

TRABAJO ESPECIAL DE GRADO

DESARROLLO DE UN PROCESO SCT-CPO PARA LA OXIDACIÓN PARCIAL CATALÍTICA DEL METANO

Presentado ante la Ilustre
Universidad Central de Venezuela
Por el Br. Estrella, Y. Rafael, E.
Para optar al título
de Ingeniero Químico

Caracas, junio de 2005

TRABAJO ESPECIAL DE GRADO

DESARROLLO DE UN PROCESO SCT-CPO PARA LA OXIDACIÓN PARCIAL CATALÍTICA DEL METANO

TUTOR ACADÉMICO: Dr. Luis García
TUTOR INDUSTRIAL: Dr. Vitto Specchia

Presentado ante la Ilustre
Universidad Central de Venezuela
Por el Br. Estrella, Y. Rafael, E.
Para optar al Título
de Ingeniero Químico

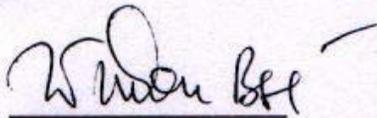
Caracas, 2005

Caracas 20 de junio de 2005

Los abajo firmantes, miembros del jurado designado por el Consejo de Escuela de Ingeniería Química., para evaluar el Trabajo Especial De Grado presentado por el Bachiller Rafael Enrique Estrella Yannarella, titulado:

“Desarrollo de un Proceso SCT-CPO para la Oxidación Parcial Catalítica del Metano”

Consideran que el mismo cumple con los requisitos exigidos por el plan de estudios conducente al título de Ingeniero Químico, y sin que ello signifique que se hacen solidarios con las ideas expuestas por el autor, lo declaran APROBADO.



Prof. Wadou Baré
(Jurado)



Prof. Francisco Yanez
(Jurado)



Prof. Luis García
(Tutor Académico)

AGRADECIMIENTOS

Con este trabajo culmina una experiencia maravillosa, que ha contribuido con mi crecimiento como persona y profesional, que no hubiese sido posible sin el apoyo y confianza de todos ustedes.

Dr. Luis García, mi tutor y mucho más, un gran amigo. Por su gran apoyo y confianza.

A mis tías: Iraida, Rosa, Elizabeth; a Jesikita y a mi primo Martín por su ayuda en la partida a Italia.

Al Sr. Mario y la Sra. Alejandra, por su apoyo en todo momento.

A Wadou y Francisco, por su apoyo y recomendaciones

A Iraida , Kisbeth, Margarita, Denis y Miguel Angel. Por su simpatía y colaboración.

A Giovanna ed Enrico, i miei cari compagni di lavoro al Catatrap. Per il loro aiuto in questa bellissima esperienza.

A Maragno, Specchia e le ragazze di mobilità studenti per la sua fiducia e contribuzione.

A Davide, Giusi, Mari e Fra, perche voi siete stati una famiglia per me in Italia, avete un bel pezzo nel mio cuore e sempre vi recorderó con molto affetto, sperando rivederci presto.

A mis queridos primos, Nicolas, Cesar, Augusto, a mi hermano y hermana, a mi tío Reinaldo, por estar ahí cuando nos necesitamos.

A mis amigos, El Negro, Mananella, Rafito, Jose, Roberto, Rodolfo, Leo, Maria Jose, Geisi, Hector, Jariset, Maria Alejandra, Yasmina, Anna Carolina, Manuel, Joaquin, Tibaire, la Negra, Adrian...

Gracias

Estrella Y, Rafael E

DESARROLLO DE UN PROCESO SCT-CPO PARA LA OXIDACIÓN PARCIAL CATALÍTICA DEL METANO

**Tutor Académico: Prof. Luis García. Tutor Experimental: Prof. Vito Specchia.
Tesis. U.C.V. Facultad de Ingeniería Química. Año 2005**

Palabras Claves: Oxidación Parcial Catalítica, Gas de Síntesis, Hidrógeno, Rodio, Células de Combustible.

Resumen.

La necesidad de un suministro económico y seguro de energía aunado a la aplicación de nuevas leyes de control ambiental han motivado a los Europeos a investigar acerca de los combustibles alternativos, de los cuales, el hidrógeno resulta ser el que presenta el sistema que emite menos contaminantes y que puede ser producido de fuentes renovables.

El hidrógeno tiene el más alto contenido de energía por unidad de masa entre cualquiera de los combustibles conocidos, lo que lo hace, en principio, un transportador de energía ideal. No se encuentra en grandes cantidades sobre la superficie de la tierra en su forma gaseosa y tiene que ser producido sintéticamente, para esto, existen las siguientes técnicas a escala industrial:

1. Fraccionar el agua en hidrógeno y oxígeno a través de la electrólisis.
2. Síntesis de producción de gas a partir de la reformación con vapor u oxidación parcial de combustibles que contengan hidrógeno.

Ambos métodos requieren grandes cantidades de energía. El hidrógeno resultante se seca, se purifica, se comprime, y es enviado a almacenaje.

Actualmente en el Departamento de Química del Politécnico de Torino se están realizando estudios utilizando la segunda técnica de las mencionadas anteriormente, entre los cuales figura el presente trabajo especial de grado, cuyo objetivo consiste en el desarrollo de un proceso para la oxidación parcial catalítica del metano en un reactor SCT-CPO (Short Contact Time Catalitic Partial Oxidation)

El análisis de las pruebas experimentales efectuadas ha sido conducido con el fin de comparar los datos obtenidos con los reportados en la literatura, para posteriormente analizar y comprender los factores importantes para la optimización del sistema.

Se evaluó la influencia de la variación del flujo, la variación de la relación oxígeno/carbono alimentados al reactor y la disminución del diámetro de las esferas de alúmina utilizada como soporte del catalizador. Además, se llevaron a cabo una serie de pruebas sobre un catalizador a base de platino comercial y se realizó la comparación con un catalizador a base de Rodio preparado en el laboratorio, con el fin de evaluar la eficiencia relativa de este último.

En general todas las pruebas efectuadas demostraron la validez de los datos presentes en la literatura suministrando en ocasiones valores aun mayores de selectividad del gas de síntesis producido así como en la conversión del metano.

Entre las principales conclusiones se tiene que se logró un incremento significativo de la estabilidad del catalizador mediante la disminución del diámetro de las esferas del soporte, pasando de un tiempo máximo de reacción de 20 minutos reportado en trabajos anteriores a 300 minutos continuos, obtenido en el presente Trabajo Especial de Grado.

Quedan todavía numerosos argumentos a profundizar sobre la oxidación parcial del metano a bajo tiempo de contacto. Entre las principales recomendaciones se tiene la evaluación de diferentes concentraciones de Rodio, diversos métodos de preparación del catalizador, y la posibilidad de experimentar con otros metales nobles.

