

CATALIZADORES APLICADOS AL REFORMADO SECO DE METANO PREPARADOS POR UN METODO HIDROTERMICO

Mariana I. Saber, Sylvia Esquenoni, María E. Iriarte

FICA - INTEQUI, U.N. S.L. Campus Universitario: Ruta Prov. N° 55 (Ex. 148) Extremo Norte. Villa Mercedes, San Luis. E-mail: meiriarte23@gmail.com

Introducción

La relación entre la energía y el medio ambiente ha tenido cambios profundos en el plano mundial, han repercutido en forma creciente sobre las condiciones y orientaciones del desarrollo energético de cada país, por lo que hace importante el estudio del reformado seco de metano, porque en este proceso se produce gas de síntesis a partir de metano y dióxido de carbono, siendo este último el gas que produce el efecto invernadero que genera la disminución de la capa de ozono (1-3).

En este trabajo se evalúa la performance catalítica de tres catalizadores basados en Ni- Al_2O_3 , Ru- Al_2O_3 , Rh- Al_2O_3 preparados por un método de hidrólisis.

Preparación de catalizadores por hidrólisis a humedad ambiente

Según su composición se los denomina de la forma siguiente:

- HNi: Contiene el 3,5% Ni en Al_2O_3

Las soluciones de los alcóxidos de aluminio y de níquel se hidrolizan por exposición a la humedad ambiente y luego de secarse se tratan térmicamente a 600°C.

En este método de preparación a 70,8 g de una solución de 1 metóxi 2 propóxido de níquel en 1 metóxi 2 propanol (0,0697 mM de níquel/ g de solución; 4,936 mM totales de níquel) se le agregó 40 gr (162,37 mM) de secbutóxido de aluminio a temperatura ambiente y con agitación en un erlenmeyer cerrado. En esta etapa, es incierto si ocurre reacción entre los alcóxidos o simplemente se obtiene una solución de los mismos, aunque las condiciones están dadas para favorecer lo último. Esta solución se coloca en caja de Petri al ambiente y se deja secar completamente (a aproximadamente 35°C), a medida que esto transcurre también se produce la hidrólisis del alcóxido doble o de los alcóxidos individuales con la humedad ambiente. Se seca a 150°C durante 2 hs.

- HRu: Contiene 1,4% Ru en Al_2O_3

Para obtener el catalizador HRu con 1,4% Ru en Al_2O_3 , se mezclan 10 g de alcóxido de aluminio con 67,02 mg de sal de Ru disuelta en 20 ml de secbutanol anhidro. Luego de la hidrólisis a humedad ambiente, la muestra se seca en estufa a 100°C, obteniéndose unas plaquitas de color marrón verdoso, que finalmente se calcinaron a 600°C durante 100 h.

- HRh: Contiene 1,4% Rh en Al_2O_3

El catalizador HRh con 1,4% Rh en Al_2O_3 , se mezclan 10 g de alcóxido de aluminio con 88,4 mg de sal de Rh disuelta en 20 ml de secbutanol anhidro. Luego de la hidrólisis a humedad ambiente, la muestra se seca a 100°C en estufa, obteniéndose unas plaquitas de color marrón tostado, que finalmente se calcinaron a 600°C durante 100 h.

Caracterización de Catalizadores:

Área Superficial:

En la Tabla 1 se muestran los resultados del área superficial de los catalizadores preparados por el método sol-gel por peptización poseen áreas superficiales altas, probablemente debido a los procesos de gelación y floculación, propios del método sol-gel.

Tabla 1. Área superficial de catalizadores sol-gel (peptización).

Catalizador	Área superficial (m ² /g)
HNi 3,5	130
HRu 1,4	218
HRh 1,4	257

Difracción de Rayos X:

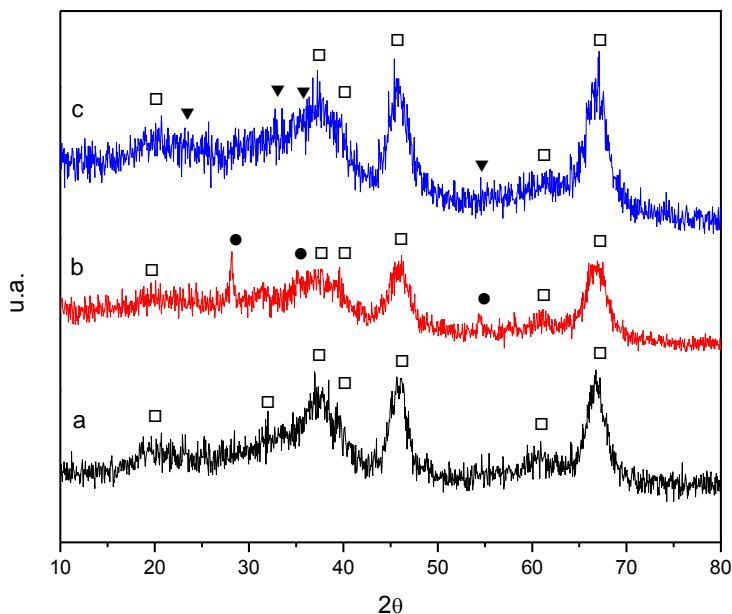


Figura 1 Difracción de rayos X de los catalizadores másicos de la serie Px. a) pNi, b) PRu y c) PRh.

(□) γ -Al₂O₃, (●) RuO₂; (▼) Rh₂O₃

Actividad Catalítica:

Se estudió la actividad catalítica de los tres catalizadores preparados. Se realizó el estudio comparativo sobre los catalizadores de níquel/alúmina y de metales nobles tales como Rh/alúmina y Ru/alúmina.

XXXI Congreso Argentino de Química

25 al 28 de Octubre de 2016 Asociación Química Argentina

Sánchez de Bustamante 1749 – Ciudad de Buenos Aires – Argentina

The Journal of The Argentine Chemical Society Vol. 103 (1-2) January – December 2016 ISSN: 1852 -1207

Anales de la Asociación Química Argentina AAQAE 095 - 196

Cada ensayo comienza con la reducción del catalizador con hidrógeno puro a 750°C durante 12 h.

El tiempo espacial, $W/F_{CH_4}^0$, se fijó en $0,5 \text{ g h mol}^{-1}$ y la composición de la alimentación fue equimolar. Las conversiones de CH_4 y CO_2 se calcularon usando metano como componente de referencia, al cual todas las conversiones están relacionadas.

En la Tabla 2 se muestran los resultados obtenidos tras 24 horas de operación continua.

Tabla 2. Evaluación catalítica de los catalizadores másicos.

Catalizador	Carga metálica	Conversión máxima (%)		Conversión final (%)		Observaciones
		X_{CH_4}	X_{CO_2}	X_{CH_4}	X_{CO_2}	
Ni 3,5	Ni - 3,5%	0,4	16,3	-	-	El catalizador alcanza su máxima conversión, y se desactiva rápidamente.
Rh 1,4	Rh - 1,4%	7,6	25,9	-	-	El catalizador alcanza su máxima conversión, y se desactiva rápidamente.
Ru 1,4	Ru - 1,4%	16,1	31,0	16,0	31,0	El catalizador es estable durante el período de tiempo estudiado.

Conclusiones

En este trabajo se prepararon tres catalizadores con distintos metales y soportados en alúmina por de hidrolisis, en que contiene níquel presenta mayor carga metálica y los que contienen rodio y rutenio presentan menor carga metálica por son metales más costosos. Esta técnica sol gel, lo que nos muestra, es que los catalizadores tiene una mayor área superficial y mejor distribución de partículas tanto en la superficie con en el interior del mismo.

Como se puede observar en la Tabla 2, el catalizador que contiene 1,4 % de Ru, es el que alcanzó la máxima conversión de metano del 16,1 % y también la máxima conversión de dióxido de carbono 31 %, además no presentó desactivación en todo el tiempo estudiado, este catalizador por presentar esas condiciones operativas fue seleccionado para un estudio posterior modificando las condiciones de operación para posteriormente hacer un estudio cinético.

Referencias

- 1 Naciones Unidas, "Convenio de Basilea sobre el control de los movimientos transfronterizos de los desechos peligrosos y su eliminación". Adoptado por la Conferencia de Plenipotenciarios. 22 de marzo de 1989.
2. PNUMA, "Protocolo de Montreal relativo a las sustancias que agotan la capa de ozono". 2002. ISBN 92-807-1888-6.
3. Naciones Unidas, "Protocolo de Kyoto de la convención marco de las naciones unidas sobre el cambio climático". 1998.