escala, que presente actividad catalítica en la reacción de Sabatier (1) y (2) y determinar las condiciones óptimas de síntesis.

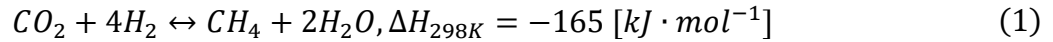
Para esto, se han propuesto los siguientes objetivos específicos:

1. Estudiar y realizar un análisis comparativo entre la impresión 3D convencional y la extrusión por molde para la construcción de un monolito catalítico auto-sustentado basado en CTO dopado con un 10% en peso de Ni.
2. Optimizar los parámetros del proceso de síntesis seleccionado. Entre los parámetros a estudiar están el tipo de aglomerante usado, la fracción másica de aglomerante, estructura del molde (dimensiones geométricas, número de canales), la velocidad de barrido, el diámetro de boquilla de extrusión, las dimensiones estructurales (grosor de pared, altura, diámetro de cilindro), temperatura y tiempo de calcinación del monolito.
3. Analizar la actividad catalítica y selectividad del monolito catalítico en un sistema de reacción en flujo. Se analizarán la conversión de CO_2 y la selectividad a CH_4 , en función de la temperatura (entre 200°C y 400°C) y presiones parciales de CO_2 (entre 0,01 atm y 0,10 atm) e H_2 (entre 0,01 atm y 0,40 atm).
4. Estudiar la estabilidad térmica catalítica del monolito durante la operación en condiciones de reacción ($T=350^\circ\text{C}$, razón $\text{H}_2/\text{CO}_2=4$) por al menos 48 horas, y comparar su desempeño con respecto a un sistema catalítico de lecho empacado, con similar masa de catalizador y condiciones de reacción.

3 Marco Teórico

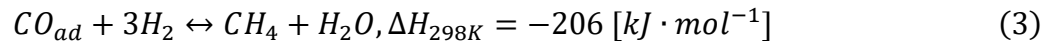
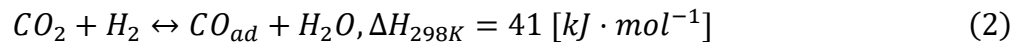
3.1 Reacciones químicas

Bajo condiciones favorables, la reacción de Sabatier (ecuación 2) permite obtener gas metano de forma exotérmica a partir de la hidrogenación de dióxido de carbono.



Se han llevado a cabo bastantes estudios respecto al mecanismo que sigue esta reacción, y se ha podido concluir que depende principalmente del tipo de catalizador presente y de la relación molar de alimentación entre el hidrógeno y el dióxido de carbono. Los estudios basados en catalizadores de níquel demuestran que existen dos mecanismos por los cuales el CO_2 se transforma en metano en base a los compuestos intermediarios que se forman. En el primero, el intermediario es el monóxido de carbono (CO), mientras que en el segundo es el metanoato (HCOO). Ambos mecanismos coinciden en que un subproducto de la reacción es el monóxido de carbono.

En general, el mecanismo que se considera más probable para este tipo de catalizadores es el primero, en donde el CO actúa como intermediario según las ecuaciones (2) y (3) [1]:



Se define la conversión respecto al dióxido de carbono y selectividad respecto al metano de la reacción química como:

1. Conversión: Fracción de moles reaccionados en el volumen de control.

$$X_{CO_2} = \frac{N_{CO_2,e} - N_{CO_2,s}}{N_{CO_2,e}} \quad (4)$$

2. Selectividad: Fracción de moles de producto deseado respecto del total de moles de producto.

$$S_{CH_4} = \frac{N_{CH_4,s}}{N_{CH_4,s} + N_{CO,s}} \quad (5)$$

Con el uso de estos indicadores se puede caracterizar la evolución de una reacción y si se está efectuando de manera eficiente. Lógicamente, se espera un valor alto tanto para la conversión como para la selectividad. De esta forma, se estará maximizando la producción de metano.

3.2 Soporte catalítico

La elaboración de un catalizador monolítico considera dos factores relevantes. El primero es la actividad catalítica del mismo, donde por lo general, una mayor actividad catalítica está directamente relacionada con el área específica del catalizador. El área específica se define como la superficie por unidad de masa del catalizador y depende principalmente

del volumen de poros del material y de su estado de agregación. Dado que el área superficial se maximiza cuando el tamaño de partícula es menor, los catalizadores presentan su máxima actividad catalítica estando en forma de polvo. Sin embargo, si se desea una estructura distinta, como es en este caso, se aumenta la dependencia de la porosidad del material ya que la mayoría de las partículas están cohesionadas, disminuyendo el área expuesta. El segundo factor es la resistencia mecánica de la estructura que en general, depende de la forma y el diseño estructural. Sin embargo, también tiene una fuerte dependencia el tipo de material, en este caso, el tipo de cerámico. Un cerámico con un volumen de microporos alto, presenta una menor cohesión entre partículas y por lo tanto menor resistencia estructural. Este factor se ve afectado por la formulación del cerámico, y por la etapa de sinterización

Está demostrado que el níquel presenta alta actividad catalítica sobre la reacción de metanación si se utiliza un buen soporte. En estudios realizados previamente, se comprobó que el níquel soportado sobre titanato de calcio (CaTiO_3) presenta una alta actividad catalítica y buen rendimiento hacia el metano si se trabaja bajo ciertas condiciones. En particular, los mejores resultados en términos de conversión y selectividad hacia el metano se encontraron ocupando el CTO dopado con Ni al 10% y a una temperatura de 350 °C. Por lo que las pruebas realizadas durante el proyecto se realizarán a esa temperatura. Este estudio se realizó en un reactor de flujo continuo conteniendo un lecho catalítico con el catalizador pulverizado [3]. Los resultados para la conversión, selectividad y área superficial del polvo catalítico de CTO/Ni se muestran en la siguiente tabla:

Tabla 1 - Conversión, selectividad, rendimiento y área superficial de 100 mg de catalizador CTO dopado con 10% de Ni en polvo a 350 °C para un flujo de 80 ml/min de gas.

Material	Conversión [%]	Selectividad [%]	Área superficial [m^2/g]
CTO/Ni 10%	64,4	98,8	27,0

De acuerdo con los resultados mostrados en la tabla 1, se espera fabricar un monolito que alcance una conversión de CO_2 cercana al 60% y una selectividad al CH_4 cercana al 90 %.

Considerando que el área superficial de un sólido aumenta al disminuir el tamaño de partícula, para una misma masa de catalizador dispuesto en forma monolítica, se espera lograr una conversión menor respecto a la del lecho empacado.

3.3 Materiales cerámicos

Los cerámicos son materiales muy comunes en el mundo real, debido a su amplia funcionalidad en distintos medios.

En general, se comportan como aislantes térmicos y eléctricos, presentan una gran dureza, elevado punto de fusión (sobre 1500 °C) y gran resistencia a la compresión y corrosión. Sin embargo, suelen ser frágiles, no se flectan y tampoco resisten fuerzas de tensión.

Debido a su elevado punto de fusión, el procesamiento termo mecánico no es una alternativa factible para la formación de estructuras cerámicas, por lo que su fabricación se realiza a partir del material en polvo.

El procedimiento es estándar para la mayoría de los materiales cerámicos. En primer lugar, se debe sintetizar el polvo del material, en este caso, titanato de calcio dopado con níquel. Luego, el polvo se mezcla con agua hasta formar una pasta viscosa que se debe dar forma a través de un molde. A veces se añade un compuesto aglomerante a la mezcla con la finalidad de dar mayor resistencia al cerámico moldeado. El molde con la pasta se deja secar hasta que el agua se haya evaporado y se haya formado una estructura estable capaz de ser manejada. A esta estructura se le conoce como cerámico “verde” debido a que aún no está consolidada. El paso siguiente es someter el cerámico verde a un tratamiento con calor denominado sinterización. En este paso, se calcina el material a una temperatura ligeramente menor a la de fusión logrando que los compuestos aglomerantes se evaporen y la estructura se consolide. Durante el tratamiento, los átomos del material migran y difunden a través de los límites de las partículas fusionándose, generando una estructura sólida rígida. [6]

La sinterización disminuye el tamaño de los poros en la estructura cristalina, lo que disminuye su área superficial y aumenta la densidad del material mejorando las propiedades mecánicas. En general, se calcina el material a una temperatura y por un tiempo suficiente para que la densidad del cerámico resultante sea cercana a un 96 – 98 % de la teórica.

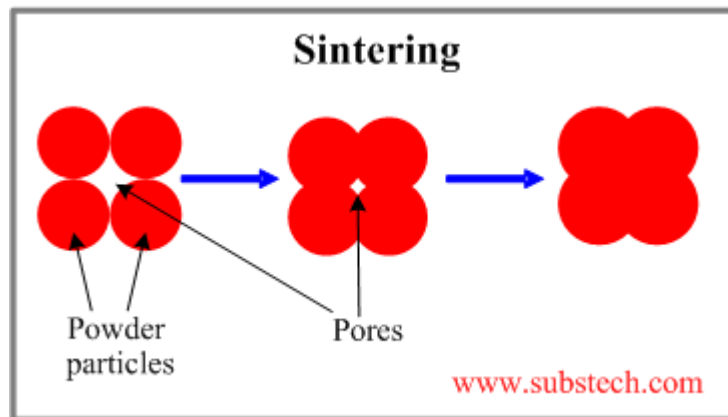


Ilustración 3 – Proceso de sinterización. [7]

3.4 Monolito de CaTiO_3

El titanato de calcio es una sal de calcio unida al ion titanato cuya estructura cristalina es del tipo perovskita (en específico ABO_3). Su síntesis ha sido de importante investigación últimamente debido a la relevancia de los compuestos en diferentes áreas de la industria. Típicamente los materiales con este tipo de estructura son superconductores, presentan conductividad iónica y otras propiedades dieléctricas útiles en el área electrónica y telecomunicaciones. A su vez en el área de la ingeniería química, es un material ampliamente usado en catalizadores.[8] En particular uno de los usos más importantes del titanato de calcio es como capacitor en circuitos electrónicos. [9] Por último, ha demostrado buenos resultados como catalizador de la reacción de Sabatier como se mencionó anteriormente.

Como se dijo anteriormente, la formación de una estructura cerámica comienza con la elaboración del material en polvo. Normalmente, el titanato de calcio se sintetiza haciendo reaccionar carbonato de calcio y dióxido de titanio a altas temperaturas (1300 °C). Sin embargo, en este trabajo se utilizará el método de sol-gel que permite la síntesis a bajas temperaturas. Este método consiste en utilizar un agente quelante (ácido cítrico) para formar una red polimérica que aumente la viscosidad de una solución entre el catión metálico y el óxido correspondiente (Ca^{+2} y TiO_2). La solución creada es una emulsión estable donde los compuestos se encuentran homogéneamente distribuidos. El paso siguiente corresponde a evaporar el solvente del gel para crear el conglomerado polimérico que luego se calcina para concretar la reacción entre el metal y el óxido.[10]

En la siguiente figura se pueden notar las diferentes vías por las cuales sintetizar cerámicos mediante el proceso sol-gel. El método utilizado en la investigación corresponde a la evaporación del solvente y tratamiento por calor.

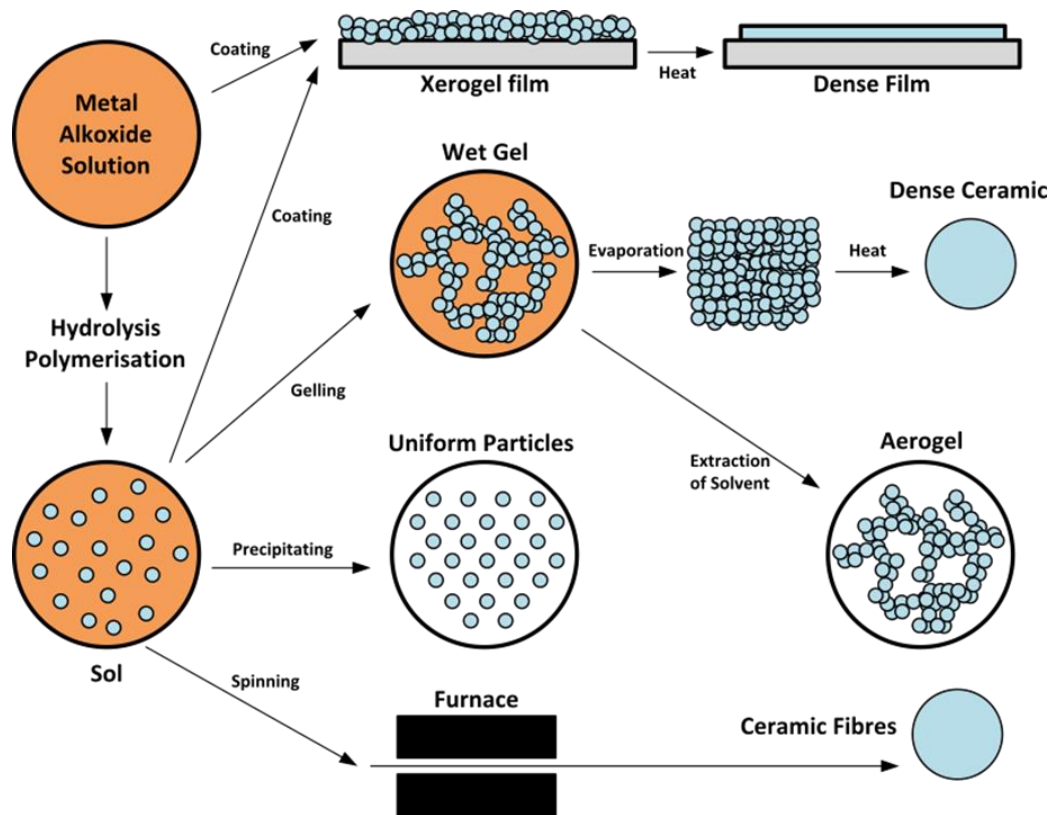


Ilustración 4 - Métodos de preparación de materiales cerámicos por solución gel.

Una vez obtenido el titanato de calcio, este se pulveriza para preparar una solución acuosa que, al secarse dentro de un molde, se convierte en la figura cerámica verde según se comentó en la sección anterior. Este paso es de mucha importancia en la preparación, puesto que en muchos casos la solución obtenida no es una suspensión coloidal estable, y las partículas podrían decantar en el molde generando vacancias indeseables. Es por eso que, en otros proyectos relacionados a la fabricación de estructuras cerámicas en forma de monolitos, se utilizan aglomerantes (compuestos espesantes o emulsionantes) que ayudan a la homogenización de la mezcla y generan una emulsión que se mantiene estable durante el secado y calcinación, y a veces hasta

otorgan mejores propiedades mecánicas al catalizador. Dos de los aglomerantes investigados en literatura son el silicato de sodio y la hidroxipropilmetilcelulosa.