ÍNDICE

| | |
|---|----|
| INTRODUCCIÓN..... | 1 |
| OBJETIVOS..... | 3 |
| CAPÍTULO 1 | |
| 1.1 El problema energético mundial..... | 4 |
| CAPÍTULO 2 | |
| 2.1 El hidrógeno fuente alternativa de energía..... | 9 |
| 2.2 Hidrógeno como sistema energético..... | 10 |
| 2.3 Generalidades acerca del hidrógeno..... | 13 |
| 2.3.1 Propiedades del hidrógeno..... | 14 |
| 2.4 Preparación..... | 15 |
| 2.5 Inflamabilidad..... | 16 |
| CAPÍTULO 3 | |
| 3.1 Syngas..... | 17 |
| 3.2 Steam Reforming..... | 18 |
| 3.3 Autothermal Reforming..... | 22 |
| 3.4 Oxidación Parcial del Metano..... | 23 |
| 3.5 Oxidación parcial no catalítica..... | 26 |
| CAPÍTULO 4 | |
| 4.1 Oxidación Parcial Catalítica..... | 30 |
| 4.2 Catalizadores..... | 33 |
| 4.3 Soportes para el rodio..... | 39 |
| 4.4 Mecanismos de reacción..... | 40 |
| 4.5 Reactores..... | 41 |
| 4.6 Velocidad espacial del gas..... | 46 |

| | |
|---|-----|
| CAPÍTULO 5 | |
| 5.1 Celdas de combustible..... | 45 |
| 5.2 Tipos de celdas..... | 46 |
| CAPÍTULO 6 | |
| 6. Metodología experimental..... | 55 |
| 6.1 Caracterización del catalizador..... | 55 |
| 6.2 Instalación Piloto..... | 63 |
| 6.3 Seguridad y control..... | 75 |
| 6.4 Pruebas en la Instalación Piloto..... | 78 |
| CAPÍTULO 7 | |
| 7. Análisis De Los Resultados..... | 82 |
| 7.1 Generalidades..... | 82 |
| 7.2 Comparación con catalizadores a base de Pt..... | 87 |
| 7.3 Variación del diámetro de las esferas..... | 91 |
| 7.4 Variación de la relación O_2/CH_4 | 95 |
| CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES..... | 99 |
| BIBLIOGRAFÍA..... | 102 |
| APÉNDICE..... | 107 |

INTRODUCCIÓN

A nivel europeo la preocupación ambiental y la necesidad de un suministro seguro de energía ha motivado considerablemente la investigación de combustibles alternativos, de los cuales, el hidrógeno resulta ser el sistema que presenta menos contaminantes y que puede ser producido de fuentes renovables, lo que permite el lanzamiento de este gas como el principal agente energético para una economía sostenida, plenamente compatible y respetuosa con el medio ambiente.

El adelanto tecnológico creciente de las pilas de hidrógeno, en las que éste se combina con el oxígeno para producir agua y una corriente eléctrica, constituye para muchos la solución del transporte, en cuanto a que permiten una producción limpia y eficiente de electricidad y calor a partir de varias fuentes de energía primaria.

La producción de hidrógeno se convierte entonces en el primer problema a resolver para su posterior utilización en las celdas de combustible. Una de las soluciones que se ha venido estudiando es la obtención de hidrógeno a partir de la oxidación parcial catalítica del metano en reactores de corto tiempo de contacto, la cual constituye el objetivo principal del presente trabajo.

La idea es la creación de un proceso para estudiar el comportamiento de la oxidación parcial catalítica del metano con el fin de producir gas de síntesis, el cual está formado por hidrógeno y monóxido de carbono. Se utiliza para tal fin un catalizador de rodio y otro de platino. Posteriormente a través de la comparación de las conversiones y selectividades obtenidas durante la reacción se verifica cual de éstos se ajusta mejor al proceso. También se estudiará el efecto de la variación del diámetro de las esferas que soportan el catalizador y variaciones de los flujos de los reactivos.

En cuanto a la participación de Venezuela en esta clase de proyectos se considera que, si bien es cierto, que es el sexto país exportador de petróleo en el mundo, su

integración sería una importante estrategia energética, tomando en cuenta que la materia prima es metano (CH₄) principal componente de gas natural, del cual en el país se reconocen enormes reservas (32 billones de pies cúbicos, de un volumen total de reservas probadas de 140 billones de pies cúbicos) ubicando al país en el noveno lugar a nivel mundial.

Tomando en consideración un crecimiento sostenido del país y de la propia industria petrolera, el consumo para el año 2010 apenas llegará a algo más de 2 billones de pies cúbicos por año. Considerando el consumo puntual de Venezuela proyectado para ese año, se dispondrá de gas para más de 110 años si se toman en consideración las reservas totales, que duplican prácticamente las actuales probadas.

La utilización de hidrógeno para su uso como fuente energética es ya un hecho en Europa, y la producción del mismo a partir del metano es un proyecto, el cual se podría realizar en el país, y si se quiere lograr una economía sólida y competitiva se debe estar preparado a las nuevas tecnologías, las cuales se proyectan a una economía basada en el hidrógeno y que se acercan cada vez mas al concepto de energía limpia.

OBJETIVOS

General:

Estudio del comportamiento de la oxidación parcial catalítica del metano sobre un catalizador de rodio, para la obtención de gas de síntesis conformado por hidrógeno y monóxido de carbono (H_2 y CO). Sucesivamente la purificación del gas de síntesis permite obtener hidrógeno puro, para su utilización como fuente de energía.

Específicos:

- Creación de un proceso SCT-CPO (Short Contact Time Catalitic Partial Oxidation) donde se lleve a cabo la reacción de oxidación parcial catalítica del metano para la producción de gas de síntesis.
- Estudio del efecto de la disminución del diámetro del soporte del catalizador sobre la estabilidad del mismo y sobre la selectividad de los productos.
- Determinar la relación óptima de reactantes O_2/CH_4 y comparar con los datos existentes.
- Análisis del comportamiento de la conversión del metano y la selectividad de los productos durante el proceso de oxidación parcial catalítica.
- Caracterización del catalizador sólido que se utilizará en la oxidación por diferentes técnicas tales como:
 - Análisis Químico
 - Análisis de la actividad catalítica (TPO)
 - Determinación del Área Superficial (BET)
 - Especificación de las fases por Difracción de rayos X (RXD)
 - Distribución del catalizador sobre el soporte de alúmina (SEM)

CAPÍTULO 1

1.1 El Problema Energético Mundial

Los desequilibrios y temores a un desajuste por parte de la oferta de petróleo han elevado los precios a niveles insospechados. El consumo mundial se ha incrementado más de lo previsto ante la reactivación económica que experimentan principalmente Estados Unidos, Japón y China, la problemática también incluye el tema de las reservas energéticas, ya que según los estudios, existe petróleo para los próximos 50 años, aunque algunos se ponderan por sólo 40 años, hay cada vez más demanda y la oferta parece no tener muchas posibilidades de crecer.

