

ESTUDIO CINÉTICO SOBRE UN CATALIZADOR SOL-GEL DE Ru-Al₂O₃. REFORMADO SECO DE METANO

Fernando Carrasco, Alicia Bachiller, Daniel Ardisson, María M. Montenegro, Mariana Saber, Adolfo Castro Luna, María E. Iriarte *.

Facultad de Ingeniería y Ciencias Agropecuarias. INTEQUI-CONICET-UNSL, Av. 25 de Mayo 384. (5730) Villa Mercedes (S.L.), Argentina.

* meiriarte23@gmail.com, miriarte@fices.unsl.edu.ar

Resumen

Sección: Química Industrial, Química Tecnológica y Ciencia de los Materiales

Se desarrolló un estudio cinético preliminar basado en un modelo tipo ley de la potencia para el reformado de metano con dióxido de carbono, sobre un catalizador preparado por un método sol gel, basado en Ru-alúmina. La carga de Ru fue de 1.4%.

El orden de reacción respecto de metano es de 0.9 ± 0.2 y de dióxido de carbono de 1.3 ± 0.2 , con una energía de activación aparente de 85 ± 13 kJ/mol. Los parámetros cinéticos son cotejados con resultados obtenidos por otros autores. Las estimas de los parámetros en el modelo resultante son estadísticamente significativas.

Introducción

El reformado seco de metano con dióxido de carbono, en las últimas décadas, ha venido ganando importancia ya que involucra el consumo de CO₂ y CH₄, gases del efecto invernadero (1).

En este trabajo se evalúa la performance catalítica de un catalizador basado en Ru-Al₂O₃ (sol gel) en un amplio rango de condiciones operativas.

Sección experimental

El catalizador se preparó por un método sol-gel usando sec-butoxido de aluminio mezclado con RuCl₃.xH₂O (Merk). La carga nominal de Ru fue de 1,4 % en peso.

Las variables consideradas para el estudio cinético fueron: Temperatura de reacción: 550-650°C; Tiempo Espacial (W/F_{CH₄}⁰) : 0.3-0.9 g h/mol; relación molar de alimentación de CO₂ a CH₄: 1, 1.5, 2 y 3 mol_{CO₂}/mol_{CH₄}. Las experiencias se realizaron en un reactor de flujo continuo. Los gases efluentes se analizaron en un cromatógrafo de gases Buck Scientific 910 con detector TCD y columna de Carbosphere. Se verificó la ausencia de influencias difusionales. La ausencia de desactivación se chequeó con la repetición periódica de una condición de referencia.

Resultados y discusión

El área superficial del catalizador es 284 m²/g. El patrón de difracción de rayos X del catalizador muestra las líneas de γ-Al₂O₃ e insinúa el correspondiente a RuO₂. El perfil de TPR del catalizador exhibe picos que evidencian la presencia de RuO₂, un pico a 256.6°C con un hombro a 234.9°C.

Los datos cinéticos se obtuvieron en un reactor integral, y por lo tanto, se requiere la integración de la ecuación de continuidad aplicando el método de Runge-Kutta de cuarto orden. La minimización de la suma de cuadrados residuales de las conversiones experimentales y calculadas por el modelo, se basó en una rutina de respuesta única por medio del algoritmo de Marquardt. La estimación de los parámetros se llevó a cabo con todos los datos a todas las temperaturas en forma simultánea.

Se propuso una cinética tipo ley de la potencia, donde r_{CH_4} es la velocidad de la reacción de consumo de metano, A es el factor pre-exponencial, Ea es la energía de activación, R es la constante de los gases, T es la temperatura de reacción, P_{CH_4} y P_{CO_2} son las presiones parciales de los reactantes, mientras que α y β son las órdenes de reacción de CH_4 y CO_2 , respectivamente.

$$r_{CH_4} = A e^{-Ea/RT} P_{CH_4}^\alpha P_{CO_2}^\beta \quad (1)$$

Los cuatro parámetros cinéticos A, Ea, α y β se estimaron para todos los datos simultáneamente. La figura (1) y la tabla (1) muestran el ajuste del modelo ley de la potencia para los datos experimentales.

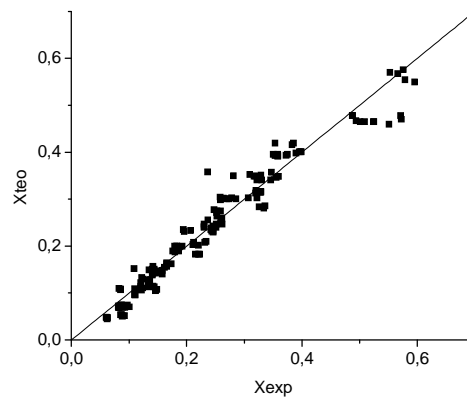


Figura 1. Gráfico que muestra la comparación entre la conversión de CH_4 experimental y la calculada por el modelo ley de la potencia

Tabla 1. Estimación de parámetros cinéticos para el reformado seco de metano

Modelo Ley de la potencia	
Parámetros	Valores
A ($\text{mol g}^{-1}\text{h}^{-1}\text{bar}^{-(\alpha+\beta)}$) (t)	5.44×10^5 (9)
Ea (kJ mol^{-1}) (t)	85 ± 13 (28.5)
α (t)	0.9 ± 0.2 (11)
β (t)	1.3 ± 0.2 (15)
F	3702
RSS	0.137
SD	0.029
C.C.	0.987

Test sobre la regresión: F de Fischer. Test sobre los parámetros t de Student al 95%.