En el primer caso, el silicato de sodio se mezcla con polvo cerámico (alúmina, zirconia), se deja secar a distintas temperaturas y luego se calcina a alta temperatura por 8 horas para conformar una estructura sólida que luego se impregna con el catalizador. Además de actuar como emulsionante, el silicato de sodio demostró otorgar un soporte estructural extraordinario al catalizador. [11]

En el segundo caso, hidroxipropilmetilcelulosa (HPMC) se utilizó como compuesto aglomerante y modificador de viscosidad. Este compuesto es un polímero usado ampliamente en la industria farmacéutica como excipiente y emulsionante. El compuesto es una cadena polimérica de celulosa, pero sustituido con radicales hidroxipropoxilo y metoxilo en el monómero. El grado de sustitución indica qué porcentaje de los monómeros se encuentra sustituido con cada radical respectivamente. Está demostrado que, al poseer sustituciones con radicales polares como el hidroxipropoxilo, la cadena polimérica se hace más hidrofílica, lo que le permite una mejor dilución en agua, pero un peso molecular mayor. Una representación del compuesto se puede ver en la siguiente figura:

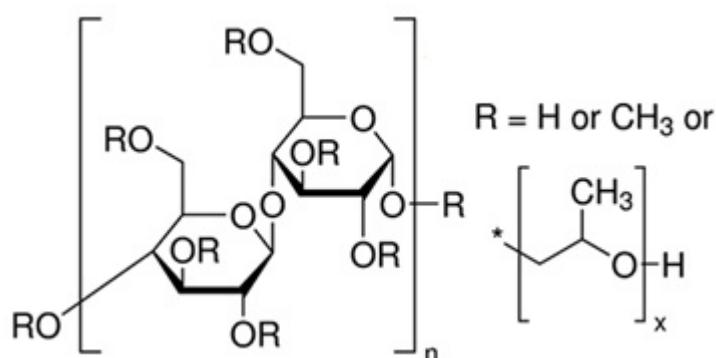


Ilustración 5 - Fórmula molecular hidroxipropilmetilcelulosa. [12]

En dichos experimentos, el HPMC se mezcló con el catalizador en suspensión líquida para generar una emulsión estable y viscosa con la capacidad de ser extruida mediante el uso de impresoras 3D. [13] Esta propiedad se puede aprovechar en la etapa de la preparación del precursor del cerámico para generar una emulsión viscosa estable al menos durante el tiempo que dure el secado del molde.

Una tercera alternativa es la metilcelulosa propiamente tal. A pesar de no estar hidroxilada, sigue siendo un compuesto utilizado como emulsionante y podría tener resultados favorables al ser menos escasa que la hidroxipropilmetilcelulosa. Al contrario del HPMC, este compuesto no posee como radical sustituyente el hidroxipropoxilo, haciéndolo un polímero menos hidrofílico. Una representación del compuesto se puede ver en la siguiente figura:

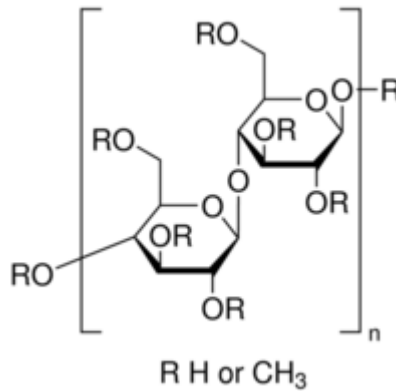


Ilustración 6 - Fórmula molecular metilcelulosa.

La cuarta alternativa es el uso de la solución gel previo a su calcinación, que correspondería al precursor del CTO, pero aún no conformado. De esta manera, se espera que, al secarse, se consolide una masa sólida, uniforme y homogénea dentro del molde. Luego, una vez calcinada, se conforme la estructura cerámica correspondiente de forma sólida y compacta.

3.5 Impresión 3D

La fabricación por adición (additive manufacturing) es un método que permite la rápida fabricación de objetos tridimensionales de geometría compleja. Otras ventajas son el bajo costo de operación y de materiales, la customización y en general el bajo tiempo de manufactura. Existen distintos tipos de impresión en 3D, según la metodología en la que se basan. El más común y de fácil acceso es el de extrusión directa de material (Direct inkjet printing), que además es ampliamente utilizado en la elaboración de cerámicas, debido a que en otros métodos de impresión 3D se necesita disolver el líquido precursor en resina, lo que es generalmente difícil debido a la baja solubilidad. [14]

La impresión 3D por extrusión directa consiste en una técnica de impresión por capas (layers) en la que se concentra el material extruido de acuerdo con las propiedades reológicas que se requieran y este se extruye a través de una punta de un diámetro específico capa por capa. Dentro de los materiales que se usan comúnmente para este tipo de impresión, están los cerámicos, además de polímeros y sistemas coloidales. Por lo que es una buena alternativa para realizar el trabajo. [13]

Para imprimir con esta técnica, es necesario primero diseñar un modelo tridimensional con un formato apto para su impresión, que depende de la impresora y el software asociado. Existen muchas consideraciones al momento de imprimir utilizando esta técnica. Una vez diseñado el modelo tridimensional, un software específico de la impresora permite configurar los parámetros más importantes de la impresión que se detallan a continuación.

Número de capas:

Primero, se debe especificar el número de capas que se utilizarán para construir la figura. Cada capa representa un corte transversal a la estructura en el plano X, Y. Un mayor número de capas disminuye el ancho de cada una y aumenta la resolución del objeto

final, pero toma más tiempo de impresión y a veces requiere de un diámetro de extrusor más pequeño.

Diámetro de extrusor:

El diámetro de extrusor es el segundo parámetro relevante para la impresión, y debe ser lo suficientemente pequeño para poder extruir un filamento del tamaño requerido. Mientras más pequeño, mayor es la resolución que se puede alcanzar. Sin embargo, el tipo de punta también restringe el tipo de material para extruir.

Tipo de punta:

En general, una punta más alargada y de menor diámetro requiere de un material de poca viscosidad y mayor presión de salida. Para materiales viscosos y sistemas coloidales sólidos como los cerámicos, es recomendable una punta cónica de plástico suave.

Presión y velocidad de barrido:

Tanto la presión con la que se extruye el material como la velocidad de barrido del extrusor determinan la cantidad de material depositado por capa. Es importante definir cuidadosamente la cantidad de material expulsado porque así se define la resolución de la capa que se está construyendo.

Rellenado del objeto:

Para cada fabricación, se debe escoger un tipo de relleno. Este parámetro define la densidad de relleno del objeto en su totalidad. Se define qué tipo de mallado se realizará capa por capa. Un mallado más condensado conlleva a un relleno más denso y por lo tanto mayor resistencia estructural, sin embargo, se utiliza más material.

Material:

El material debe ser capaz de ser extruido por la punta extrusora con facilidad. Para ello, en el caso de los cerámicos, el polvo seco se debe mezclar con algún agente espesante o emulsionante que luego desaparezca durante la calcinación. En otras investigaciones revisadas en bibliografía, se ha utilizado hidroxipropilmetilcelulosa como modificador de viscosidad para este fin. En el mismo proyecto, este compuesto se utilizó con óxido de aluminio para crear un monolito cerámico mediante impresión 3D. [13]

Un sistema binario de compuestos aglomerantes fue realizado en otras investigaciones, en conjunto con ZSM-5 (Zeolita Socony Mobil – 5) para formar un monolito cerámico a través de impresión 3D. El sistema binario consistía en sílica y bentonita dispersados en agua. La bentonita otorgaba propiedades reológicas para mejorar la impresión, mientras que la sílica facilitaba la cohesión molecular de la cerámica.[15][16]

Otro material que se sugirió probar fue el Pluronic F-127. Este material es un surfactante no iónico y anfifílico que, en solución acuosa, gelifica reversiblemente según la temperatura. Por lo tanto, se puede utilizar como emulsionante para imprimir a una temperatura determinada.[17]

4 Metodología

Para llevar a cabo la investigación experimental, primero se debe sintetizar el material. El siguiente paso es la fabricación del monolito, que se divide en dos métodos: El primero consiste en la creación de un molde de plástico cuyo volumen negativo corresponde a la estructura buscada. El segundo consiste en la impresión directa del monolito utilizando una impresora 3D capaz de imprimir materiales fluidos a baja temperatura.

4.1 Síntesis de CaTiO_3 dopado con Níquel

Para la síntesis de titanato de calcio dopado con níquel en un 10% se utiliza el método de sol-gel descrito previamente. Para ello se requieren los siguientes reactivos:

- 9,35 g de Nitrato de Calcio tetrahidratado ($\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$)
- 2,98 g de Nitrato de Níquel hexahidratado ($\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)
- 1,98 g de Ácido Cítrico monohidratado ($\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}$)
- 11,5 ml de Isopropóxido de Titanio ($\text{Ti}(\text{OCH}(\text{CH}_3)_2)_4$)

El procedimiento se describe a continuación:

- Disolver el Nitrato de Calcio en 71,5 ml de Isopropanol agitando durante 30 min a 640 RPM en un vaso precipitado.
- Disolver el Nitrato de Níquel, Ácido Cítrico e Isopropóxido de Titanio (IPT) en 15 ml, 28,6 y 14,3 ml de Isopropanol respectivamente bajo agitación durante 10 min a 640 RPM en tres diferentes vasos precipitados.
- Repartir el Ácido cítrico entre las otras tres mezclas por igual y continuar agitación de los vasos por 10 min.
- Mezclar el Nitrato de Níquel con el Nitrato de Calcio continuar la agitación, tanto del IPT como de la mezcla entre el Nitrato de Calcio y Nitrato de Níquel por 5 min.
- Vaciar rápidamente la mezcla de Nitrato de Calcio y Nitrato de Níquel en el vaso de IPT y continuar agitación por 5 min a 200 RPM o hasta que la mezcla gelifique.
- Secar la mezcla en un horno a 50 °C por 96 horas.
- Moler el contenido seco en un mortero y calcinar a 600 °C por 1 hora con una rampa de 2 °C/min.
- Pulverizar el contenido en el mortero.

El resultado final es un polvo de color gris oscuro. El rendimiento es de aproximadamente 4 gramos por batch.

4.2 Fabricación por Molde

De manera general, la fabricación por molde comienza con la elaboración de un modelo virtual tridimensional, que consiste en el volumen negativo del monolito. A partir del molde, se conforma la estructura monolítica con las características de diseño definidas en el molde. Luego el modelo virtual se construye con cierto material y el molde fabricado se rellena con la pasta precursora. Esta se deja secar a temperatura ambiente por un tiempo determinado y finalmente, el molde con el cerámico verde se calcina a una alta temperatura. Durante esta última etapa el molde desaparece y la estructura monolítica se conforma.

El material del cual debe estar hecho el molde, debe soportar la compresión asociada al relleno del molde y debe mantener su forma estructural durante el proceso de secado del monolito, por lo menos hasta que se conforme una estructura cerámica verde durante el proceso de calcinación. En trabajos previos relacionados con la construcción de monolitos cerámicos, se ha propuesto la elaboración de moldes hechos de PLA (ácido poliláctico) debido a que cumple con los requisitos señalados, es económico, de fácil adquisición y es un material versátil. Este tipo de material presenta buenos resultados ya que a través de impresión 3D permite construir moldes plásticos de buena calidad, detalles finos a una escala milimétrica, y además se evapora completamente a una temperatura cercana a 380 °C, lo que libera el monolito del molde durante su conformación. [11]

Con la finalidad de encontrar los parámetros óptimos del proceso de síntesis, se fabricaron monolitos de diferente composición, tamaño, estructura, tiempos de secado y temperaturas de calcinación. Dado el diámetro fijo del reactor tubular donde se realizan las pruebas, cada monolito debe tener un diámetro de 6 mm.

A continuación, se declaran las variables estudiadas.

Tipo de molde y número de canales:

Se estudiaron tres tipos de molde diferentes que se presentan a continuación en la siguiente ilustración:

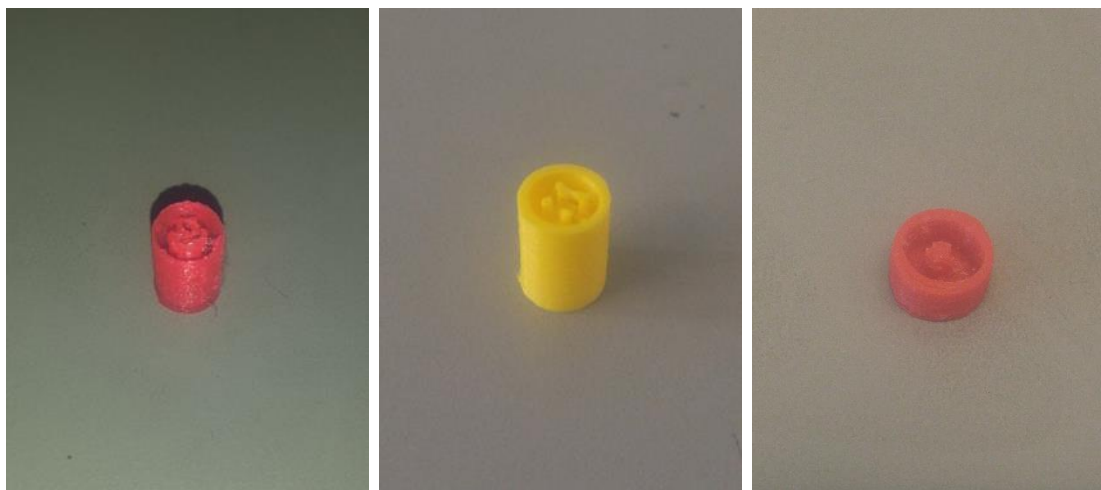


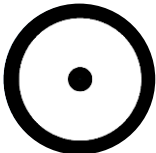


Ilustración 7 – Tipos de molde estudiados. A, B y Pellet (De izquierda a derecha).

Cada uno se diseñó virtualmente utilizando el software AutoCAD versión 2018 y se imprimieron con PLA en una impresora Prusa i3 3D Printer.

Con el objetivo de determinar el efecto del número de canales del modelo sobre la actividad del catalizador, se fabricaron dos moldes similares, pero con diferente cantidad de canales. Como resultado aparte, se preparó un pellet catalítico de un solo canal y menor tamaño.

Tabla 2 - Especificaciones técnicas de los moldes estudiados.

Molde	A	B	Pellet
Altura	10 mm	10 mm	3 mm
Diámetro interno	6 mm	6 mm	6 mm
Número de canales	7	4	1
Diámetro de canal	0.6 mm	0.6 mm	1.2 mm
Disposición			

Composición:

Uno de los parámetros más relevantes sin duda es la composición. Para el estudio del material y la proporción óptima se realizaron mediciones sobre monolitos preparados con diferentes proporciones de tres materiales utilizados como aglomerantes: Silicato de sodio acuoso diluido al 42%, hidroxipropilmetilcelulosa (HPMC) 2.600 – 5.600 cP, 2% en H₂O a 20°C, peso molecular 86 g/mol (contenido de radical metoxil 28 – 30%, hidroxipropoxil 7-12%) Sigma Aldrich y metilcelulosa (MC) 4.000 cP, 2% en H₂O a 20°C, (contenido de radical metoxil 28 – 32%.

Silicato de sodio:

- 1) 40% CTO/Ni, 60% Silicato de Sodio.
- 2) 50% CTO/Ni, 50% Silicato de Sodio.
- 3) 75% CTO/Ni, 25% Silicato de Sodio.

Hidroxipropilmetilcelulosa:

La proporción másica de celulosa que se utilizó en experimentos de literatura es de 5 mg por ml de polvo cerámico. Por lo que se decidió comenzar con dicha proporción, que corresponde a un 96% de CTO dopado con Ni. [13]

- 94% CTO/Ni, 6% HPMC.
- 96% CTO/Ni, 4% HPMC.
- 98% CTO/Ni, 2% HPMC.
- 100% CTO/Ni.

Metilcelulosa:

- 96% CTO/Ni, 4%MC.

Silicato de sodio + HPMC:

Con la mezcla entre HPMC y silicato de sodio, se buscó una alta pureza del material catalítico y a la vez resistencia estructural.

- 75% CTO/Ni, 22% Silicato de Sodio, 3% HPMC.
- 85% CTO/Ni, 12% Silicato de Sodio, 3% HPMC.