En la tabla 1.1 se presentan los 6 consumidores de petróleo a nivel mundial.

Tabla N° 1.1

| País | Miles de barriles diarios |
|----------------|---------------------------|
| Estados Unidos | 20.071 |
| China | 5.982 |
| Japón | 5.451 |
| Alemania | 2.664 |
| Rusia | 2.503 |
| India | 2.426 |

El contemporáneo aumento de emisión de gases de invernadero principalmente de anhídrido carbónico, representa desde hace varios años un importante problema ambiental. Se necesita compensar la demanda energética existente teniendo estos

gases a niveles no peligrosos para el ambiente (reduciendo así el riesgo de cambios climáticos), además de garantizar el aprovechamiento energético. ^[1]

En la figura 1.1 se presenta el consumo energético por país a nivel mundial.

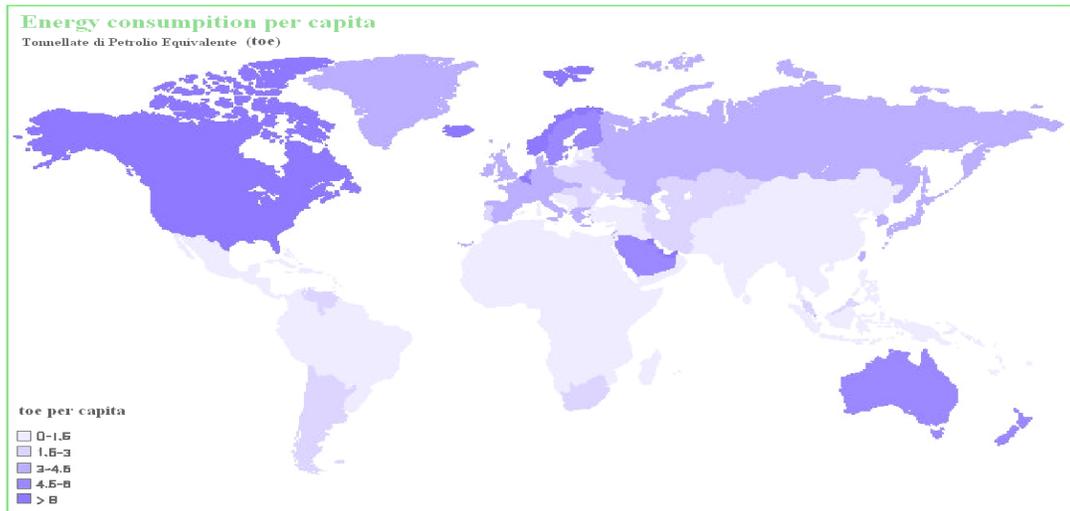


Figura 1.1 Consumo de energía per capita. *Statistical Review BP 2004*

Mientras que en la figura 1.2 se presentan las reservas mundiales probadas

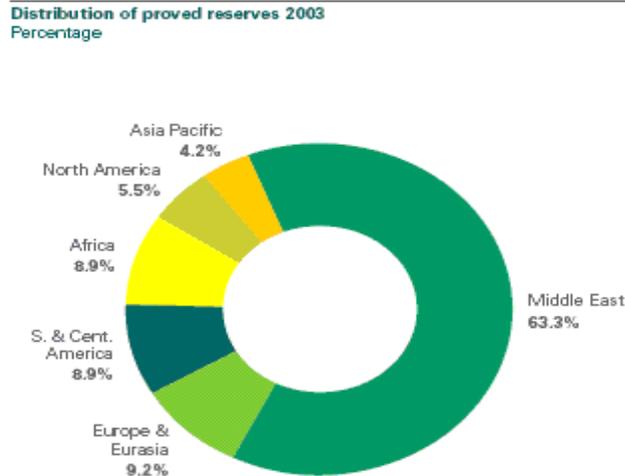


Figura 1.2. Distribución de las reservas probadas: Asia-Pacífico, Norte América, África, Sur & Centro América y Oriente Medio. *Statistical Review BP 2004* ^[1]

La figura 1.3 indica las reservas mundiales de petróleo para el año 2003

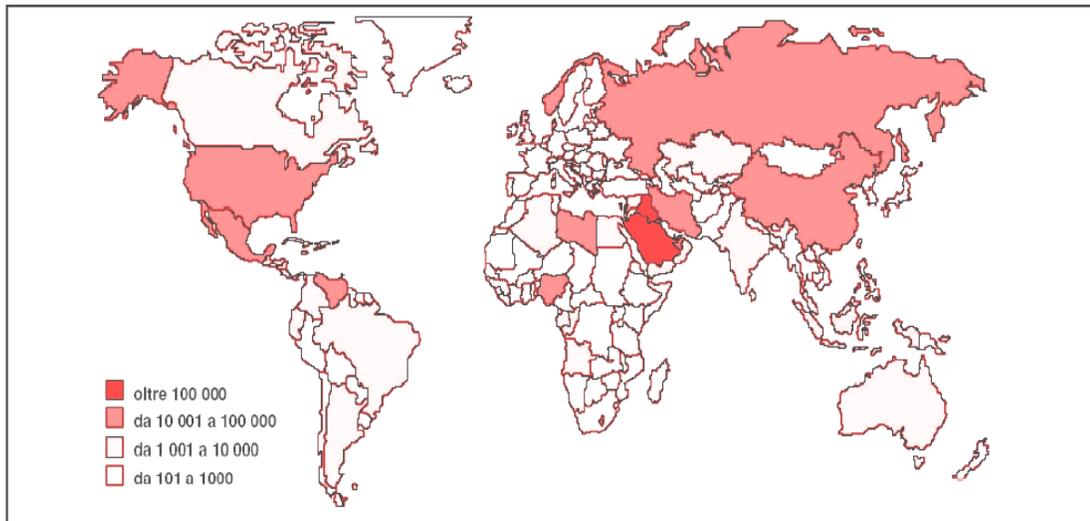


Figura 1.3. Reservas mundiales para en el 2003. ^[2]

La solución es el aumento de la eficiencia de los sistemas y la contemporánea reducción del consumo de hidrocarburos; con la expansión del empleo de fuentes a

bajo o nulo contenido de carbono, como gas natural, fuentes renovables, nuclear, con separación de CO₂ producto de la transformación de combustible fósil y el confinamiento; con aumento del potencial de absorción del mencionado gas de parte del ecosistema.

Tal escenario debería estar idealmente basado en un sistema con las siguientes características:

- Impacto ambiental, global o local nulo o casi nulo.
- Producible de fuentes energéticas primarias, intercambiable entre ellas y disponible en gran escala, también para el futuro
- Distribuible preferencialmente a través de una red ya existente.^[1]

El hidrógeno como combustible se encuentra en grado de satisfacer los requisitos de un sistema ideal sobre el cual se base la producción de energía, debido que posee las siguientes características:

- Es un gas que se quema con aire según la simple reacción: hidrógeno más oxígeno igual a agua más calor, $\{H_2 + 1/2 O_2 = H_2O + calor\}$, dando entonces como único producto de reacción agua.
- Puede ser producido sea de fuentes fósiles como de fuentes renovables o nucleares.
- Puede ser distribuido a través de redes bastante compatibles con los usos finales y con el desarrollo de las tecnologías de transporte y almacenamiento.
- Puede ser empleado en diversas aplicaciones (producción de energía eléctrica centralizada o distribuida, generación de calor y tracción) con un impacto local nulo o extremadamente reducido.

