

REFORMADO SECO DE METANO SOBRE UN CATALIZADOR SOL GEL DE Rh-Al₂O₃

María Martha Barroso Quiroga, María Elena Iriarte, Adolfo Eduardo Castro Luna *

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

* cstrln@fices.unsl.edu.ar

Introducción

El reformado seco de metano es una vía atractiva para producir hidrogeno a partir de gas natural. En este trabajo después de un estudio comparativo del comportamiento catalítico de distintas fases activas (Ni, Rh, Ru), y diferentes óxidos cerámicos como soportes (Al₂O₃, CeO₂, La₂O₃, ZrO₂) [1,2], y debido a su mejor performance, se seleccionó un catalizador Rh-Al₂O₃ preparado por un método sol-gel, el cual se empleó en esta investigación para determinar su comportamiento catalítico en el reformado seco de metano (DRM). El catalizador se caracterizó por varios métodos como BET, DRX, TPR, SEM y TEM. Se estudió la cinética del reformado seco de metano a temperaturas entre 550 a 650 °C a presión atmosférica con diferentes relaciones molares de CO₂/CH₄.

Experimental

El catalizador se preparó por un método sol-gel usando sec-butoxido de aluminio mezclado con Rh(NO₃)₃.2H₂O (Johnson y Matthey), la solución se hidrolizó y seguidamente se peptizó con ácido nítrico. El gel obtenido se secó durante la noche y luego se calcinó a 600 °C durante 100 h. La carga nominal de Rh fue de 1,4 % en peso. Las experiencias se realizaron en un reactor convencional de flujo continuo. El reactor es un tubo de cuarzo. Los gases efluentes se analizaron en un cromatógrafo de gases Buck Scientific 910 en línea. Se verificó la ausencia de influencias difusionales.

Resultados y Discusión

El área superficial del catalizador es 293 m²/g. El patrón de difracción de rayos X del catalizador muestra las líneas de γ -Al₂O₃ e insinúa el correspondiente a Rh₂O₃. Las imágenes SEM y TEM de las muestras reducidas y usadas del catalizador Rh Al₂O₃ exhiben características similares sin cambios en la morfología del catalizador. No se observaron depósitos de carbón en el catalizador usado. El diámetro medio de partículas de Rh fue aproximadamente de 11 nm.

Las variables de operación se estudiaron a presión atmosférica en los siguientes rangos: temperatura de reacción, 550-600 °C; tiempo espacial, W/F_{CH₄} (relación de masa de catalizador al flujo molar de metano en la alimentación), 0.3-0.9 g h mol⁻¹; y relación molar de alimentación CO₂/CH₄, 1.0-3.0 molCO₂/molCH₄.

El catalizador alcanzó un nivel de actividad constante después de 4-6 horas de operación. Generalmente, se considera que la reacción de reformado de metano con dióxido de carbono esta acompañada por varias reacciones secundarias, de las que la reacción inversa de desplazamiento de gas de agua (RWGS) aparece como la mas importante. El análisis termodinámico de los datos experimentales mostró que la reacción RWGS esta en o muy cerca del equilibrio en el rango de temperatura investigado. El mismo concepto aplicado a la reacción DRM, mostró que la reacción está significativamente desplazada hacia los productos. Por lo tanto, la

reacción RWGS está prácticamente en equilibrio, y la influencia de la reacción RWGS en el estudio cinético se puede despreciar en esta región de temperatura.

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 basado en el algoritmo de Marquardt. La estimación de los parámetros se llevó a cabo con todos los datos a todas las temperaturas en forma simultánea. En una primera aproximación se propuso una cinética tipo ley de la potencia:

$$r_{CH_4} = A e^{-E_a/RT} P_{CH_4}^\alpha P_{CO_2}^\beta$$

donde r_{CH_4} es la velocidad de la reacción de reformado seco de metano, A es el factor pre-exponencial, E_a 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 los órdenes de reacción. En una segunda aproximación una estrategia discriminación de modelos y estimación de parámetros condujo a un modelo que considera adsorción disociativa de CH_4 , y su reacción química superficial con CO_2 de la fase gaseosa como la etapa determinante de la velocidad con ecuación:

$$r_{CH_4} = kK_1 \left(P_{CH_4} P_{CO_2} P_{H_2}^{-0.5} - P_{H_2}^2 P_{CO}^{1.5} / K_{eq} \right) / (1 + P_{CH_4} P_{H_2}^{-0.5} K_1)$$

Las estimas de los parámetros en el modelo resultante son estadísticamente significativas y termodinámicamente consistentes. Los valores de los parámetros y su significación correspondiente para ambos modelos se muestran en la Tabla 1.

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

Modelo Ley de la Potencia		Modelo LHHW	
Parámetro	Valor	Parámetro	Valor
A ($\text{mol g}^{-1} \text{h}^{-1} \text{bar}^{-\alpha+\beta}$) (t)	4.7×10^4 (9)	A(k) [$\text{mol g}^{-1} \text{h}^{-1} \text{bar}^{-2}$] (t)	$3.47 \cdot 10^{12}$ (5)
E_a (kJ mol^{-1}) (t)	77 ± 7 (22)	E_a [kJ mol^{-1}] (t)	198 ± 24 (16)
α (t)	0.6 ± 0.1 (8)	A(K_1) [$\text{mol g}^{-1} \text{h}^{-1} \text{bar}^{-2}$] (t)	$3.64 \cdot 10^{10}$ (3)
β (t)	0.4 ± 0.1 (6)	$\Delta H_{a,CH_4}$ [kJ/mol] (t)	-146 ± 40 (-7)
F	2996		1715
RSS	0.107		0.185
SD	0.03		0.04
CC	0.99		0.98

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.

Conclusiones

Se preparó y caracterizó un catalizador obtenido por el método sol-gel, preparado a partir de un alcóxido de aluminio, con una carga nominal de 1,4% Rh. El catalizador presentó una gran área superficial, probablemente debida al método de preparación. Presentó las fases características a γ -Al₂O₃ y óxido de rodio. Los análisis de TPR y XPS evidencian la presencia de este último, o compuestos similares muy activos, que podrían explicar la buena actividad del catalizador. Análisis de SEM-EDAX evidenció la presencia de dos tipos de zonas en el catalizador, una de ellas conteniendo gran cantidad de Rh, lo que indica que la distribución de Rh no es homogénea. El catalizador fue usado durante 245 h en línea y no mostró significativa desactivación.

Con los datos cinéticos obtenidos, se realizó un estudio introductorio de la cinética intrínseca de la reacción de reformado seco a través de un modelo tipo ley de la potencia, obteniendo parámetros de velocidad comparables a los de la literatura. Este estudio se extendió a modelos tipo LHHW considerando un solo tipo de sitio activo y considerando la existencia de dos tipos de sitios activos de distinta naturaleza. El modelo seleccionado por aplicación de criterios fisicoquímicos y estadísticos se basa en la adsorción de metano y la posterior reacción superficial con CO₂ como etapa determinante de la velocidad (RDS). Los parámetros calculados son estadísticamente significativos y termodinámicamente consistentes. Los resultados pueden ser usados en el diseño de un reactor industrial.

Referencias

1. M. M. Barroso-Quiroga, A. E. Castro-Luna. Int. J. Hydrogen Energy, 35, N°11(2010)6052-6056.
2. M. M. Barroso-Quiroga. Tesis Doctoral, FICES, Universidad Nacional de San Luis, Argentina, 2010.