Sol – gel:

Con este tipo de fabricación se intentó probar el método de síntesis por medio de una pasta de solución gel aún conformada. Se esperaba que, al secarse, se consolidara una masa sólida, uniforme y homogénea dentro del molde. Luego, una vez calcinada, se conformara la estructura cerámica correspondiente.

- 100% CTO/Ni (gel).
- 94% CTO/Ni (gel), 6% HPMC.

Tiempo de secado:

En trabajos previos relacionados con la elaboración de catalizadores monolíticos bajo construcción por molde, se ha determinado que una de las etapas importantes en la fabricación es la etapa de secado del relleno. En efecto, se determinó que un secado rápido inducía a fracturas y deformaciones estructurales que se evidenciaban luego de la etapa de calcinación. A su vez, un secado lento promovía la correcta conformación del molde verde previo a la calcinación. [16]

Se evaluaron tres tipos de secado distintos.

- Lento: 7 días a 20°C y 1 día a 50°C.
- Medio: 2 días a 20°C y 3 días a 50°C.
- Rápido: 1 día a 20°C y 1 día a 50°C.

Tiempo de calcinación:

Los tiempos de calcinación son diferentes para cada aglomerante, y se utilizaron valores de referencias bibliográficas.

- 10 min para el HPMC y MC.
- 60 min para el sol – gel.
- 480 min para el silicato de sodio.

Temperatura de calcinación:

Para encontrar la temperatura óptima de fabricación, se realizaron pruebas con monolitos calcinados a distintas temperaturas, solamente para la mezcla y molde que presenta mejor desempeño:

- 600°C.
- 650°C.
- 700°C.
- 750°C.

Resumen metodológico:

- 1) Se fabricó un monolito para cada composición de silicato de sodio, 96% de CTO/Ni con HPMC y 96% de CTO/Ni con MC en un molde tipo A y B con un secado rápido.
- 2) Para una composición de cada aglomerante, y el molde B, se modificó el tiempo de secado.
- 3) Para el mejor resultado en el paso anterior, se evaluó el efecto del molde.
- 4) Para el mejor resultado encontrado en el paso anterior, se evaluó el efecto de la temperatura de calcinación y del molde sobre la actividad catalítica.

- 5) Se fabricaron pellets con las distintas concentraciones de HPMC para evaluar el efecto de esta en el monolito.
- 6) Se midió la actividad catalítica de un pellet con la combinación de variables que presentó el mejor resultado.
- 7) Se realizó una prueba de estabilidad térmica al monolito que presentó los mejores resultados. Para ello se midió la conversión de CO₂ y selectividad hacia el metano durante 58 horas en las condiciones de operación, 80 ml/min a 350°C.

4.3 Fabricación por Extrusión

La elaboración del monolito utilizando la extrusión convencional mediante una impresora 3D comienza con la elaboración de un modelo virtual de la estructura final. El modelo se realizó con el software AutoCAD versión 2018 y consiste en una torre apilada de filamentos de material catalítico, que conforman una red cuadriculada extruida verticalmente. Un esquema demostrativo se muestra a continuación:

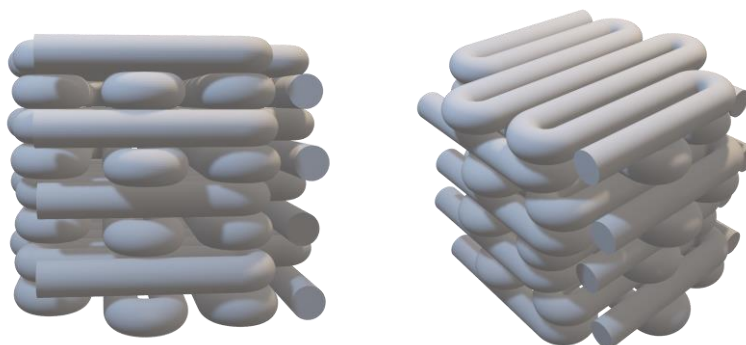


Ilustración 8 -Diseño monolito en base a una torre apilada.

En la siguiente tabla se especifican las dimensiones del modelo.

Tabla 3 - Especificaciones dimensionales de diseño del monolito para impresión 3D.

Parámetro	Valor
Altura	4,8 mm
Largo	6,0 mm
Ancho	6,0 mm
Diámetro de Filamento	0,6 mm
Número de Capas	8

Para la impresión, se utilizó una impresora 3D Bio Plotter, Envissontec. Esta impresora trabaja con un cartucho apto para extruir distintos materiales utilizando gas comprimido. El modelo virtual se configuró con el software PER Factory de Envissontec para generar el archivo de coordenadas necesario para la impresora.

Para la mezcla se evaluaron diferentes proporciones entre compuestos aglomerantes y modificadores de viscosidad. De manera general, se trató con Silicato de sodio diluido 42% y HPMC como compuestos aglomerantes, y Pluronic F-127 con HPMC como modificadores de viscosidad para generar una mezcla adecuada para la impresión, y se detallan a continuación.

- 1) 40% CTO/Ni en peso y 60% de silicato de sodio.
- 2) 35% CTO/Ni en peso, 52% de silicato de sodio y 13% de Pluronic F-127.
- 3) 96% CTO/Ni en peso y 4% de HPMC.

Cada mezcla se depositó en un cartucho de impresión por separado y se insertó en la impresora 3D. Se imprimió a temperatura ambiente (22°C). Para cada impresión, de entre los parámetros más relevantes se modificó la altura de capa, diámetro de boquilla, presión y velocidad de barrido de acuerdo con:

- Altura de capa: 0.3, 0.4, 0.5 y 0.6 mm.
- Diámetro de boquilla: 0.2, 0.4, 0.6 mm.
- Presión: De 0.5 a 6.0 bar.
- Velocidad de barrido: De 1 a 10 mm/s.

4.4 Set-up Mediciones de Actividad Catalítica

Las pruebas catalíticas hechas a los monolitos se realizaron en un reactor tubular de atmósfera y temperatura controlada. El reactor consiste en un tubo de vidrio cilíndrico con una expansión donde se coloca el lecho catalítico o el catalizador monolítico según corresponde. Este vidrio se rodea con una chaqueta calefactora que mantiene la temperatura a 350 °C, temperatura óptima de reacción. Al reactor ingresó una mezcla de gases compuesta por 6 ml/min de hidrógeno, 1,5 ml/min de CO₂, 5 ml/min de Argón y 67,5 ml/min de Helio tal que se cumple la razón molar entre el hidrógeno y el dióxido de carbono óptima de 4:1. El flujo volumétrico que se hizo pasar por el reactor fue de 80 ml/min. A la salida del reactor se tomaron muestras de los productos de la reacción, que fueron analizadas en un cromatógrafo para determinar las concentraciones de salida.

Un esquema de la operación se puede ver a continuación de forma resumida:

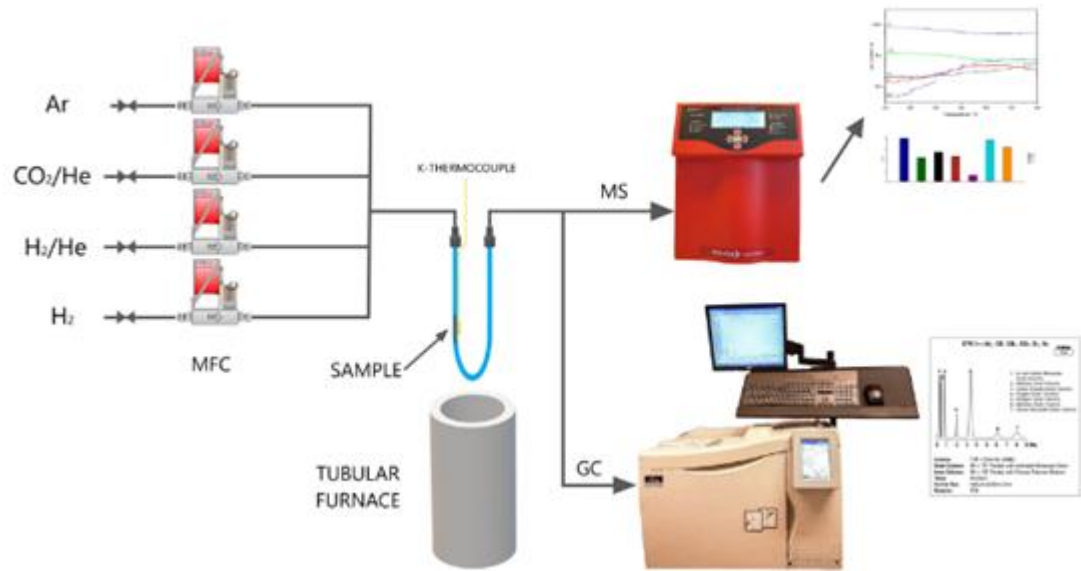


Ilustración 9 - Diagrama de flujo del proceso de medición de muestras.

5 Resultados

A continuación, se presentan los principales resultados respecto a la fabricación y pruebas catalíticas de los monolitos, de acuerdo con la metodología descrita previamente.

5.1 Tipo de aglomerante

El resultado de los monolitos según el tipo de aglomerante y para tiempos de secado rápidos se muestra en la siguiente tabla. Una descripción más detallada de la elaboración y resultado se encuentra en el Anexo A.

- 1) 40% CTO/Ni, 60% Silicato de Sodio.
- 2) 50% CTO/Ni, 50% Silicato de Sodio.
- 3) 75% CTO/Ni, 25% Silicato de Sodio.
- 4) 96% CTO/Ni, 4% HPMC.
- 5) 96% CTO/Ni, 4% MC.
- 6) 75% CTO/Ni, 22% Silicato de Sodio, 3% HPMC.
- 7) 85% CTO/Ni, 12% Silicato de Sodio, 3% HPMC.
- 8) 100% CTO/Ni (gel húmedo).
- 9) 94% CTO/Ni (gel seco), 6% HPMC.

Tabla 4 – Mediciones de la actividad catalítica de los monolitos según fracción másica de CTO/Ni y el aglomerante: Molde A y secado rápido.

Mezcla	Tiempo de Secado [días]		Molde	T° de calcinación [°C]	Tiempo de calcinación [min]	Conversión [%]	Selectividad [%]
	20°C	50°C					
1	1	1	A	600	480	-	-
1	1	1	B	600	480	9,74	2,28
2	1	1	A	600	480	-	-
2	1	1	B	600	480	20,39	12,37
3	1	1	A	600	480	-	-
3	1	1	B	600	480	-	-
4	1	1	A	600	10	-	-
4	1	1	B	600	10	-	-
5	1	1	A	600	10	-	-
5	1	1	B	600	10	-	-
6	1	1	A	600	480	-	-
6	1	1	B	600	480	-	-
7	1	1	A	600	480	-	-
7	1	1	B	600	480	-	-
8	0	1	A	600	60	-	-
9	1	1	A	600	60	-	-

Solo dos monolitos presentaron la resistencia estructural o calidad suficiente para ser puestos a pruebas catalíticas.

5.2 Tiempo de secado

El resultado de los monolitos según el tipo de aglomerante, para un tiempo de secado lento y el molde B se muestra en la siguiente tabla. Una descripción más detallada de la elaboración y resultado se encuentra en el Anexo B.

- 1) 75% CTO/Ni, 25% Silicato de Sodio.
- 2) 96% CTO/Ni, 4% HPMC.
- 3) 96% CTO/Ni, 4% MC.
- 4) 75% CTO/Ni, 22% Silicato de Sodio, 3% HPMC.

Tabla 5 – Mediciones de la actividad catalítica de los monolitos según fracción másica de CTO/Ni y el aglomerante para el Molde B y distintos tiempos de secado.

Mezcla	Tiempo de Secado [días]		Molde	T° de calcinación [°C]	Tiempo de calcinación [min]	Conversión [%]	Selectividad [%]
	20°C	50°C					
1	2	3	B	600	480	-	-
1	7	1	B	600	480	20,13	22,13
2	2	3	B	600	10	60,57	98,00
2	7	1	B	600	10	69,74	99,79
3	2	3	B	600	10	48,48	76,17
4	7	1	B	600	480	32,61	44,42

5.3 Temperatura de calcinación

El resultado para comprobar el efecto de la temperatura de calcinación sobre el mejor resultado de las secciones anteriores se muestra a continuación. Para mayor detalle acerca de la fabricación, ver Anexo C.

El mejor resultado para la actividad catalítica se obtuvo ocupando HPMC como aglomerante en la proporción 96% CTO/Ni, 4% HPMC y con un secado lento. Los resultados para la variación en la temperatura de calcinación se muestran en la siguiente tabla:

Tabla 6 – Mediciones de la actividad catalítica de los monolitos fabricados con 96%CTO/Ni y 4% HPMC bajo distintas temperaturas de calcinación.

Mezcla	Tiempo de Secado [días]		Molde	T° de calcinación [°C]	Tiempo de calcinación [min]	Conversión [%]	Selectividad [%]
	20°C	50°C					
96%	7	1	B	650	10	55,33	96,53
96%	7	1	B	700	10	42,39	92,57
96%	7	1	B	700	10	64,42	99,22
96%	7	1	B	750	10	51,82	95,47

Se presenta un gráfico que muestra el comportamiento de la conversión y selectividad en función de la temperatura.

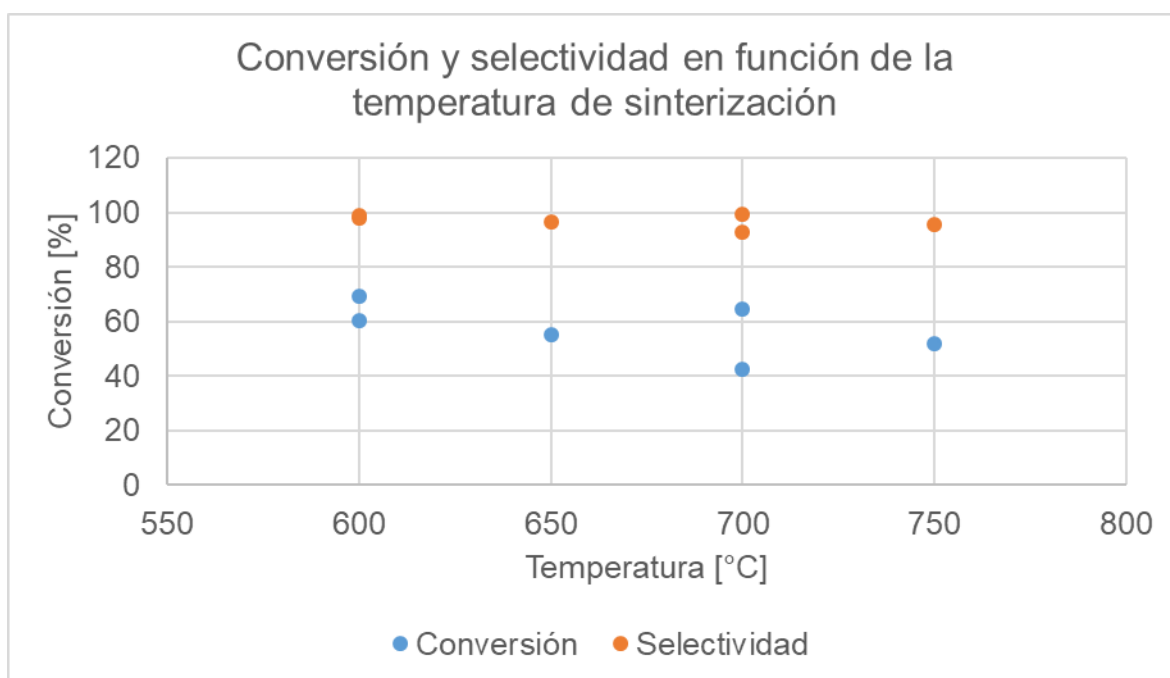


Figura 1: Conversión y selectividad para los monolitos con 96%CTO/Ni y HPMC calcinados a distintas temperaturas por 10 min.