Son indudables las ventajas energéticas y sobretudo ambientales que se conseguirían con el uso del hidrógeno en los particulares sistemas electroquímicos denominados celdas combustible que permiten la transformación directa de la energía química contenida en un gas, si ninguna otra emisión dañina.

El hidrógeno representa en prospectiva un componente ideal del futuro desde el punto de vista de sistema energético sostenible, constituyendo un incentivo al empleo difuso de las fuentes renovables.^[7]

CAPÍTULO 2

2.1 El Hidrógeno Fuente Alternativa De Energía ^[6]

El uso del hidrógeno como combustible no es una novedad en el mundo. Viene utilizándose desde hace décadas en la industria satelital. Sin embargo, en la actualidad y a la luz de la realidad cada vez más clara del agotamiento del petróleo, las celdas de combustible resultan sumamente importantes en especial para sustituir a los hidrocarburos en el transporte, quizás el sector más crítico y sensible en una economía del petróleo. Se requiere de fuentes de energía fácilmente transportables con alto rendimiento por unidad de energía primaria.

El hidrógeno, a diferencia de las otras fuentes alternativas de energía renovables, es fácilmente almacenable y transportable por ser un fluido de poco peso, y por tanto tiene un enorme potencial para ser utilizado. El hidrógeno, fuente de energía para el uso de las celdas combustibles, se encuentra en forma abundante en el universo, aunque no en forma libre. Se puede extraer de la naturaleza, y si se tiene la tecnología para su separación de los productos primarios, ésta es una fuente inagotable de energía.

Las características del hidrógeno y de las celdas de combustible los han convertido en una de las alternativas que más trascendencia está teniendo en los países desarrollados. Estados Unidos, Europa y Japón, han iniciado importantes programas de desarrollo e investigación. La empresa privada, y en especial los grandes fabricantes automotrices como General Motors, Chrysler, BMW, Mercedes Benz, Citroen, Toyota, también están desarrollando sus propios programas de investigación con la finalidad de colocar en el futuro cercano vehículos a hidrógeno en el mercado mundial, inclusive con vehículos ya en funcionamiento como casos piloto. Islandia, en una mirada estratégica, está haciendo una millonaria inversión en la conversión de

su transporte público a un transporte en base a hidrógeno, convirtiéndose probablemente en la primera economía de hidrógeno en el mundo.

La dificultad y el costo de su producción están precisamente en separarlo de las fuentes primarias. En la actualidad se conocen dos formas de producción de hidrógeno: por reformación, en la cual éste es obtenido de los hidrocarburos, separando el carbono del hidrógeno (uno de los más utilizados es el gas natural); y otra forma de obtenerlo es por electrolisis del agua, siendo la segunda opción más costosa que la primera. Otro aspecto que lo presenta quizás un tanto complicado o costoso es el hecho de que la producción del hidrógeno a partir de la materia primaria (hidrocarburos o agua) necesita de importantes cantidades de energía.

Surge una interrogante, ¿cuál sería entonces el avance si se tiene que invertir energía para obtener lo mismo? más aun si se cuenta con que los procesos de transformación producen pérdidas de energía (eficiencia). La respuesta es que para producir una fuente de energía de alto valor energético y además transportable, vale la pena utilizar otras fuentes que en muchos casos existen en abundancia pero que no son transportables y que sólo permiten producir electricidad, como es el caso de la energía geotérmica, eólica y solar. ^[6]

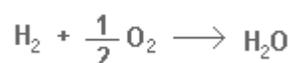
2.2 Hidrógeno Como Sistema Energético

Como se explicó en la sección anterior el hidrógeno se encuentra en grado de satisfacer los requisitos de un sistema sobre el cual se base la producción de energía. El interés de su empleo como combustible, bien sea, para aplicaciones estacionarias o traccionarias, deriva del hecho de que la contaminación producida es casi nula, en efecto, si es usado en sistemas a combustión produce vapor de agua y trazas de óxido de nitrógeno, y solo vapor de agua cuando es utilizado en sistemas electroquímicos con celdas a combustible. ^[8]

El hidrógeno a pesar de ser el elemento más abundante en el universo, no constituye directamente un combustible aprovechable, y por lo tanto, no es una fuente de energía, sino un vector energético (es decir, un portador de energía).

Aunque el hidrógeno no constituye un recurso renovable, éste puede producirse mediante energía solar, eólica o hidráulica como fuentes de electricidad, aunque hoy día aproximadamente el 95 % se obtiene a partir de combustibles fósiles.

Su densidad energética es tres veces superior a la de la gasolina y su combustión con el oxígeno, produce agua y calor, de acuerdo con la reacción:



Según cifras actuales, la producción de hidrógeno está distribuida según la tabla 2.1
[38]

Tabla 2.1: Distribución de la producción de hidrógeno

| Fuente | Cantidad Nm ³ /año | % |
|--------------|-------------------------------|-----|
| Gas Natural | 240 | 48 |
| Petróleo | 150 | 30 |
| Carbón | 90 | 18 |
| Electrólisis | 20 | 4 |
| Total | 500 | 100 |

Ventajas y desventajas frente a otros combustibles fósiles ^[39,40]

Ventajas

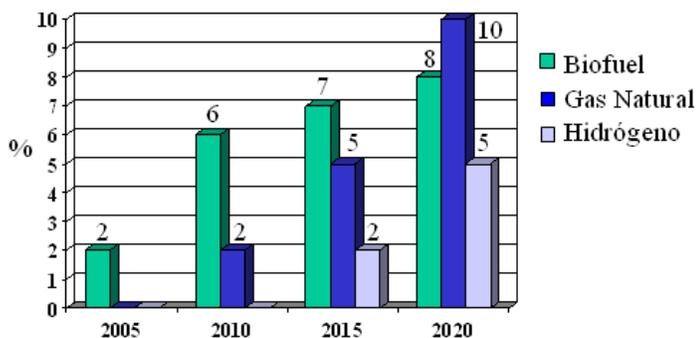
- Alta densidad energética en base másica. Bajo peso de combustible en los tanques de almacenamiento
- Alta disponibilidad. Se puede producir a partir de distintas materias primas
- Elemento estable y no corrosivo
- Combustible limpio. La combustión del hidrógeno con oxígeno sólo produce agua (aunque con determinadas relaciones H₂/aire se producen óxidos de nitrógeno (NO_x))

Desventajas

- Baja densidad energética en base volumétrica. Se requieren tanques contenedores grandes y pesados
- Transporte y almacenamiento costosos y de implementación compleja
- Combustible secundario: se debe consumir energía para conseguirlo a partir de las distintas materias primas (agua, biomasa, combustibles fósiles) ya que no existe en estado elemental.