RSS: suma residual de cuadrados. SD: desviación estándar. CC: coeficiente de correlación.

En las figura 2 a 4 se muestran los ajustes del modelo ley de la potencia a los datos experimentales.

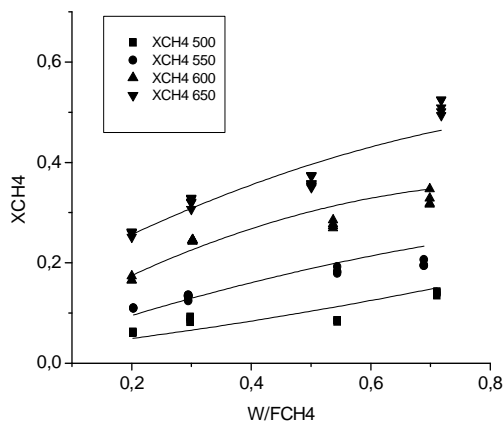


Figura 2. Conversión de CH_4 vs. tiempo espacial ($W/F_{\text{CH}_4}^\circ$), CO_2/CH_4 rel. molar = 1.0. Puntos: valores experimentales; líneas llenas: valores estimados

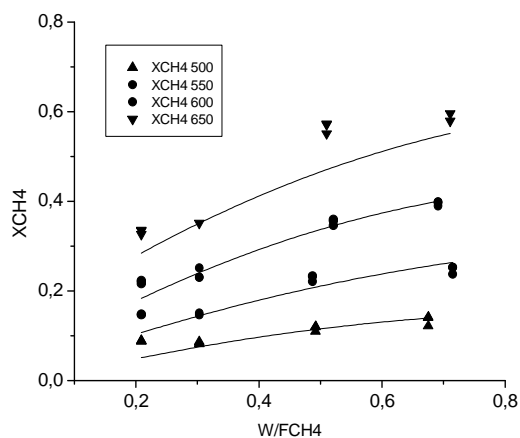


Figura 3. Conversión de CH_4 vs. tiempo espacial ($W/F_{\text{CH}_4}^\circ$), CO_2/CH_4 rel. molar = 1.5. Puntos: valores experimentales; líneas llenas: valores estimados.

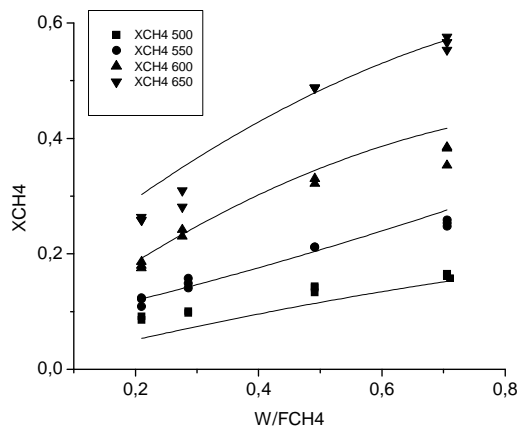


Figura 4. Conversión de CH_4 vs. tiempo espacial ($W/F_{\text{CH}_4}^\circ$), CO_2/CH_4 relación molar = 2.0. Puntos: valores experimentales; líneas llenas: valores estimados.

Los parámetros cinéticos obtenidos para el catalizador se comparan en la Tabla (2) con los resultados obtenidos por otros investigadores.

Tabla 2. Comparación de parámetros cinéticos para el reformado seco de metano.

Ref.	Catalyst	Ea (kJ/mol)	α	β
(3) Munera	Rh-Al ₂ O ₃	53.3	0.6	0.4
(4) Erdöhelyi	Rh-Al ₂ O ₃	76.1	-	-
(5) Topalidis	Rh-Al ₂ O ₃	123	0.6	0.4
Este trabajo	Ru-Al ₂ O ₃	85 ± 13	0.9 ± 0.2	1.3 ± 0.2

Conclusiones

El catalizador basado en Ru-Al₂O₃ (sol gel), se comportó estable durante 245 horas a diferentes condiciones de trabajo. Se propuso una cinética tipo ley de la potencia para el consumo de metano. El orden de reacción obtenido fue 0.9 respecto de metano y 1.3 respecto de dióxido de carbono y la energía de activación aparente fue de 85 ± 13 kJ/mol, valores comparables con los obtenidos en estudios previos (3,4,5).

A pesar del costo desfavorable y la baja disponibilidad del Ru, la alta resistencia a la formación de carbón, podría presentar ventajas en la eventual aplicación industrial, como podría ser la mayor vida útil del catalizador.

Referencias

1. INDEC – “Estadísticas de productos industriales”. Diciembre 2001. ISSN 0328-6061.
2. J.R.H. Ross, A. N. J. van Keulen, M. E. S. Hegarty, K. Seshan. Catal. Today, 30 (1996) 193.
3. J. F. Múnera, S. Irusta, L. M. Cornaglia, E. A. Lombardo, D. Vargas Cesar, M. Schmal, J. Catal. 245, (2007) 25-34.
4. A. Erdöhelyi, J. Cserényi, F. Solymosi, J. Catal. 141, (1993) 287-299.
5. A. Topalidis, D.E. Petrakis, A. Ladavos, L. Loukatzikou, P.J. Pomonis, Catal. Today 127 (2007) 238–245.