5.4 Efecto del molde

A continuación, se exponen los resultados para la medición del efecto del número de canales del molde sobre la actividad del monolito. La siguiente tabla muestra el comportamiento de un monolito fabricado con la mezcla que obtuvo mejores resultados previamente para los dos tipos de molde.

Tabla 7 – Mediciones de la actividad catalítica de un monolito hecho con un 96% de CTO/Ni y 4% de HPMC, secado lento y calcinado a 600°C por 10 min, para distinto número de canales.

Mezcla	Tiempo de Secado [días]		Molde	T° de calcinación [°C]	Tiempo de calcinación [min]	Conversión [%]	Selectividad [%]
	20°C	50°C					
96%	7	1	A	600	10	69,12	98,74
96%	7	1	B	600	10	69,47	99,68
96%	7	1	Pellet	600	10	54,50	94,66

5.5 Efecto de la concentración

A continuación, se presentan los resultados de la actividad catalítica de un pellet preparado con 96% de CTO/Ni, 4% de HPMC, secado lento, calcinado a 600 °C por 10 min, y el efecto de la concentración del aglomerante sobre el área específica del catalizador. Mayor detalle acerca del proceso de elaboración de las muestras se encuentra en el Anexo D.

Tabla 8 – Mediciones de área específica de un pellet fabricado con CTO/Ni y diferentes concentraciones de HPMC. En la primera fila se presenta como referencia el polvo catalítico sin molde.

Mezcla	Tiempo de Secado [días]		Molde	T° de calcinación [°C]	Tiempo de calcinación [min]	Área específica [m ² /g]
	20°C	50°C				
Polvo	-	-	-	-	-	27,00
94%	7	1	Pellet	600	10	25,95
96%	7	1	Pellet	600	10	21,31
98%	7	1	Pellet	600	10	22,49
100%	7	1	Pellet	600	10	19,40

Se presenta un gráfico que muestra el área específica de cada molde en función de la concentración de hidroxipropilmetilcelulosa.

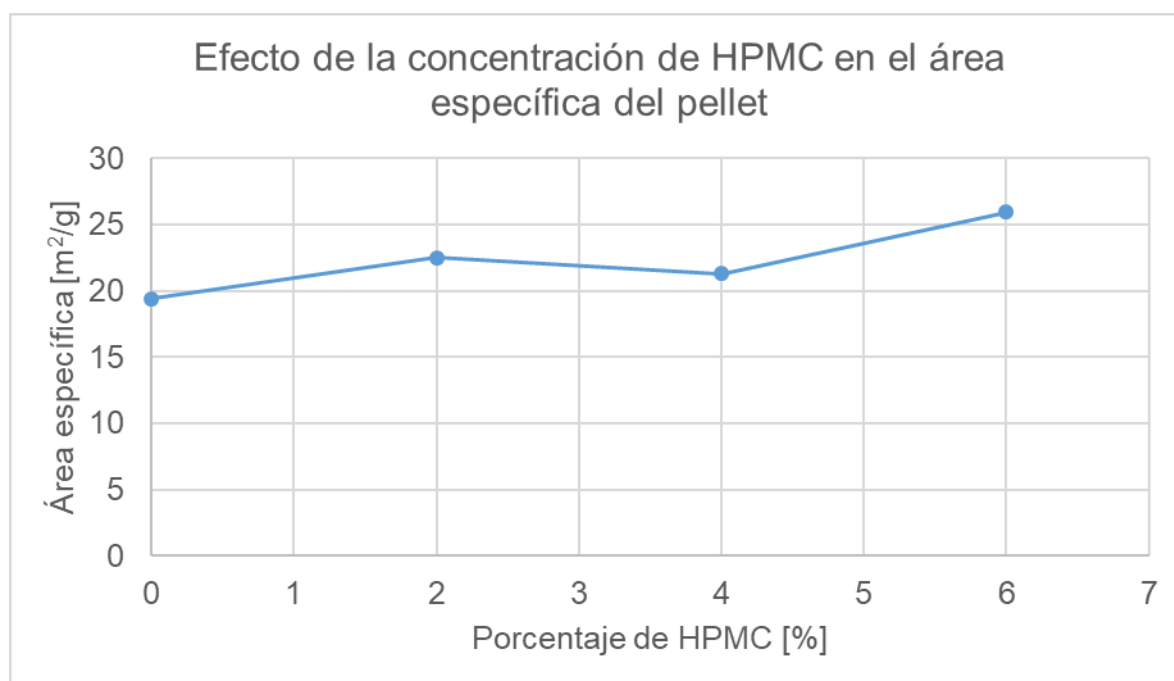


Figura 2 – Área específica del pellet como función de la concentración de HPMC en la mezcla precursora.

5.6 Impresión 3D

No fue posible obtener resultados de actividad catalítica para este tipo de fabricación. El único resultado concreto se obtuvo utilizando la última mezcla, 96% CTO/Ni en peso y 4% de HPMC, una altura de capa de 0,5 mm, diámetro boquilla 0,4 mm, presión 0,8 bar y velocidad de barrido de 2 mm/s. Una imagen del resultado se muestra a continuación.



Ilustración 10 -Monolitos fabricados por extrusión convencional. 96% CTO/Ni:HPMC calcinados a 600 °C por 1 h.

Mayor detalle acerca de la fabricación de las mezclas extruidas se encuentra en el Anexo E.

5.7 Prueba de estabilidad

El monolito que presentó mejores resultados se sometió a una prueba de estabilidad con la finalidad de estudiar su comportamiento frente a posibles distorsiones o eventos. Para ello se fabricó un monolito compuesto de 96% CTO/Ni y HPMC, de secado lento por 7 días a temperatura ambiente y un día a 50 °C, y una temperatura de calcinación de 600 °C por 10 min.

La prueba de estabilidad térmica consiste en someter el monolito a una operación continua durante 45 horas, a 350 °C y 80 ml/min, que corresponden a las condiciones utilizadas en el reactor para analizar el desempeño de los monolitos.

Los resultados de la prueba de estabilidad se muestran a continuación:

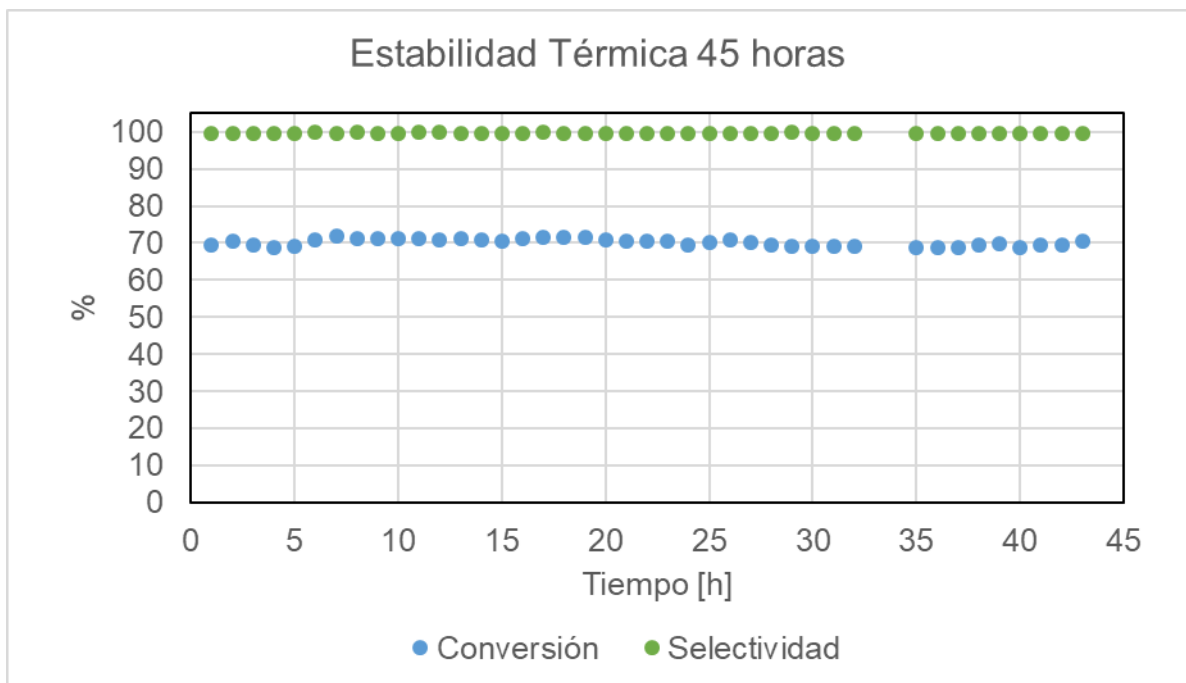


Figura 3 – Conversión de CO₂ y selectividad hacia el CH₄ del monolito 96% CTO/Ni con HPMC durante 45 horas de operación a 350°C. Masa 202 mg. Conversión promedio: 70,19%. Selectividad promedio 99,61%.

6 Discusiones

En el siguiente capítulo se discute acerca de los resultados encontrados en cada una de las secciones del capítulo anterior considerando los resultados esperados para la actividad catalítica de los monolitos en comparación con el catalizador en polvo y las hipótesis acerca del comportamiento de los distintos aglomerantes en el rendimiento del monolito. Finalmente, se presenta una breve argumentación con respecto al método óptimo de fabricación y sus variables de operación respectivas.

De la tabla 4, se puede ver que casi ningún resultado fue satisfactorio. Casi ninguno de los monolitos fabricados tanto en el molde A como el B resistieron la manipulación o se conformaron de forma aceptable. A excepción de los fabricados con el silicato de sodio y en el molde B, todos los monolitos se desarmaban al ser manipulados con las pinzas o ser depositados en placas Petri.

De la misma tabla, se destaca el bajo valor para la conversión de CO_2 y selectividad hacia el metano, del monolito fabricado con silicato de sodio. También su extraordinaria resistencia estructural gracias al alto contenido de silicato. En el caso del monolito con 50% de CTO/Ni, se obtuvo una selectividad cercana al 12%, valor muy distante al que se esperaba obtener con un monolito (cercana al 90%). Esto hace inviable su operación como catalizador, debido a que la mayor parte del reactante se transforma en el producto indeseado. Esto puede deberse a que al estar muy contaminada la estructura, el área específica disminuye y las partículas de níquel no se encuentran correctamente expuestas, evitando que las etapas de reacción se lleven a cabo completamente, liberando anticipadamente el CO capturado. Por otro lado, al aumentar la composición de CTO/Ni para incrementar la actividad catalítica, la resistencia estructural de la estructura final se ve perjudicada considerablemente. Lo que se puede notar en la misma tabla para los resultados de la construcción con 75% y 85% de CTO/Ni, en donde ninguno soportó la manipulación.

Sin embargo, si se modifica el tiempo de secado a uno mayor, como se puede ver en la tabla 5, se pueden obtener monolitos de mayor pureza y con la resistencia estructural suficiente. En este caso, para un monolito con una composición de 75% CTO/Ni y 25% de silicato de sodio, se obtuvo una estructura que resistió la manipulación y aumentó la selectividad hacia el metano en las pruebas catalíticas de un 12% a un 22%. A pesar de este incremento, la conversión se mantuvo similar y el valor de ambos parámetros sigue siendo demasiado bajo en comparación a lo esperado.

Para los resultados con hidroxipropilmetilcelulosa y metilcelulosa, se puede ver que, en ninguna circunstancia considerando un secado rápido (un día a 20°C y un día a 50°C), se consigue un monolito capaz de soportar la manipulación o las pruebas. Todos se desarman al ser manipulados una vez termina la calcinación. Esto indica que el compuesto por sí solo, al contrario del silicato de sodio, no contribuye a la resistencia estructural. De hecho, podría disminuirla con respecto al monolito fabricado con CTO/Ni puro. Esto se puede deber a que ambos aglomerantes se dispersan en la mezcla precursora de forma homogénea, y al evaporarse durante la calcinación generan espacios intersticiales entre las partículas de CTO, aumentando el área específica, pero disminuyendo su cohesión. Esto se traduce en una mayor porosidad, pero menor resistencia estructural y compactación.

En la tabla 5, se pueden ver resultados para la actividad catalítica en la mayoría de los casos mostrados en la tabla 4, pero para un tiempo mayor de secado. Con estos datos se puede comprobar que el tiempo de secado de los monolitos, previo a la calcinación, es un factor crítico en la resistencia estructural que el monolito adquiere al final. Comparando con los resultados obtenidos en la tabla 4 para los monolitos fabricados con los mismos aglomerantes de la tabla 5, se puede ver que ninguno obtuvo resistencia estructural suficiente para ser manipulado cuando el secado era rápido (1 día a 20°C y 1 día a 50°C) y que todos, a excepción de la mezcla 75% CTO/Ni, 25% silicato de sodio, resistían el traslado y la puesta a prueba cuando el secado era medio (2 días a 20°C y 3 días a 50°C) o lento (7 días a 20°C y 1 día a 50°C). Este resultado es consistente con lo comprobado en otro experimento relacionado con la elaboración de monolitos cerámicos encontrado en literatura. En este, se demostró que un secado rápido inducía a fracturas y deformaciones estructurales que se evidenciaban luego de la etapa de calcinación. A su vez, un secado lento promovía la correcta conformación del molde verde previo a la calcinación. [16]

Se realizó una comparación entre los resultados obtenidos para un monolito de 96% CTO/Ni con 4% de HPMC en un molde B, calcinado a 600°C, pero con tiempos de secado de 2 días a 20°C y 3 días a 50°C, y otro de 7 días a 20°C y 1 día a 50°C. Como se muestra en la tabla 5, se puede ver que la conversión obtenida con el primero disminuyó en un 10% con respecto al segundo. Así mismo, la selectividad también disminuyó, pero de forma casi imperceptible en un 2%. Esto demuestra que el tiempo de secado tiene influencia en la actividad catalítica del monolito por lo menos en la conversión de CO₂.

Observando la tabla 5, se puede comparar el uso de HPMC y MC como aglomerante. Se puede ver que para una misma pureza de CTO/Ni, molde, velocidad de secado y calcinación, el monolito con metilcelulosa presenta peores resultados catalíticos, con una conversión un 12% menor y selectividad un 22% menor. También se notó una mejora en la resistencia estructural del monolito con HPMC, ya que este soportó mejor los esfuerzos físicos de la puesta a prueba. Esto puede deberse a que el radical hidroxipropoxilo de la molécula de HPMC genera mayores espacios y poros en la estructura que la metilcelulosa por si sola, al ser un radical de mayor tamaño.

Se pensó que una mezcla binaria de aglomerantes entre el silicato de sodio y la hidroxipropilmetilcelulosa podría servir, debido a que se combina el efecto de mejora en la resistencia estructural del silicato, con el aumento del área específica de la hidroxipropilmetilcelulosa. Viendo el resultado en la tabla 5 para la mezcla 4, silicato de sodio con HPMC, se puede notar un aumento en la conversión y selectividad con respecto al monolito compuesto con silicato de sodio solamente. La inclusión de HPMC a la mezcla, aumentó considerablemente la conversión de CO₂ de un 20% a 32% y la selectividad de un 22% a 44%, el doble, lo que es consistente con la hipótesis.