La progresión estimada del uso de los combustibles alternativos para motores de combustión interna se presenta en la siguiente figura 2.1

Figura 2.1:
Combustibles alternativos para motores. Fuente: Comisión Europea



2.3 Generalidades acerca del hidrógeno

El hidrógeno es el primer elemento de la tabla periódica. En condiciones normales es un gas incoloro, inodoro e insípido, compuesto de moléculas biatómicas. El átomo de hidrógeno, símbolo H, consta de un núcleo de unidad de carga positiva y un solo electrón. Tiene número atómico 1 y peso atómico de 1.00797. Es uno de los constituyentes principales del agua y de toda la materia orgánica, y está distribuido de manera amplia en todo el universo, abunda en el Sol y otras estrellas, siendo de hecho el elemento más común en el Universo.

En combinación con otros elementos se encuentra ampliamente repartido en el planeta, en donde el compuesto más abundante e importante del hidrógeno es el agua, (H₂O). Se halla en todos los componentes de la materia viva y de muchos minerales. También es parte esencial de todos los hidrocarburos y de una gran variedad de otras sustancias orgánicas. Todos los ácidos contienen hidrógeno; una de las características que define a los ácidos es su disociación en una disolución, produciendo iones hidrógeno.

Existen 3 isótopos del hidrógeno: el protio, de masa 1, que se encuentra en más del 99.98% del elemento natural; el deuterio, de masa 2, que se encuentra en la naturaleza aproximadamente en un 0.02%, y el tritio, de masa 3, que aparece en pequeñas cantidades en la naturaleza pero puede producirse artificialmente por medio de varias reacciones nucleares. ^[8]

El empleo más importante del hidrógeno es en la síntesis del amoníaco. La utilización del hidrógeno está aumentando con rapidez en las operaciones de refinación del petróleo, como el rompimiento por hidrógeno (hydrocracking), y en el tratamiento con hidrógeno para eliminar azufre. Se consumen grandes cantidades del elemento en la hidrogenación catalítica de aceites vegetales líquidos insaturados para obtener grasas sólidas, esta técnica se utiliza en la manufactura de productos químicos orgánicos. Grandes cantidades de hidrógeno se emplean como combustible de

cohetes, en combinación con oxígeno o flúor, y como un propulsor de cohetes impulsados por energía nuclear.

2.3.1 Propiedades Del Hidrógeno^[9]

El hidrógeno común tiene un peso molecular de 2.01594 gr/mol. El gas tiene una densidad de 0.071 g/l a 0 °C y 1 atm. Su densidad relativa, comparada con la del aire, es de 0.0695. El hidrógeno es la sustancia más inflamable de todas las que se conocen, es un poco más soluble en disolventes orgánicos que en el agua. Muchos metales lo absorben y su adsorción en el acero puede volverlo quebradizo, lo que lleva a fallas en el equipo para procesos químicos.

A temperaturas ordinarias es una sustancia poco reactiva a menos que haya sido activado de alguna manera; por ejemplo, por un catalizador adecuado. A temperaturas elevadas es muy reactivo.

Aunque por lo general es diatómico, el hidrógeno molecular se disocia a temperaturas elevadas en átomos libres. El hidrógeno atómico es un agente reductor poderoso, aun a temperatura ambiente. Reacciona con los óxidos y los cloruros de muchos metales, entre ellos la plata, el cobre, el plomo, el bismuto y el mercurio, para producir los metales libres. Reduce a su estado metálico algunas sales, como los nitratos, nitritos y cianuros de sodio y potasio. Reacciona con cierto número de elementos, tanto metales como no metales, para producir hidruros, como el NaH, KH, H₂S y PH₃. El hidrógeno atómico produce peróxido de hidrógeno, H₂O₂, con oxígeno.

Con compuestos orgánicos, el hidrógeno atómico reacciona para generar una mezcla compleja de productos; con etileno, C₂H₄, por ejemplo, los productos son etano, C₂H₆, y butano, C₄H₁₀. El calor que se libera cuando los átomos de hidrógeno se recombinan para formar las moléculas de hidrógeno se aprovecha para obtener temperaturas muy elevadas en soldadura de hidrógeno atómico.

El hidrógeno se quema en el aire formando una llama azul pálido casi invisible, reacciona con oxígeno para formar agua y esta reacción es extraordinariamente lenta a temperatura ambiente; pero si la acelera un catalizador, como el platino, o una chispa eléctrica, se realiza con violencia explosiva. Con nitrógeno, experimenta una importante reacción para dar amoníaco. Reacciona a temperaturas elevadas con cierto número de metales y produce hidruros. Los óxidos de muchos metales son reducidos por el hidrógeno a temperaturas elevadas para obtener el metal libre o un óxido más bajo.

Es constituyente de un número muy grande de compuestos que contienen uno o más de otros elementos. Esos compuestos incluyen el agua, los ácidos, las bases, la mayor parte de los compuestos orgánicos y muchos minerales. Los compuestos en los cuales el hidrógeno se combina sólo con otro elemento se denominan generalmente hidruros. ^[9]

2.4 Preparación

Se pueden aplicar diversos métodos para preparar hidrógeno gaseoso. La elección del método depende de factores como la cantidad de hidrógeno deseada, la pureza requerida y la disponibilidad y costo de la materia prima. Entre los procesos que más se emplean están las reacciones de metales con agua o con ácidos, la electrólisis del agua, la reacción de vapor con hidrocarburos u otros materiales orgánicos, y la descomposición térmica de hidrocarburos.

La principal materia prima para la producción de hidrógeno son los hidrocarburos, como el gas natural, gas de aceite refinado, gasolina, aceite combustible y petróleo crudo y puede entonces ser producido de diversas fuentes. ^[10]

Respecto a los demás combustibles, el hidrógeno aparte de ser no venenoso es extremadamente volátil, presenta así, un reducido contenido energético por unidad de volumen, mientras tiene el mayor contenido por unidad de masa. Para tener una idea, un litro de gasolina como contenido energético equivale a:

- 3,12 m³ de hidrógeno gaseoso (en condiciones normales)
- 4,13 litros de hidrógeno líquido

Donde, sin embargo, la combustión del hidrógeno puede ser realizada con una eficiencia más alta.

No obstante de la calidad energética y sobretodo ambiental, aun la introducción del hidrógeno como combustible necesita que sea puesta en marcha la tecnología para hacer efectivo el transporte, almacenamiento, y utilización. A título de ejemplo, solo para la licuefacción a -253 °C son necesarias complejas tecnologías, además de la disposición de especiales container para el transporte.