Con respecto al uso del sol – gel como solución precursora, no se obtuvieron monolitos bien conformados. Esto porque, en ambos casos, al secarse la mezcla húmeda durante la etapa de secado, esta se contrajo en volumen dejando vacancias considerables dentro y a lo largo de toda la estructura. No se pudo volver a rellenar con mezcla el molde debido a que la que ya estaba dentro se encontraba seca, y no se acoplaría de forma correcta con la masa agregada, originando fracturas luego de la calcinación. Finalmente, luego de la calcinación, se obtuvo una estructura débil sin relleno, unida por filamentos delgados de CaTiO₃ y con nula resistencia mecánica.

De los resultados obtenidos para el cambio en la temperatura de calcinación (tabla 6), se desprende que existe una leve tendencia a la disminución de la conversión y selectividad al aumentar la temperatura. Si bien la selectividad no se ve tan afectada como la selectividad. Al mismo tiempo, se pudo comprobar que la resistencia mecánica de los monolitos disminuye con la temperatura de calcinación, de acuerdo con las inspecciones visuales una vez terminado el proceso de preparación, y el estado del monolito al terminar las pruebas catalíticas. En efecto, el monolito calcinado a 750°C se fracturó por la mitad al someterlo a las pruebas. Debido a que se encontró un pequeño cambio negativo en la resistencia mecánica del monolito al aumentar la temperatura de calcinación, se deduce que en el rango de temperaturas trabajado (600°C – 750°C) no existe sinterización, al menos de forma evidente. Como resultado, los monolitos creados a esta temperatura no tienen una resistencia mecánica comparable a los monolitos creados con silicato de sodio en proporción 1:1, y son frágiles.

Viendo los resultados de la tabla 7, se puede ver el efecto del molde sobre la actividad catalítica. En particular, el efecto del número de canales del monolito. De dicha sección, se puede notar que no existe una diferencia importante en la actividad catalítica al disminuir la cantidad de canales del monolito de 7 a 4, por lo menos a una pequeña escala. En la tabla se puede notar que ni la conversión ni la selectividad varían de forma significativa, obteniéndose una diferencia menor a 2%. Esto concuerda también con resultados obtenidos en de bibliografía. [11]

Al aumentar la densidad de canales, se induce a un compactado deficiente, aumentando la probabilidad de fracturas después de la calcinación y disminuyendo la resistencia. Por lo que la no dependencia del número de canales en la actividad catalítica del monolito permite trabajar con el molde B sin pérdida de rendimiento en la reacción y sin perjudicar la resistencia estructural de manera significativa.

Dentro del mismo tópico, es importante notar de la tabla 7 que se logró una selectividad cercana al 95% con el pellet catalítico, lo que era esperable de una muestra compuesta por un 96% de CTO y 4% de HPMC de secado lento, y que indica un buen desempeño del pellet sobre la reacción. Además, considerando el menor tamaño del catalizador en comparación con los otros moldes, se alcanzó una conversión de 55%, que difiere en solo un 5% de la esperada tomando como referencia el polvo. Esto es un buen pronóstico para otra posible solución a la problemática abordada en este proyecto, que consiste en la creación de un reactor de lecho empacado. Al tener menor tamaño, la resistencia estructural es mayor frente a esfuerzos físicos asociados a movimientos, temblores y otros eventos, y como presenta una selectividad alta, es viable la fabricación de un empaque de mayor masa catalítica en forma de pellet para aumentar la conversión.

De los resultados obtenidos para el efecto de la concentración de HPMC sobre el área específica de la mezcla, se puede deducir observando la figura 2, que una mayor concentración del compuesto aumenta el área específica. Se nota que para todos los pellets testeados con algún porcentaje másico de HPMC, se obtuvo un área específica mayor a la del pellet sin el aglomerante, y en particular, para una concentración de 6% se obtuvo una diferencia de 5 m²/g en el pellet. Esto es consistente con la hipótesis acerca de que el aglomerante aumenta el área superficial.

El mejor resultado se obtuvo utilizando HPMC como aglomerante, con una pureza de 96% de CTO/Ni y secado de 7 días a 20°C y un día a 50°C, en el molde B. Tanto la

conversión como la selectividad hacia el metano obtenidas superan los valores esperados para la misma masa del catalizador, pero en polvo (60% y 90% respectivamente). Este resultado correspondería al método óptimo de fabricación tomando en cuenta los estudiados debido a su alto rendimiento catalítico, resistencia estructural y facilidad de fabricación. Resultados similares se encontraron con el molde A y velocidad de secado media, por lo que se puede disminuir el tiempo de secado en al menos 3 días si se desea, y no perjudicar de forma relevante el desempeño del monolito, por lo menos en términos de selectividad.

Con respecto a la impresión 3D del monolito, se obtuvo una estructura similar al modelo diseñado, pero que fallaba en aspectos claves para la correcta operación del catalizador. En ninguno de los tres casos, silicato de sodio, HPMC y Pluronic F-127 se pudo crear una estructura estable para la metanación porque la pasta era demasiado húmeda para soportar el peso de sí misma mientras se imprimía, desarmándose en las capas inferiores y tapando los canales del monolito. La principal desventaja de usar silicato de sodio y Pluronic F-127 como aglomerantes, es que la pasta se seca en la punta del extrusor y tapa la boquilla mientras se imprime la estructura. Este aspecto mejoró considerablemente al usar HPMC como modificador de viscosidad, pero, aún con el mínimo de humedad posible para realizar la extrusión, la pasta no soportaba el peso de las capas superiores comprimiéndose y tapando los canales. Esto originó estructuras deficientes en forma como las que se aprecian en la ilustración 8. En trabajos investigados relacionados con la impresión 3D convencional de monolitos cerámicos, un paso crítico es formar una pasta de baja humedad por evaporación. La impresión realizada en dicha investigación utilizaba un rango de presiones que superaban ampliamente los 10 bar, fuera del rango disponible. [13]

De los resultados para la prueba de estabilidad mostrados en la figura 3, se puede notar que el monolito (96% de CTO/Ni con 4% de HPMC, molde B) presenta un buen desempeño durante todo el tiempo de operación, manteniendo la conversión y la selectividad constantes e iguales a los resultados esperados para el mismo monolito fabricado con anterioridad, con un promedio de 70,19% para la conversión y 99,61% para la selectividad. Esto demuestra la alta estabilidad térmica del catalizador, esperable en un principio gracias a la utilización de CTO como soporte, consistente con la alta estabilidad térmica que poseen las estructuras de perovskita.

Finalmente, los resultados encontrados demuestran que es posible fabricar monolitos capaces de convertir desde el 20% del CO₂ alimentado hasta un 70%, y con una selectividad hacia el metano que varía entre un 12% y casi un 100%. En la práctica, es necesario que un monolito sea resistente a los movimientos y esfuerzos físicos que se vea enfrentado, lo que se logró principalmente utilizando silicato de sodio como aglomerante. Pero, se debe destacar la importancia de la disminución en la selectividad hacia el metano en la reacción, no solo por el hecho de que se pierde el producto buscado al disminuirla, sino porque se genera monóxido de carbono, que es un desecho más tóxico que el CO₂. Por lo que, a pesar de que el monolito fabricado con 96% de CTO/Ni y 4% de HPMC sea el monolito con mejor rendimiento hacia el metano, es también el que promete un mejor trato medioambiental.

Como un resultado aparte de los objetivos presentados en este proyecto, se realizó una estimación aproximada del costo de inversión de un monolito de volumen igual a 1 litro, y con una composición de 96% de CTO/Ni y 4% de HPMC. El cálculo y el detalle de esta

estimación se muestra en el Anexo F. De esta, se puede concluir que el costo aproximado de inversión sería de 3.3 millones CLP, obteniéndose un catalizador con una masa cercana a los 5 kg. A modo de referencia, un catalizador de paladio soportado en carbón activado y con una carga metálica de 5% tiene un costo aproximado de 63.000 CLP/kg, lo que es 10 veces menor a los 660.000 CLP/kg obtenidos de la estimación para el monolito. Se debe notar que, a pesar de tener el doble de carga metálica, el paladio es un metal considerablemente más costoso que el níquel, por lo que el aumento en el precio debido al incremento en la carga metálica del catalizador de níquel debería ser compensado con el elevado precio del paladio, lo que no se aprecia en este caso. Esto es un indicio de que el resultado para la inversión pueda ser muy elevado en comparación con otros tipos de catalizadores en el mercado, resultando en indicadores de rentabilidad pesimistas. [18]

Por último, en la estimación de la inversión, se consideraron supuestos importantes tanto para el escalamiento industrial en cada una de las etapas del proceso, como para la determinación del precio de los reactivos. En una primera instancia, se supuso que el porcentaje de masa evaporada en la etapa de calcinación del monolito de tamaño industrial sería similar a la del monolito preparado a escala de laboratorio. De igual forma con la fracción de agua evaporada durante el secado, y el rendimiento de la reacción de formación de titanato de calcio dopado con níquel, que se asumieron como valores constantes para un mayor tamaño de fabricación. Si bien es probable que el valor de los parámetros cambie en el escalamiento, se espera que no varíen de forma significativa, y que por lo tanto no afecten de forma relevante el resultado final. Otro supuesto es el incremento directamente proporcional de la cantidad de cada reactivo al hacer el escalamiento, que no necesariamente es cierto para todos los compuestos, en particular, para los solventes de la reacción sol – gel (alcohol isopropílico) y de la mezcla cerámica precursora del monolito (agua destilada), que son capaces de disolver una gran cantidad de soluto en la fabricación, haciendo posible aumentar en menor proporción su requerimiento. Esto tiene un efecto significativo en el resultado final, dado que la cantidad requerida asumiendo un escalamiento lineal estaría de gran manera sobreestimada. Finalmente, se tomó como supuesto adicional que la masa molar del CTO/Ni con carga metálica de 10% tiene una masa molar similar a la del CTO puro, lo que no tiene un efecto significativo considerando el bajo grado de dopaje y que la diferencia entre la masa molar del titanio y la del níquel es aproximadamente de 10 g/mol. En relación con los precios de los reactivos, se exigió que los reactivos más importantes (los compuestos sólidos y el isopropóxido de titanio) conservaran su grado de pureza para evitar cambios radicales en el desempeño químico y físico. Este supuesto es significativo debido a que los precios encontrados para los solventes de alta pureza son hasta dos órdenes de magnitud más altos, y la cantidad usada de estos reactivos, en particular el alcohol isopropílico, es grande en comparación con el resto de los compuestos, lo que origina cambios importantes en el costo total.

7 Conclusiones

De los dos métodos estudiados para la elaboración de un monolito de titanato de calcio dopado con níquel en 10%, la fabricación por molde presentó mejores resultados que la extrusión convencional debido a las propiedades reológicas de la mezcla precursora del cerámico. La viscosidad y humedad de la mezcla dificultaban la correcta extrusión a través de una punta de un diámetro lo suficientemente pequeño para crear una estructura monolítica del tipo “woodpile”.

El silicato de sodio es un aglomerante poderoso pero que contamina el cerámico. Este compuesto le otorga propiedades mecánicas sobresalientes, pero disminuye la actividad catalítica en casi la mitad respecto del compuesto puro, obteniéndose una selectividad máxima igual a 44%. Esto lo hace inviable para el tratamiento de un flujo de gas debido a que la mayor parte del reactante se transforma en un producto indeseado.

El parámetro más relevante con respecto a la resistencia estructural de los monolitos fabricados con hidroxipropilmetilcelulosa y metilcelulosa como aglomerante demostró ser el tiempo de secado. Un mayor tiempo de secado, se traduce en una correcta conformación del molde en verde previo a la calcinación. Esto sucede tanto para el trabajo con los aglomerantes puros como para la mezcla de HPMC con silicato de sodio. También se comprobó que un tiempo de secado lento mejora el rendimiento del catalizador en la reacción de Sabatier. En efecto, un tiempo medio de secado disminuyó en un 10 % la conversión del monolito, y levemente la selectividad en 1,7% con respecto a uno lento.

Se obtuvo en general mejor resistencia estructural y actividad catalítica en la reacción utilizando HPMC como aglomerante que MC.

Una mayor temperatura de calcinación influencia de manera negativa en la actividad catalítica del monolito, disminuyendo la conversión y selectividad al aumentar la temperatura en el rango entre 600°C y 750°C. Así mismo, al aumentar la temperatura se notó una leve disminución en la resistencia estructural del monolito, siendo la temperatura crítica de fabricación antes que se desarme para el HPMC igual a 750°C, por lo que la temperatura ideal de calcinación encontrada es de 600°C.

Se comprobó que una disminución en la cantidad de canales de una baja magnitud (2 canales) no tiene influencia en la actividad catalítica del monolito. De igual forma, entre los moldes estudiados el que entregó mejores resultados fue el molde con 4 canales, debido a que presentaba una buena relación entre el número de canales y diámetro de monolito. Con 4 canales se optimiza el rendimiento catalítico en función de la resistencia estructural y oposición al flujo de gas.

El mejor resultado se obtuvo mezclando HPMC con CTO/Ni a un 96% en peso, dejando secar el molde por 7 días a 20 °C y 1 día a 50 °C y calcinarlo a 600 °C por 10 min en un molde con 4 canales. La conversión obtenida fue de 70% y la selectividad de 99%, que supera ampliamente los valores esperados para una misma masa de catalizador en un lecho fijo (60% y 90% respectivamente). Además, el monolito presentó estabilidad suficiente para mantener la conversión y selectividad alcanzados de forma inalterada durante 45 horas de operación.

Se presta para un futuro desafío la investigación y el cálculo detallado del costo de inversión de un monolito de 1 litro de volumen, fabricado mediante el método óptimo

determinado en el proyecto, dado que se estimó un costo aproximado de 3,3 MM CLP en un escenario promedio respecto a precios de reactivos y rendimiento operacional.

8 Bibliografía

- [1] E. Baraj, S. Vagaský, T. Hlinčík, K. Ciahotný, and V. Tekáč, "Reaction mechanisms of carbon dioxide methanation," *Chem. Pap.*, vol. 70, no. 4, pp. 395–403, 2016.
- [2] C. Jia *et al.*, "Nickel catalysts supported on calcium titanate for enhanced CO methanation," *Catal. Sci. Technol.*, vol. 3, no. 2, pp. 490–499, 2013.
- [3] H. Ampuero and F. Gracia, "SÍNTESIS DE CaTiO₃ COMO SOPORTE DE UN CATALIZADOR DE Ni PARA LA METANACIÓN DE CO₂," Universidad de Chile, 2018.
- [4] T. Dalglish *et al.*, "Secado de Arroz con Cáscara en un lecho fluidizado al vacío, empleando vapor sobrecalentado," *J. Exp. Psychol. Gen.*, vol. 136, no. 1, pp. 23–42, 2007.
- [5] W. A. Majewski, "Wall-Flow Monoliths," 2005. [Online]. Available: https://www.dieselnet.com/tech/dpf_wall-flow.php. [Accessed: 14-Nov-2018].
- [6] W. J. W. Donald R. Askeland, Pradeep P. Fulay, *The Science and Engineering of Materials*, vol. sixth edit. 2010.
- [7] D. Kopeliovich, "Sintering of ceramics [SubsTech]." [Online]. Available: http://www.substech.com/dokuwiki/doku.php?id=sintering_of_ceramics. [Accessed: 04-Mar-2019].
- [8] M. W. Lufaso and P. M. Woodward, "Jahn-Teller distortions, cation ordering and octahedral tilting in perovskites," *Acta Crystallogr. Sect. B Struct. Sci.*, vol. 60, no. 1, pp. 10–20, 2004.
- [9] S. Catio and V. Petrovic, "Synthesis calcium-titanate (CaTiO₃)," *Most*.
- [10] L. Predoana, A. Jitianu, B. Malic, and M. Zaharescu, "Study of the gelling process in the La-Co -citric acid system," *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 95, no. 3, pp. 1068–1076, 2012.
- [11] P. Michorczyk, E. Hędrzak, and A. Węgrzyniak, "Preparation of monolithic catalysts using 3D printed templates for oxidative coupling of methane," *J. Mater. Chem. A*, vol. 4, no. 48, pp. 18753–18756, 2016.
- [12] ChemicalBook, "Hydroxypropyl methyl cellulose | 9004-65-3." [Online]. Available: https://www.chemicalbook.com/ChemicalProductProperty_EN_CB3225318.htm. [Accessed: 22-Apr-2019].
- [13] C. R. Tubío *et al.*, "3D printing of a heterogeneous copper-based catalyst," *J. Catal.*, vol. 334, pp. 110–115, 2016.
- [14] H. Shao, D. Zhao, T. Lin, J. He, and J. Wu, "3D gel-printing of zirconia ceramic parts," *Ceram. Int.*, vol. 43, no. 16, pp. 13938–13942, 2017.
- [15] S. Couck *et al.*, "CO₂, CH₄ and N₂ separation with a 3DFD-printed ZSM-5 monolith," *Chem. Eng. J.*, vol. 308, pp. 719–726, 2017.
- [16] J. Lefevre, L. Protasova, S. Mullens, and V. Meynen, "3D-printing of hierarchical porous ZSM-5: The importance of the binder system," *Mater. Des.*, vol. 134, pp.

331–341, 2017.

- [17] M. Jalaal, G. Cottrell, N. Balmforth, and B. Stoeber, "On the rheology of Pluronic F127 aqueous solutions," *J. Rheol. (N. Y. N. Y.)*, vol. 61, no. 1, pp. 139–146, 2017.
- [18] "Catalyst cost calculation tool - Catalysts from Evonik®" "Accelerating Your Chemistry®." [Online]. Available: <https://catalysts.evonik.com/product/catalysts/resources/CCCT.html>. [Accessed: 12-Jun-2019].
- [19] SIGMA-ALDRICH, «SIGMA-ALDRICH» [Online]. Available: <<https://www.sigmaaldrich.com/catalog/product/aldrich/205273?lang=en®ion=US>> [Accessed: 10-Jun-2019].
- [20] SIGMA-ALDRICH, «SIGMA-ALDRICH» [Online]. Available: <<https://www.sigmaaldrich.com/catalog/product/sigald/237124?lang=en®ion=US>> [Accessed: 10-Jun-2019].
- [21] SIGMA-ALDRICH, «SIGMA-ALDRICH» [Online]. Available: <<https://www.sigmaaldrich.com/catalog/product/sigald/72253?lang=en®ion=US>> [Accessed: 10-Jun-2019].
- [22] SODIMAC, «SODIMAC» [Online]. Available: <<https://www.sodimac.cl/sodimac-cl/product/4049713/alcohol-isopropilico-1-litro>> [Accessed: 10-Jun-2019].
- [23] SIGMA-ALDRICH, «SIGMA-ALDRICH» [Online]. Available: <<https://www.sigmaaldrich.com/catalog/product/sial/251275?lang=en®ion=US>> [Accessed: 10-Jun-2019].
- [24] SIGMA-ALDRICH, «SIGMA-ALDRICH» [Online]. Available: <<https://www.sigmaaldrich.com/catalog/product/sigma/h7509?lang=en®ion=US>> [Accessed: 10-Jun-2019].
- [25] SODIMAC, «SODIMAC» [Online]. Available: <<https://www.sodimac.cl/sodimac-cl/product/896675/Agua-desmineralizada-5-litros-bidon?searchTerm=>>> [Accessed: 10-Jun-2019].

9 Anexos

9.1 Anexo A

Tipo de aglomerante, Tabla 4.

1) 40% CTO/Ni, 60% Silicato de Sodio:

Se preparó una mezcla de 40 % en peso de CTO/Ni pulverizado sobre silicato de sodio acuoso 42 %. Para ello se midió visualmente el volumen de polvo catalítico a utilizar con tal de que fuera suficiente para rellenar el molde. Se midieron aproximadamente 2 ml de CTO/Ni pulverizado, y se mezcló con silicato de acuerdo con lo siguiente:

Compuesto	Cantidad
CTO/Ni	0.852 g
Silicato de Sodio (42%)	1.354 g

Debido a la viscosidad y espesor de la mezcla se hace imposible rellenar un molde con 7 canales. Por lo que se decide intentar insertando los canales de forma manual después de rellenar, pero solamente para el caso de 4 canales. Este se rellena y se deja secar por 24 horas a temperatura ambiente. Luego el molde se deja secar por 24 horas a 50 °C, y finalmente se calcina a 600 °C por 8 horas con una rampa de 2 °C/min.

El monolito resultante se muestra en la Ilustración 2



Ilustración 11 - Monolito CTO/Ni:Silicato de sodio 40% peso. Calcinado a 600 °C por 8 h.

El monolito presentó estabilidad estructural suficiente para poder trasladarse y someterse a las pruebas de actividad catalítica. Los resultados de las pruebas se muestran a continuación:

Tabla 9 - Resultados catalíticos monolito 40% CTO/Ni:Silicato de Sodio. Conversión de CO₂ y selectividad de CH₄ para distintos flujos de alimentación al reactor. Masa: 226 mg.

Flujo [ml/min]	Conversión	Selectividad
15	17,32	4,72
40	12,10	3,47
80	9,74	2,28

2) 50% CTO/Ni, 50% Silicato de Sodio:

Se preparó una mezcla de 50 % en peso sobre silicato de sodio acuoso 42 %. Para ello se midió visualmente el volumen de polvo catalítico a utilizar con tal de que fuera suficiente para rellenar el molde. Se midieron aproximadamente 2 ml de CTO/Ni pulverizado, y se mezcló con silicato de acuerdo con lo siguiente:

Compuesto	Cantidad
CTO/Ni	1.502 g
Silicato de Sodio (42%)	1.547 g

Se la misma forma que en el primero, la viscosidad hace imposible rellenar el molde de 7 canales. Se rellena el molde vacío y se insertan 4 canales manualmente. Se deja secar por 24 horas a temperatura ambiente. Luego el molde se deja secar por 24 horas a 50 °C, y finalmente se calcina a 600 °C por 8 horas con una rampa de 2 °C/min.

El monolito resultante se muestra en la Ilustración 7:



Ilustración 12 - Monolito CTO/Ni : Silicato de sodio 50% peso. Calcinado a 600 °C por 8 h.

Al igual que el monolito anterior, también presentó estabilidad estructural suficiente para poder trasladarse y someterse a las pruebas de actividad catalítica. Los resultados de las pruebas se muestran a continuación en la Tabla 3:

Tabla 10 - Resultados catalíticos monolito 50% CTO/Ni:Silicato de Sodio. Conversión de CO₂, Selectividad de CH₄ y Rendimiento de CH₄ respecto del CO₂ para distintos flujos de gas. Masa: 249 mg.

Flujo [ml/min]	Conversión	Selectividad
15	26,98	18,52
40	21,73	12,68
80	20,39	12,37

3) 75% CTO/Ni, 25% Silicato de Sodio:

Para comenzar, se propone una base de 1,00 g de polvo catalítico mezclado con silicato de sodio. Dado que para una fracción másica de 75% de CTO/Ni la solución se encuentra sobresaturada de soluto, se agrega agua para homogeneizar la mezcla hasta el punto de que sea fácil rellenar el molde A.

Compuesto	Cantidad
CTO/Ni	1.00 g
Silicato de Sodio (42%)	0.33 g
Agua	0.370 g

Se rellenan los moldes A y B con la pasta, y se deja secar a temperatura ambiente por 24 horas. Luego a 50 °C por 24 horas, y finalmente se calcina a 600 °C por 8 horas.

El resultado se muestra a continuación:

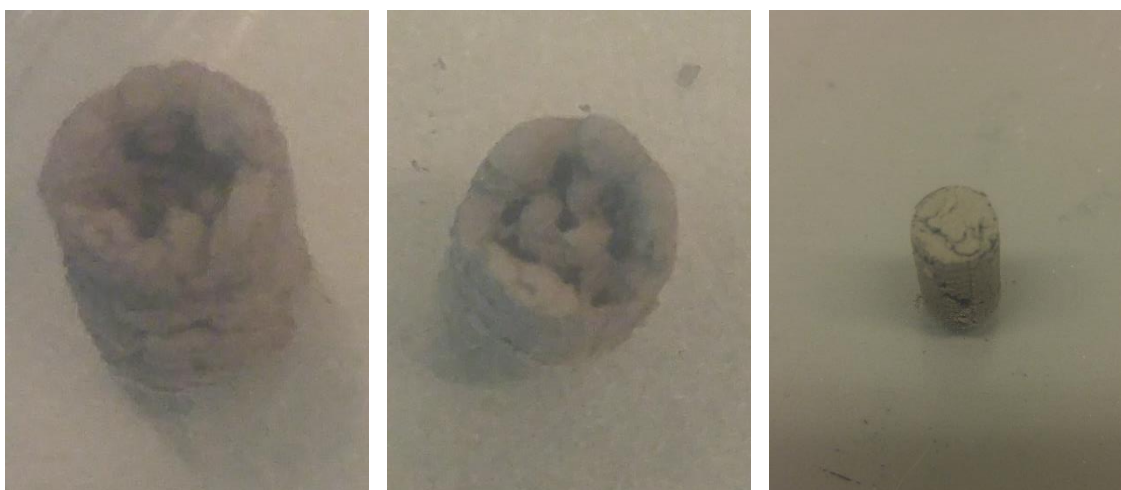


Ilustración 13 - Monolito CTO/Ni:Silicato de sodio 75% peso. Calcinado a 600 °C por 8 h. (De izquierda a derecha) Molde A, A y B.

El monolito del molde A presenta estabilidad estructural suficiente para ser trasladado, pero presenta fracturas y un relleno deficiente. Además, se encuentra mal definido tanto interna como externamente y ha perdido altura. Esto se debe a que, al aumentar la pureza de la muestra, la mezcla precursora pierde propiedades importantes para el proceso de relleno del molde, en particular la viscosidad y la humedad, lo que originó estructuras deficientes en relleno y resistencia.

El monolito del molde B se desarma al tomarlo por la sección inferior, pero presenta una alta resistencia en la parte superior.

4) 96% CTO/Ni, 4% HPMC:

Se preparó una mezcla viscosa apta para relleno de los moldes de acuerdo con la siguiente proporción:

Compuesto	Cantidad
CTO/Ni	1.08 g
HPMC	0.05 g
Agua destilada	1.30 g

Se mezclan los reactivos y se revuelven hasta formar una pasta. Se rellena el molde y se deja secando por 24 horas a temperatura ambiente. Luego se deja secando a 50 °C por 24 horas y finalmente se calcina a 600 °C por diez minutos con una rampa de 2 °C por minuto.

Los resultados se pueden ver en la siguiente ilustración:

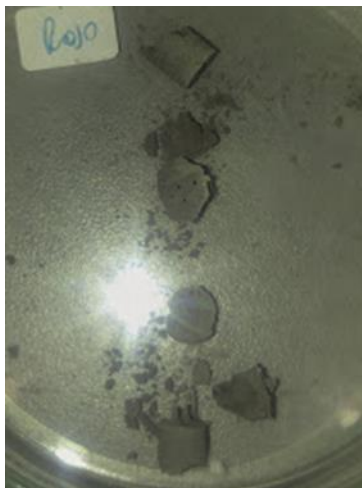


Ilustración 14 - Monolito CTO/Ni:HPMC 96% peso. Calcinado a 600 °C por 10 min h.
(De arriba abajo) Molde A, B y A con canales insertados.

De la ilustración se puede notar que los monolitos no quedaron bien conformados, y ninguno soportó el traslado desde el crisol a la placa Petri. Ninguno tiene la resistencia mecánica suficiente como para someterse a pruebas catalíticas.

5) 96% CTO/Ni, 4% MC:

Compuesto	Cantidad
CTO/Ni	1.08 g
MC	0.05 g
Agua destilada	1.33 g

Se mezclan los reactivos y se revuelven hasta formar una pasta. Se rellenan los moldes y se dejan secando por 24 horas a temperatura ambiente. Luego se dejan secando a 50 °C por 24 horas y finalmente se calcinan a 600 °C por una hora con una rampa de 2 °C por minuto.

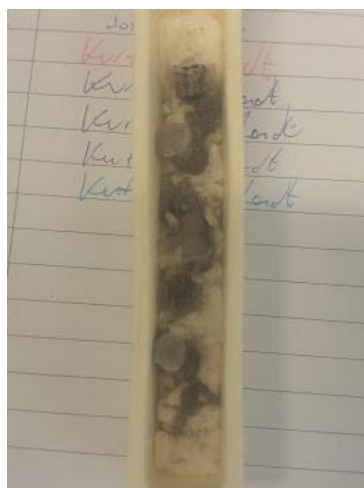


Ilustración 15 - Monolito CTO/Ni:MC 96% peso. Calcinado a 600 °C por 10 min. (De arriba abajo) Moldes A, B y un molde con 4 canales insertados.

Casi igual que con HPMC, los monolitos no soportaban el traslado y se desarmaban al tacto.

6) 75% CTO/Ni, 22% Silicato de Sodio, 3% HPMC:

Compuesto	Cantidad
CTO/Ni	1.08 g
HPMC	0.042 g
Silicato de sodio	0.318 g
Agua destilada	0.650 g

Se mezclan los reactivos y se revuelven hasta formar una pasta. Se rellena un molde A y B y se deja secando por 24 horas a temperatura ambiente. Luego se deja secando a 50 °C por 24 horas y finalmente se calcina a 600 °C por 8 horas con una rampa de 2 °C por minuto.



Ilustración 16 - Monolito CTO/Ni:HPMC:Silicato de sodio 75% peso. Molde A calcinado a 600 °C por 8 h.

El monolito resultante es delicado al tacto, pero tolera el traslado con pinzas. La estructura deforme se debe a que el relleno no fue suficiente. El monolito B se desarma al tacto.

7) 85% CTO/Ni, 12% Silicato de Sodio, 3% HPMC:

Compuesto	Cantidad
CTO/Ni	1.08 g
HPMC	0.042 g
Silicato de sodio	0.149 g
Agua destilada	0.650 g

Se mezclan los reactivos y se revuelven hasta formar una pasta. Se rellena el molde A y se deja secando por 24 horas a temperatura ambiente. Luego se deja secando a 50 °C por 24 horas y finalmente se calcina a 600 °C por 8 horas con una rampa de 2 °C por minuto.

El resultado se puede ver a continuación:



Ilustración 17 - Monolito CTO/Ni:HPMC:Silicato de sodio 85% peso. Molde A calcinado a 600 °C por 8 h.

El monolito soporta el traslado, pero tampoco tiene una estructura bien definida. Probablemente debido al mal relleno. Esto es probablemente debido a que la viscosidad de la pasta precursora no es compatible con el tamaño y número de canales del molde. El monolito B tampoco tiene una estructura bien definida.

8) 100% CTO/Ni en sol – gel húmedo:

Se preparó CTO/Ni por el método de sol gel, y el gel se secó por 76 horas a 50 °C hasta formar una pasta viscosa. La pasta se introdujo en un molde tipo C y se dejó secando a 50 °C por 24 horas.

Al secarse la mezcla húmeda, esta se contrajo en volumen dejando vacancias considerables dentro del monolito. No se puede volver a rellenar con mezcla debido a que la que hay dentro ya se encuentra seca y no se acoplaría de forma correcta con la masa agregada, originando fracturas luego de la calcinación. Luego de la calcinación se

obtuvo una estructura débil sin relleno, unida por filamentos de CaTiO_3 con una resistencia mecánica baja.