En lo que respecta a la producción, se debe recordar que las fuentes principales de partida pueden ser fósiles o renovables, en modo de contribuir a la diversificación e integración entre diversos tipos de energía. El hidrógeno viene todavía percibido como un gas muy peligroso, dada su alta probabilidad de incendiarse. A menudo no se toma en cuenta el hecho de que otros gases que se utilizan normalmente al borde de vehículos, como el metano, GLP o también la misma gasolina tienen características análogas, si no absolutamente menos seguras que las del hidrógeno. ^[11]

2.5 Inflamabilidad

El límite inferior de la inflamabilidad indica el porcentaje del gas, con respecto al gas-aire de la mezcla, debajo de la cual no existe suficiente combustible para que se

lleve a cabo una combustión, mientras que sobre el límite superior de la inflamabilidad, no existe suficiente aire para que ocurra el proceso de la combustión. En el interior de este intervalo es posible la combustión del gas. Puede verse en la figura que el hidrógeno es inflamable cuando está presente en la mezcla en concentraciones a partir de 4% hasta el 75%. El metano tiene una gama inferior que vaya de los 5.3 a 15 %, mientras que la gasolina inflama a partir de 1% al 7.6% y el gasoil desde 0,6% a 5,5%.

En la figura 2.2 se pueden observar los límites de inflamabilidad para el hidrógeno y algunos combustibles.

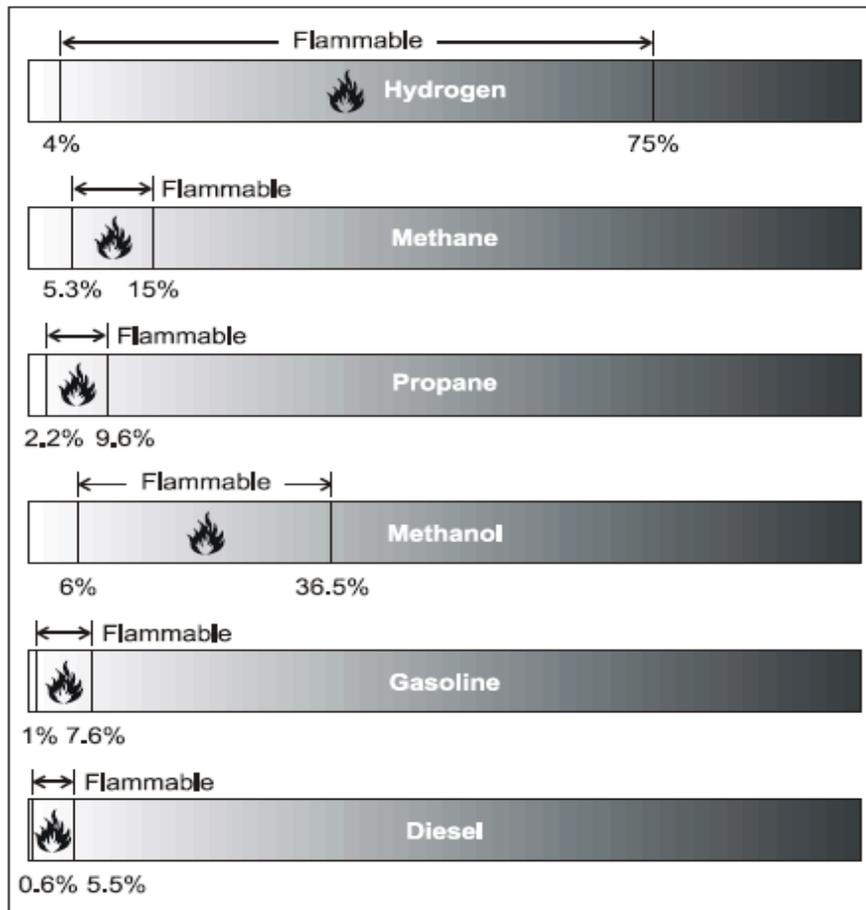


Figura 2.2 Límites de inflamabilidad para el hidrógeno y otros combustibles

CAPÍTULO 3

3.1 Gas De Síntesis

Es una mezcla gaseosa conformado por hidrógeno (H_2) y monóxido de carbono (CO). Durante su producción se genera dióxido de carbono (CO_2) que debe ser removido antes de la conversión catalítica del CO y H_2 . Es producido a partir de metano (gas natural), como un intermediario en la producción de químicos básicos como metanol, amoníaco y oxi-alcoholes.^[13]

La mezcla gaseosa posee un contenido cercano a 70-76 % de hidrógeno, 12-16 % compuesto principalmente de CO, 8-10% de CO_2 1,3-3% de metano y otros hidrocarburos volátiles. Dado que el hidrógeno es el componente menos denso y con mayor poder calorífico, contribuye a que el Syngas se presente con un poder calorífico volumétrico medio relativamente alto (4,39 E+4 J/g contra el 1,40 E+5 J/g del H_2 puro) y con características físico-químicas tales para emplearse como sustituto del hidrógeno puro en diversas ocasiones. Además, es siempre posible, como se verá a continuación, obtener el hidrógeno con elevado grado de pureza a partir del Syngas mediante el uso de ulteriores reacciones de shift y/o técnicas de separación física como la PSA (Pressure Swing Adsorbtion)

No se debe olvidar los otros compuestos obtenibles del Syngas como el amoniaco, de inestimable utilidad para la industria y la agricultura, y los productos químicos líquidos obtenidos del proceso de SCL (Syngas Conversión to Liquids) (por ejemplo metanol y otros alcoholes, solventes, varios tipos de combustibles).

El Syngas puede ser convertido en combustible líquido parafínico a través del proceso llamado Fischer-Tropsch y utilizado en la producción de amoniaco, metanol, oxi-alcoholes, y ácido acético. Se estima que aproximadamente el 60-70% del costo de estos procesos esta relacionado con la producción de gas de síntesis y por lo tanto una

nueva manera de producir el gas de síntesis que es lo que se quiere en este proyecto, tiene una amplia influencia en la economía. ^[14]

Con el transcurso del tiempo la creciente demanda de compuestos químicos derivados del Syngas, ha conducido al desarrollo de diferentes tecnologías (como la síntesis de Fischer-Tropsch, y la del amoníaco. Estos procesos han sido y todavía son de gran importancia para algunos países, como Sud África y Nueva Zelanda, en donde la importación del petróleo cuesta más que la síntesis debido a los elevados costos de transporte, o como Alemania que durante la segunda guerra mundial logró producir carburante a partir del carbón.