9) 94% CTO/Ni en sol – gel seco, 6% HPMC en agua:

Para esta prueba se utilizó gel seco de CTO/Ni antes de la calcinación y HPMC como modificador de viscosidad de acuerdo con la siguiente proporción:

Compuesto	Cantidad real
CTO/Ni	1.48 g
HPMC	0.03 g
Agua destilada	1.01 g

El molde se rellena con la mezcla y se deja secar primero a temperatura ambiente por 24 h, y luego a 50 °C por 24 horas. Finalmente se calcina a 600 °C por una hora.

El monolito carece de forma estructural y se fractura con facilidad. Su volumen disminuye drásticamente durante la calcinación, de manera que es difícil conformar una estructura sin riesgos de fractura, adelgazamiento de paredes y pérdida de masa.

El monolito se desarmó durante el proceso. Quedaron rastros de polvo debido a que no se conformó correctamente antes de que el PLA se fundiera, provocando que se derrumbe junto con el plástico fundido.

9.2 Anexo B

Tiempo de secado. Tabla 5.

1) 75% CTO/Ni, 25% Silicato de Sodio.

Compuesto	Cantidad
CTO/Ni	1.00 g
Silicato de Sodio (42%)	0.33 g
Agua	0.35 g

Se rellena el molde A. Se deja secando a temperatura ambiente por 2 días. Luego se seca a 50 °C por 3 días. Después se calcina a 600 °C por 8 horas.

El resultado se muestra a continuación:



Ilustración 18 - Monolito CTO/Ni:Silicato de sodio 75% peso. Calcinado a 250 °C por 1 h y a 600 °C por 8 h secado medio.

El monolito se fractura por la mitad al trasladar.

2) 75% CTO/Ni, 25% Silicato de Sodio.

Se propone aumentar la temperatura de calcinación de la mezcla con tal de evaluar el efecto de la temperatura sobre la resistencia o conversión:

Compuesto	Cantidad
CTO/Ni	1,00 g
Silicato de Sodio (42%)	0,33 g
Agua	0,35 g

Se rellena el molde A. Se deja secando a temperatura ambiente por 7 días. Luego se seca a 50 °C por 1 día. Después se calcina a 600 °C por 8 horas.

El monolito no resiste muy bien el traslado, se fractura al depositarse en una cápsula eppendorf. Se puede ver el resultado a continuación previamente a su fractura:



Ilustración 19 - Monolito CTO/Ni:Silicato de sodio 75% peso. Calcinado a 250 °C por 10 h y a 600 °C por 8 h. Secado lento.

A pesar de su fractura, se sometió a pruebas catalíticas debido a que aun así se apreciaban dos fragmentos monolíticos bien definidos. Los resultados para las pruebas catalíticas se muestran a continuación.

Tabla 11 - Resultados catalíticos monolito 75% CTO/Ni: Silicato de Sodio secado lento, calcinado a 250 °C por 10 h y a 600 °C por 8 h. Conversión de CO₂ y selectividad de CH₄ para distintos flujos de alimentación al reactor a 350 °C. Masa: 297 mg.

Flujo [ml/min]	Conversión	Selectividad
15	-	-
40	-	-
80	20,13	22,13

3) 96% CTO/Ni, 4% HPMC:

Compuesto	Cantidad
CTO/Ni	1.08 g
HPMC	0.05 g
Agua destilada	0.90 g

Primero se mezclan los reactivos y se revuelven hasta formar una pasta. Luego se rellena el molde y se deja secando por 2 días a temperatura ambiente. Luego se deja secando a 50 °C por 3 días y finalmente se calcina a 600 °C por diez minutos con una rampa de 2 °C por minuto.

El monolito resultante se puede ver a continuación:



Ilustración 20 - Monolito CTO/Ni:HPMC 96% peso. Secado 2 días a T° ambiente y 3 días a 50 °C. Calcinado a 600 °C por 10 min.

El monolito presenta resistencia suficiente para el traslado y se somete a pruebas catalíticas. Además, muestra canales bien definidos.

Los resultados catalíticos se muestran a continuación:

Tabla 12 - Resultados catalíticos monolito 96% CTO/Ni:HPMC secado medio, calcinado a 600 °C por 10 min. Conversión de CO₂ y selectividad de CH₄ para distintos flujos de alimentación al reactor a 350 °C. Masa: 200 mg.

Flujo [ml/min]	Conversión	Selectividad
80	60,57	98,00

4) 96% CTO/Ni, 4% HPMC:

Compuesto	Cantidad
CTO/Ni	1.08 g
HPMC	0.05 g
Agua destilada	0.90 g

Se mezclan los reactivos y se revuelven hasta formar una pasta. Se rellena el molde y se deja secando por 7 días a temperatura ambiente. Luego se deja secando a 50 °C por 24 horas y finalmente se calcina a 600 °C por diez minutos con una rampa de 2 °C por minuto.

El monolito presenta una resistencia estructural suficiente para ser trasladado.

Los resultados para la prueba catalítica se muestran a continuación:

Tabla 13 - Resultados catalíticos monolito 96% CTO/Ni:HPMC secado prolongado calcinado a 600 °C por 10 min. Conversión de CO₂ y selectividad de CH₄ para distintos flujos de alimentación al reactor a 350 °C. Masa: 202 mg.

Flujo [ml/min]	Conversión	Selectividad
----------------	------------	--------------

80	69,74	99,79
----	-------	-------

5) 96% CTO/Ni, 4% MC:

Compuesto	Cantidad
CTO/Ni	1.08 g
MC	0.05 g
Agua destilada	0.9 g

Se mezclan los reactivos y se revuelven hasta formar una pasta. Se rellena el molde y se deja secando por 2 días a temperatura ambiente. Luego se deja secando a 50 °C por 3 días y finalmente se calcina a 600 °C por diez minutos con una rampa de 2 °C por minuto.



Ilustración 21 - CTO/Ni:MC 96% secado 2 días a T° ambiente y 3 días a 50 °C. Calcinado a 600 °C por 10 min.

Presenta una buena resistencia al traslado, al igual que con el uso de hidroxipropilmetilcelulosa, y además canales bien definidos. Se somete a pruebas catalíticas para ver el efecto del aglomerante sobre el catalizador. Los resultados se muestran a continuación:

Tabla 14 - Resultados catalíticos monolito 96% CTO/Ni:MC secado medio, calcinado a 600 °C por 10 min. Conversión de CO₂ y selectividad de CH₄ para distintos flujos de alimentación al reactor. Masa: 213 mg.

Flujo [ml/min]	Conversión	Selectividad
80	48,48	76,17

6) 75% CTO/Ni, 22% Silicato de Sodio, 3% HPMC:

Compuesto	Cantidad
CTO/Ni	1.08 g
HPMC	0.042 g
Silicato de sodio	0.318 g

Agua destilada

0.650 g

Se mezclan los reactivos y se revuelven hasta formar una pasta. Se rellena el molde A y se deja secando por 7 días a temperatura ambiente. Luego se deja secando a 50 °C por 24 horas y finalmente se calcina a 600 °C por 8 horas con una rampa de 2 °C por minuto.

El resultado se muestra a continuación:



Ilustración 22 - Monolito CTO/Ni:HPMC:Silicato de sodio 75% peso. Calcinado a 600 °C por 8 h. Secado lento.

El monolito presenta resistencia mecánica suficiente para el traslado y se somete a pruebas catalíticas:

Tabla 15 - Resultados catalíticos monolito 75% CTO/Ni: HPMC: Silicato de Sodio secado lento, calcinado a 600 °C por 8 h. Conversión de CO₂ y selectividad de CH₄ para distintos flujos de alimentación al reactor a 350 °C. Masa: 212 mg.

Flujo [ml/min]	Conversión	Selectividad
80	32,61	44,42

9.3 Anexo C

Temperatura de calcinación. Tabla 6.

Compuesto	Cantidad
CTO/Ni	1.08 g
HPMC	0.05 g
Agua destilada	0.90 g

Se mezclan los reactivos y se revuelven hasta formar una pasta. Se rellena el molde y se deja secando por 7 días a temperatura ambiente. Luego se deja secando a 50 °C por 24 horas y finalmente se calcina a 650 °C, 700 °C y 750 °C cada uno, por diez minutos con una rampa de 2 °C por minuto.

El resultado se puede ver a continuación:

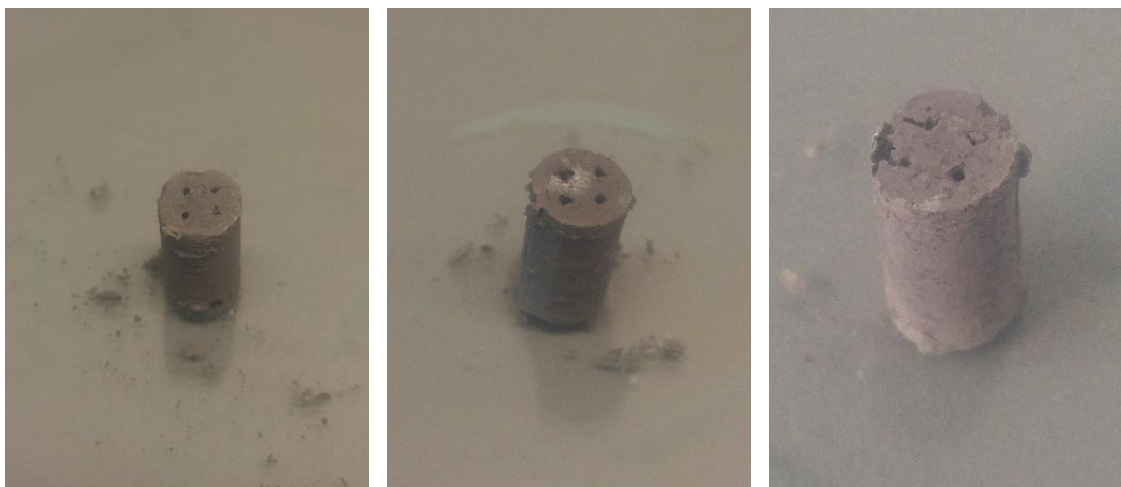


Ilustración 23 - Monolitos CTO/Ni:HPMC 96% peso. Secados 7 días a T° ambiente y 1 día a 50 °C. Calcinado a 650°C, 700°C y 750°C por 10 min. (De izquierda a derecha)

Todos resisten el traslado y presentan canales bien definidos. No hay diferencia apreciable en la resistencia estructural entre ellos.

Tabla 16 - Resultados catalíticos monolito 96% CTO/Ni:HPMC SP calcinado a 650 °C por 10 min. Conversión de CO₂ y selectividad de CH₄ para distintos flujos de alimentación al reactor a 350 °C. Masa: 202 mg.

Flujo [ml/min]	Conversión	Selectividad
15	-	-
40	-	-
80	55,33	96,53

Tabla 17 - Resultados catalíticos monolito 96% CTO/Ni:HPMC SP calcinado a 700 °C por 10 min. Conversión de CO₂ y selectividad de CH₄ para distintos flujos de alimentación al reactor a 350 °C. Masa: 112 mg.

Flujo [ml/min]	Conversión	Selectividad
15	-	-
40	-	-
80	42,39	92,57

Tabla 18 - Resultados catalíticos monolito 96% CTO/Ni:HPMC SP calcinado a 700 °C por 10 min. Conversión de CO₂ y selectividad de CH₄ para distintos flujos de alimentación al reactor a 350 °C. Masa: 191 mg.

Flujo [ml/min]	Conversión	Selectividad
15	-	-
40	-	-
80	64,42	99,22

Tabla 19 - Resultados catalíticos monolito 96% CTO/Ni:HPMC SP calcinado a 750 °C por 10 min. Conversión de CO₂ y selectividad de CH₄ para distintos flujos de alimentación al reactor a 350 °C. Masa: 200 mg.

Flujo [ml/min]	Conversión	Selectividad
15	-	-
40	-	-
80	51,82	95,47

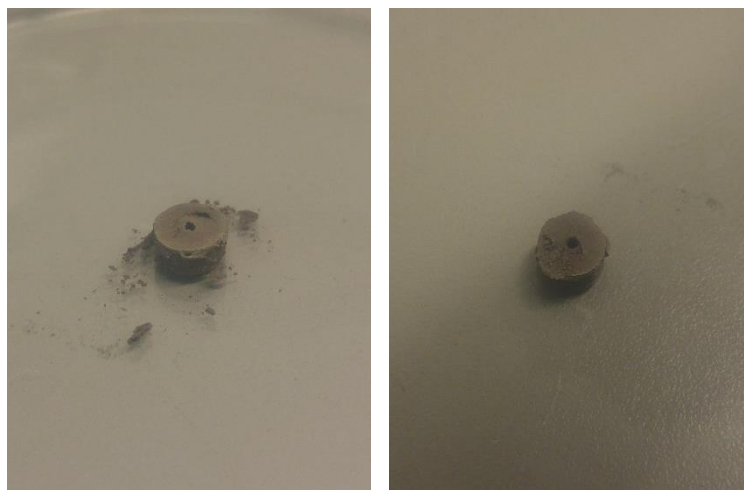
9.4 Anexo D

Efecto de la concentración. Tabla 8.

Se preparan 4 moldes con la siguiente proporción másica en cada uno:

CTO/Ni	HPMC	Agua	Fracción másica sólida
0,54 g	0,034 g	0,45 g	94 %
0,54 g	0,025 g	0,45 g	96 %
0,54 g	0,011 g	0,45 g	98 %
0,76 g	-	0,45 g	100 %

Los moldes se secan durante 7 días a temperatura ambiente y luego 1 día a 50 °C. Finalmente se calcinan a 600 °C por 10 min a una tasa de 2 °C/min. Los resultados se pueden ver a continuación:



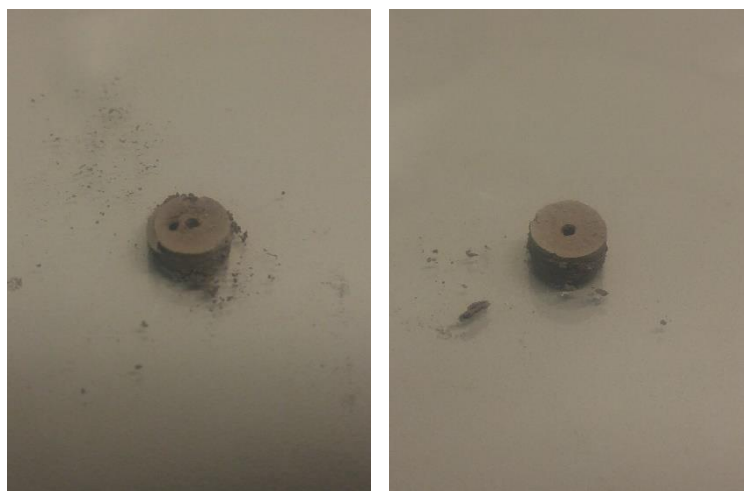


Ilustración 24 - Monolitos CTO/Ni:HPMC 94%, 96%, 98%, 100% en peso. Secados 7 días a T° ambiente y 1 día a 50 °C. Calcinados a 600 °C por 10 min.

En general, los monolitos presentan buena estructura, en especial el monolito sin HPMC. Todos resistieron el traslado de manera satisfactoria, excepto el monolito con un 94% de CTO/Ni, que se desarmó en la parte inferior.

9.5 Anexo E

Impresión 3D.

Silicato de sodio

Para la extrusión del monolito con silicato de sodio como aglomerante, se preparó una mezcla líquida consistente de CTO dopado con Níquel ya calcinado 40% en peso y silicato de sodio diluido al 42%.