Originalmente el carbón era utilizado como fuente primaria para la producción de gas de síntesis, mientras que actualmente se realiza con metano por razones económicas; aunque existan reservas enormes de carbón, y el precio sea inferior al de los hidrocarburos las inversiones para una planta de producción de Syngas son hasta 3 veces mayores. El metano además puede ser utilizado en diferentes tipos de procesos, entre los cuales se encuentran el steam reforming (SR), la oxidación parcial (PO), y la autothermal reforming (ATR). ^[15]

La investigación en el área de oxidación parcial catalítica del metano para la producción de gas de síntesis que se esta llevando a cabo en Europa y de la cual forma parte este proyecto, pretende encontrar soluciones a la problemática de la producción industrial de hidrógeno que se adapte al uso en celdas de combustible de tipo PEM, las cuales aceptan hidrógeno puro con un contenido de CO menor a 10 ppm.

3.2 Steam Reforming (SR)

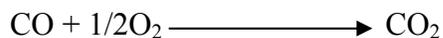
El SR del gas metano es un proceso bien desarrollado y comercializado, a través del cual se produce actualmente el 48% del hidrógeno en el mundo. El proceso puede ser efectuado con metano e hidrocarburos ligeros. (alcanos de cadena corta como etano,

propano y butano) y, en presencia de un catalizador especial, también con nafta. El combustible previamente desulfurado (para evitar el envenenamiento del catalizador y posteriormente de los compuestos de las celdas), viene calentado, vaporizado e inmerso en una cámara de reacción junto a vapor a elevadas temperaturas, este proceso de purificación es denominado WGS (Water Gas Shift). Es una operación que conduce la reacción del CO, presente en el gas de síntesis, con el vapor de agua alimentado según la reacción:



Generalmente se recurre a dos estados consecutivos, uno a altas temperaturas (HTWGS, 400–500 °C) con catalizadores a base de hierro , y otro a bajas temperaturas (LTWGS 150 - 200 °C) y con catalizadores a base de CuO y ZnO sobre aluminio.

Luego de la operación de WGS, se sigue un proceso de purificación basado en la oxidación preferencial del monóxido de carbono (COPROX) que permite reducir a menos de 10 ppm la cantidad de CO presente en la corriente de hidrógeno. La reacción que ocurre en el COPROX es la siguiente:



El hidrogeno prácticamente puro así obtenido puede ser utilizado entonces en celdas de combustible.^[13]

El objetivo de este trabajo de grado es la construcción y puesta en marcha de un reactor SCT-CPO para la producción de Syngas, mientras que los sucesivos procesos de purificación para la obtención de hidrógeno puro, necesario en este tipo de sistemas de celdas combustibles, son objeto de estudio de otras tesis también desarrolladas en el Politécnico de Torino.

Las reacciones que tienen lugar en el reformador son las siguientes: [16]

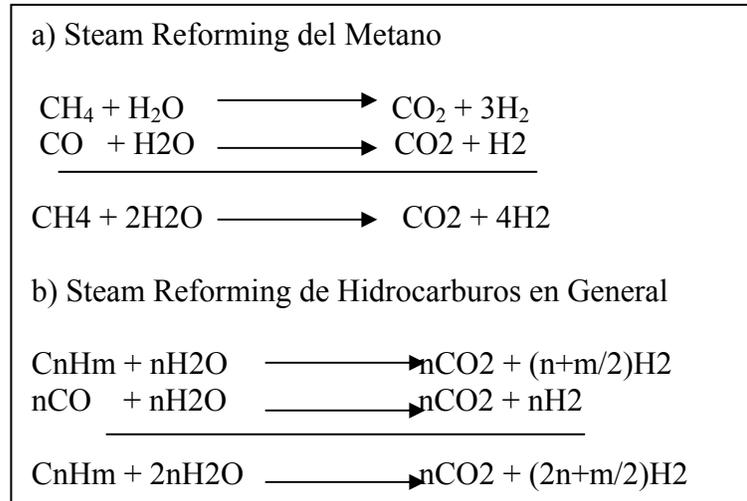


Figura 3.1: Reacciones químicas dentro del SR de metano y otros hidrocarburos

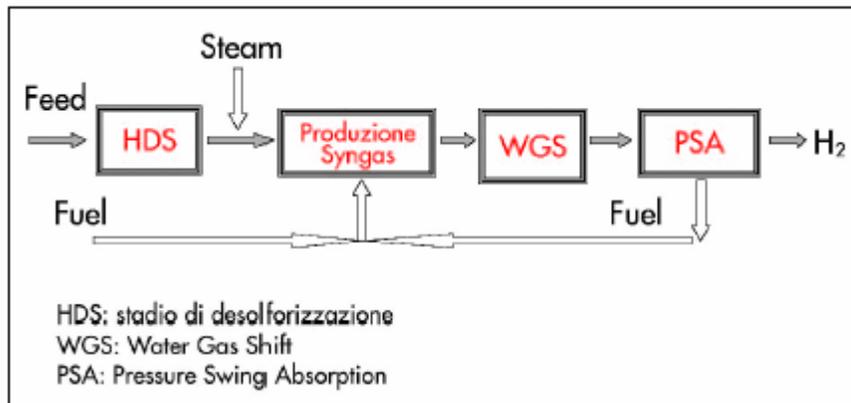


Figura 3.2: Esquema del proceso de Steam Reforming [17]

La purificación de la alimentación viene dada generalmente utilizando un HDS (hydrogen desulphurization) que convierte todos los compuestos que contienen azufre

en ácido sulfhídrico. El H_2S es sucesivamente absorbido en un lecho de óxido de zinc con ZnS como producto.

El reformador primario esta dividido en dos zonas, la primera, denominada “zona de conversión” se tiene un precalentamiento de los reactivos hasta cerca de $500\text{ }^\circ\text{C}$ utilizando los humos de combustión. En la segunda zona, la zona de “radiación” ocurre la reacción verdadera, y el gas de síntesis producido (con relación 3:1) sale a 860°C .

Estructuralmente los reformadores modernos contienen una serie de tubos de acero de alta resistencia que contienen el catalizador típicamente de 100-150 mm de diámetro y de 10-13 m de largo. Tales tubos representan el 60 % del costo total de la planta.

Como catalizadores, aunque los metales nobles resultan más activos y más resistentes a la desactivación por parte del carbón, industrialmente se prefieren catalizadores a base de níquel soportado sobre cerámica, notablemente menos caro.

En el reformador secundario el metano que no se convirtió es hecho reaccionar con oxígeno, la exotermicidad de esta reacción era utilizada en las primeras configuraciones para la producción de vapor a elevadas presiones (utilizado para mover las turbinas del compresor de gas de síntesis) en sucesivas configuraciones se ha utilizado para aportar el calor necesario al primer reformador.

Según el uso final del gas de síntesis, después del primer reformador pueden continuar dos estadios de WGS para optimizar la relación H_2/CO ^[17]. La corriente gaseosa que hasta el momento esta compuesta principalmente de H_2 y CO_2 con pequeñas cantidades de CO y CH_4 , es purificada en un PSA, donde se recupera H_2 a elevadas presiones; los gases de salidas a baja presión vienen frecuentemente usados como combustibles en el horno principal.