Compuesto	Cantidad
CTO/Ni	3.406 g
Silicato de Sodio (42%)	5.109 g

La mezcla se depositó en un cartucho de plástico para imprimir a temperatura ambiente (22 °C) y se insertó en la impresora 3D.

La impresión se llevó a cabo probando diferentes valores para los parámetros más relevantes respectivos a la impresión.

- Altura de capa: 0.3, 0.4, 0.5 y 0.6 mm.
- Diámetro de boquilla: 0.2, 0.4, 0.6 mm.
- Presión: De 0.5 a 6.0 bar.
- Velocidad de barrido: De 1 a 10 mm/s.

Después de varios intentos con distintos valores de la altura de capa, diámetro de extrusor, velocidad y presión, no fue posible imprimir alguna figura tridimensional definida. La mezcla con silicato de sodio, a pesar de ser líquida y tener una baja viscosidad, se secaba rápidamente en la punta del extrusor y la bloqueaba con un remanente sólido de

silicato. Pero cuando se probaba con un diámetro más grande, la mínima presión liberaba una cantidad excesiva de material que no permitía generar un filamento definido.

Pluronic F-127

Se preparó una mezcla de CTO/Ni, silicato de sodio y Pluronic de acuerdo con lo que sigue:

Compuesto	Cantidad
CTO/Ni	3.406 g
Silicato de Sodio (42%)	5.109 g
Pluronic F-127 (23%)	1.350 g

La mezcla se revuelve a mano con una espátula de acero inoxidable. Luego se inserta en el cartucho de impresión para bajas temperaturas.

La impresión se llevó a cabo con distintos diámetros de extrusión, velocidades y presiones. También se modificó la altura de capa de acuerdo con la cantidad extruida, de acuerdo con los mismos valores expresados en la sección anterior, silicato de sodio. Sin embargo, ningún intento fue exitoso y no se pudo imprimir ninguna figura definida. El material se sigue secando en la punta del extrusor y se tapa la aguja.

Hidroxipropilmetilcelulosa

De acuerdo con la literatura, la hidroxipropilmetilcelulosa se utiliza como modificador de viscosidad para la impresión en 3D de mezclas cerámicas, por lo que se preparó una mezcla como sigue:

Compuesto	Cantidad
CTO/Ni	1.08 g
HPMC	0.05 g
Agua destilada	0.90 g

La mezcla se revuelve hasta formar una pasta homogénea, y se inserta en el cartucho de impresión para bajas temperaturas.

La impresión se llevó a cabo con los mismos parámetros que para los otros dos aglomerantes.

No se pudo generar un molde definido debido a que la pasta es demasiado húmeda e inestable para formar una estructura de filamentos, pero se pudo imprimir un prototipo alejado del resultado esperado para evaluar el desempeño frente a la etapa de calcinación.

El resultado se puede ver a continuación:



Ilustración 25 -Monolitos fabricados por extrusión convencional. 96% CTO/Ni:HPMC calcinados a 600 °C por 1 h.

Se necesita disminuir la humedad de la pasta hasta que tenga una viscosidad suficiente para soportar el peso de la estructura mientras se construye, y para eso se necesita imprimir con presiones altas capaces de extruir la pasta por puntas de diámetro pequeño. Generalmente estas presiones son mayores a 10 bar, que quedan fuera del rango disponible en el laboratorio.[13]

9.6 Anexo F

Memoria de cálculo de costo.

A continuación, se presenta el cálculo de la estimación del costo que tendría la fabricación de un monolito de mayor tamaño para uso industrial. El monolito seleccionado para el estudio es el que se determinó como el óptimo, compuesto por un 96% de CTO/Ni, 4% HPMC secado por 7 días a 20°C y 1 día a 50°C, y calcinado a 600°C por 10 min.

El cálculo se dividió en dos secciones. La primera sección corresponde al costo de los materiales necesarios para construir el monolito. La segunda corresponde al costo energético de los hornos para el secado y calcinación.

Costo de materiales

De forma general, se muestra un esquema de las etapas de fabricación de un monolito con los aspectos o parámetros más relevantes dentro del escalamiento. Cada aspecto hace referencia a un dato clave dentro de la estimación, puesto que tiene un impacto considerable sobre el resultado.

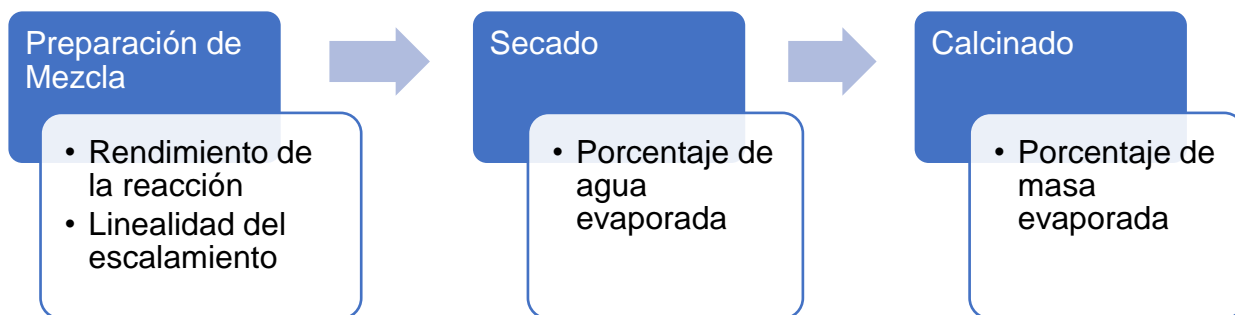


Ilustración 26 - Esquema del proceso de producción de un monolito, con los factores claves de cada etapa.

Se definió como base de cálculo la fabricación de un monolito de volumen igual a 1 L. En la siguiente tabla, se proporcionan las especificaciones.

Tabla 20 - Especificaciones del monolito escalado.

Parámetro	Valor
Densidad [kg/m^3]	5000
Volumen [m^3]	0,001
Masa [kg]	5

En conclusión, se necesita elaborar un monolito de 5 kg en masa, que consideraría la misma densidad de canales que el fabricado en laboratorio, aproximadamente 14 canales por cm^2 .

A continuación, se describen los parámetros y valores obtenidos en cada etapa del proceso.

Calcinado:

En la etapa de calcinado se descompone la hidroxipropilmetilcelulosa y se evapora completamente el agua de la mezcla, por lo que hay una reducción en la masa y generalmente, el tamaño del monolito. La reducción en tamaño no es significativa para efectos de la estimación, dado que es un porcentaje no mayor a un 3%. Sin embargo, la reducción de la masa se considera igual a la fracción evaporada en las pruebas de laboratorio, un 2,48%.

Así, se obtiene la masa que debe haber previa a la calcinación.

Secado:

En esta etapa, se evapora gran cantidad de agua de la mezcla, por lo que la masa del monolito se reduce de gran manera. De igual forma que en la sección anterior, se asume que la fracción de masa de agua evaporada para la preparación de un monolito de este tamaño será similar a la del tamaño probado en el laboratorio. El porcentaje de agua evaporada corresponde a 25,65%

Así, se obtiene la masa de mezcla previa a la etapa de secado.

Preparación de mezcla:

En esta etapa se prepara la cantidad de mezcla necesaria para rellenar el molde, y por lo tanto la cantidad de cada reactivo que compone la mezcla.

Primero se debe calcular la cantidad de CTO/Ni, HPMC y agua destilada que se mezclará para hacer la pasta de relleno del molde. Para ello, se toma como supuesto que se amplifica proporcionalmente la cantidad usada de cada reactivo en el laboratorio, con tal de mantener las proporciones másicas del monolito final. En la siguiente tabla se especifica la cantidad de cada reactivo necesaria para obtener la masa suficiente señalada en la etapa anterior.

Tabla 21 - Cantidades de cada reactivo para la mezcla de relleno y su proporción en la fabricación de laboratorio. (Monolito 96% CTO/Ni, 4% HPMC)

Compuesto	Fracción másica [%]	Cantidad [kg]
CTO/Ni	53,20	3,67
HPMC	2,46	0,17
Agua destilada	44,34	3,06

Luego, se debe encontrar la cantidad de reactivos para fabricar la cantidad necesaria de CTO/Ni determinada. Para ello, se asume linealidad en el escalamiento de la mezcla, y un rendimiento de la reacción de formación de CTO/Ni por medio de sol – gel. El rendimiento de la reacción indicaría cuánta masa de CTO/Ni se obtiene realmente, con respecto a la teórica al final de la etapa de calcinado.

Para efectos de la estimación, se asume que el rendimiento a gran escala será similar al encontrado en el laboratorio. Como se mencionó en la sección 4.1 - síntesis de CaTiO_3 , se obtenía alrededor de 4 gramos de CTO/Ni al final de la calcinación del gel seco. Considerando la masa molar del CTO/Ni similar a la del CTO, igual a 135,9 g/mol, y una contaminación del producto despreciable, se obtienen los moles reales de titanio al finalizar el proceso a través de un balance molar y la relación estequiométrica entre el CTO/Ni y el titanio molecular:

$$M_{Ti,r} = \frac{m_{CTO/Ni,r}}{PM_{CTO}} = \frac{4 [g]}{135,9 \left[\frac{g}{mol} \right]} = 0.0294 [mol] \quad (6)$$

Donde:

- $M_{Ti,r}$ son los moles de titanio reales obtenidos al final del proceso.
- $m_{CTO/Ni,r}$ es la masa de CTO/Ni real obtenida al final del proceso.
- PM_{CTO} es la masa molecular del CTO.

Para la cantidad de titanio teórica que se obtendría del proceso, se asume que la totalidad del titanio reaccionado proviene del isopropóxido de titanio, y que no existen pérdidas. Considerando que la masa molar del IPT es de 284,2 g/mol, y la densidad 937 g/L, se tiene:

$$M_{Ti,t} = \frac{m_{IPT,r}}{PM_{IPT}} = \frac{0,0115 [L] \cdot 937 \left[\frac{g}{L}\right]}{284,2 \left[\frac{g}{mol}\right]} = 0,0379 [mol] \quad (7)$$

Donde:

- $M_{Ti,t}$ son los moles de titanio que se deberían obtener al final del proceso de forma teórica.
- $m_{IPT,r}$ es la masa real de isopropóxido de titanio que se usa como reactante.
- PM_{IPT} es la masa molecular del isopropóxido de titanio.

Luego, se obtiene el rendimiento de la reacción como:

$$\varepsilon = \frac{Ti_r}{Ti_t} = \frac{0,0294 [mol]}{0,0379 [mol]} = 0,775 \quad (8)$$

Con esto, se puede obtener la cantidad necesaria de isopropóxido de titanio para sintetizar lo requerido, y gracias a la linealidad del escalamiento, el resto de los reactivos según la proporción de laboratorio.

Teniendo la masa de CTO/Ni necesaria dada por la tabla 21, se obtienen los moles de titanio iniciales en el proceso según la eficiencia y el peso molecular como:

$$M_{Ti,i} = \frac{M_{Ti,f}}{\varepsilon} = \frac{1}{\varepsilon} \cdot \frac{m_{CTO/Ni,f}}{PM_{CTO}} = \frac{1}{0,775} \cdot \frac{m_{CTO/Ni,f}}{PM_{CTO}} = 35,06 [mol] \quad (9)$$

Donde:

- $M_{Ti,i}$ son los moles de titanio necesarios al inicio del proceso.
- $M_{Ti,f}$ son los moles de titanio obtenidos al final de la reacción.
- $m_{CTO/Ni,f}$ es la masa de CTO/Ni necesaria determinada previamente.

Así se obtiene la masa de isopropóxido de titanio necesaria para la producción del monolito industrial como:

$$m_{IPT,ind} = M_{Ti,i} \cdot PM_{IPT} = 9,96 [kg] \quad (10)$$

Luego se obtiene un factor de amplificación como:

$$\alpha = \frac{m_{IPT,ind}}{m_{IPT,lab}} = 925 \quad (11)$$

Utilizando este factor de amplificación, se obtiene la cantidad de cada reactivo necesaria para la producción del monolito industrial, redactada en la siguiente tabla:

Tabla 22 - Detalle de la cantidad requerida de cada reactivo, el precio y el costo total.

Reactivo	Precio [CLP/kg]	Cantidad [kg/batch]	Costo [CLP/batch]
Isopropóxido de titanio	144.290 ^[19]	9,96	1.437.711
Nitrato de calcio	111.200 ^[20]	8,65	961.421
Nitrato de níquel	191.000 ^[21]	2,76	526.316
Alcohol Isopropílico	1.400 ^[22]	94,05	131.669
Ácido Cítrico	47.972 ^[23]	1,83	87.831
HPMC	670.000 ^[24]	0,17	113.663
Agua	218 ^[25]	3,06	667
Total	-	-	3.259.278

Por lo que el total aproximado de inversión en materiales es de 3,3 millones CLP por un catalizador de un volumen de un litro.

Costo energético

Tabla 23 – Detalle de las especificaciones de los hornos en las etapas de secado y calcinación.

Horno	Potencia [W]	Tiempo [h]	Energía [kJ]	Costo [\$/kWh]	Costo [\$/batch]
Secado	1500	24	129600	100	3600
Calcinado	1400	5	25200		700
Total	-	-	-	-	4300

De la tabla anterior, se puede notar que el costo de las etapas de secado y calcinado es demasiado bajo en comparación con el de los materiales, por lo que se puede considerar despreciable dentro de la estimación del monolito final sin afectar significativamente el resultado.

Análisis de sensibilidad

El resultado de la sección anterior se ve fuertemente afectado por los precios determinados para cada reactivo. Los precios determinados se obtuvieron de cotizaciones al proveedor de los reactivos de laboratorio, por lo que corresponden a las cotas superiores del precio de cada reactivo dada la alta pureza que ofrece el proveedor, a excepción del alcohol isopropílico y el agua destilada. Debido a la gran cantidad de alcohol usada en la preparación, y considerando que no se requiere asegurar un alto grado de pureza en comparación con el resto de los reactivos, se decidió utilizar el precio cotizado con proveedores secundarios.

En la siguiente tabla, se muestra el costo de inversión considerando el precio del alcohol cotizado con el proveedor principal, que asegura un alto grado de pureza.

Tabla 24 - Detalle de la cantidad, precio, costo de cada reactivo y total de inversión considerando un precio alto del alcohol isopropílico.

Reactivo	Precio normal [CLP/kg]	Cantidad [kg/batch]	Costo normal [CLP/batch]	Precio alternativo [CLP/kg]	Costo alternativo [CLP/batch]
Isopropóxido de titanio	144.290	9,96	1.437.711	158.719	1.581.482
Nitrato de calcio	111.200	8,65	961.421	122.320	1.057.563
Nitrato de níquel	191.000	2,76	526.316	210.100	578.948
Alcohol Isopropílico	1.400	94,05	131.669	76.845	7.227.191
Ácido Cítrico	47.972	1,83	87.831	52.769	96.615
HPMC	670.000	0,17	113.663	737.000	125.029
Agua	218	3,06	667	240	733
Total			3.259.278		10.667.561

Como se puede ver en la tabla anterior, el precio aumenta de manera considerable en aproximadamente 7 MM CLP si se utiliza alcohol isopropílico del proveedor primario, principalmente debido a la cantidad que se utiliza en la preparación, que es proporcional al efecto que tiene un cambio en el precio del reactivo. Este efecto se vuelve notorio cuando los precios no difieren significativamente como es en este caso. Por lo que disminuir la cantidad de alcohol utilizado en la fórmula, apalanca el efecto que tiene utilizar alcohol al precio del proveedor principal.