En los casos en los que el gas efluente deba ser utilizado en celdas combustibles a baja temperatura (PEFC, PAFC) el CO representa un problema análogo al del azufre;

a fin de evitar la eventualidad de una desactivación del CO, además de la desulfuración se aplican sistemas de abatimiento del monóxido de carbono, el gas rico en H₂ a la salida de los convertidores del WGS puede ser ya usado como factor energético en algunos tipos de celdas a combustible, pero puede ser purificado para aplicaciones específicas hasta alcanzar un contenido superior al 99,9% w/w. La siguiente figura muestra el esquema básico del reformado con vapor

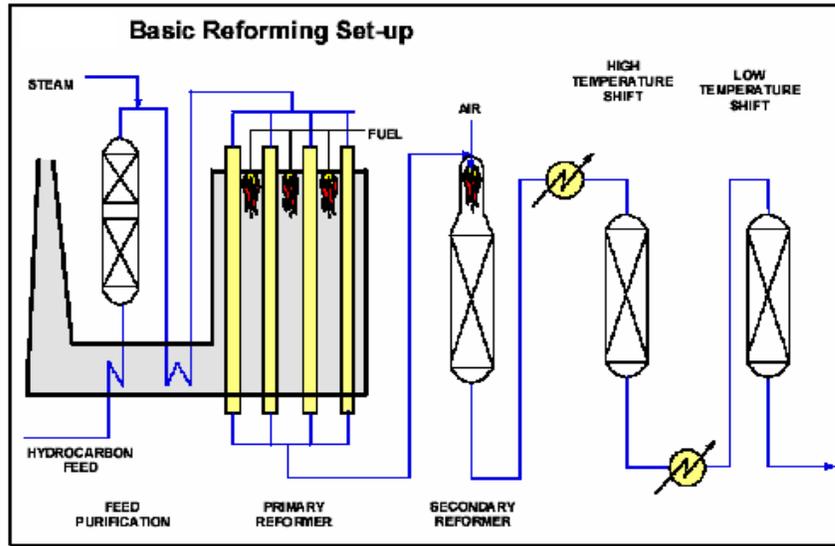


Figura 3.3: Esquema del Steam Reforming ^[31]

3.3 Autothermal Reforming ^[18,19]

El autothermal reforming es una de las mejores características del Steam Reforming y de la oxidación parcial, el calor necesario para la reacción endotérmica de reforming descrita en el párrafo anterior puede ser generado en el interior del reactor, tomando parte de la carga, oxidándola, y alimentando vapor, para poder controlar mejor la temperatura de la reacción. La parte que resta de la carga, pasa por una normal SR en el lecho catalítico de donde se sale con temperaturas entre 900 e 1100 °C. Esta tecnología se denomina Autothermal Reforming (ATR). La especie oxidante es el

oxígeno, cuyos costos de producción son económicamente aceptables solo para producciones de Syngas de gran talla.

La primera etapa del proceso ocurre en un horno cerámico similar al reformador secundario del proceso de SR. Las corrientes de alimentación (agua y metano, agua y oxígeno) vienen mezcladas en un quemador colocado en la parte superior del reactor donde ocurre la reacción de oxidación parcial. La etapa final de SR ocurre sobre un lecho catalítico por debajo del quemador.

3.4 Oxidación Parcial Del Metano

La tecnología para la conversión de fuentes de hidrocarburos (metano, nafta, crudos pesados) en gas de síntesis, fue desarrollada y utilizada en los últimos 60 años. El SR del gas natural, el método clásico e industrialmente más utilizado, permite tener una planta con alta eficiencia pero con consumo energético y costos de instalación elevados y una relación $H_2/CO \geq 3$ no adecuado a muchos procesos downstream como la síntesis del metanol Fisher-Tropsch ^[20].

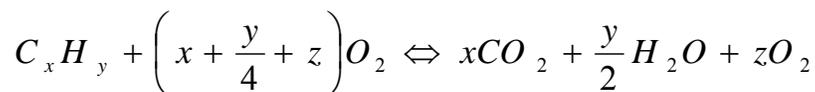
Por ese motivo y porque los procesos de SR, oxidación parcial no catalítica (PO) y ATR han alcanzado considerables grados de desarrollo, se ha desviado la atención en gran medida a la investigación de vías alternativas para la producción de Syngas, con el objetivo de minimizar la utilización de vapor a causa de las desventajas que esto ocasiona:

- Reacciones Endotérmicas
- Relaciones H_2/CO de 3:1
- Problemas de corrosión
- Costos de manipulación del H_2O en exceso

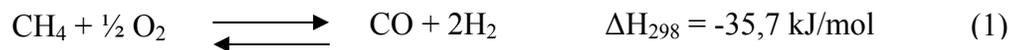
En este sentido el proceso de oxidación parcial de hidrocarburos es más versátil que los demás, ya que, se puede utilizar como materia prima prácticamente cualquier fracción de petróleo, desde el gas natural hasta los asfaltos ^[21]. El proceso puede ser o no catalítico.

El proceso no catalítico opera a elevadas temperaturas (1100 – 1500°C) y esta en grado de utilizar cualquier tipo de hidrocarburo, incluidos los aceites pesados residuales y carbón. El proceso catalítico ocurre en cambio, a temperaturas significativamente bajas y en general, emplea hidrocarburos ligeros, usualmente gas natural o nafta.

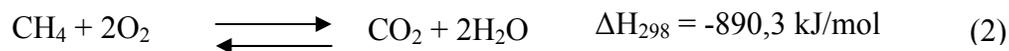
La reacción de combustión total de un hidrocarburo es:



Las reacciones de oxidación parcial catalítica con rendimientos del 100% producen estequiométricamente H₂ y CO mediante la reacción:

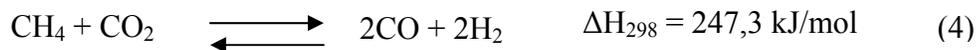
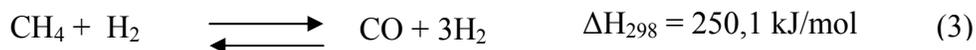


En la práctica se obtienen productos indeseados de la oxidación total del metano a CO₂ y H₂O



Con la ausencia de un catalizador adaptado y el exceso de vapor se favorece a la formación de coke, con el consecuente envenenamiento del catalizador. ^[22]

La presencia de CO₂ y H₂O se explica por el mecanismo de reacción generalmente acidificado por la oxidación parcial catalítica que provoca la inicial oxidación total de parte del metano según la reacción (2) seguido por un reforming del metano que no se oxidó.



Los catalizadores a base de óxidos de Se, Al, La, y Mg, llevan siempre a la formación de coke, debido a la influencia de las características intrínsecas de la base La acidificación promueve la descomposición catalítica del metano mediante un mecanismo directo: $\text{CH}_4 \longrightarrow \text{C} + 2\text{H}_2$

O a través de la reacción de Boudouard: $2\text{CO} \rightleftharpoons \text{C} + \text{CO}_2$

Los catalizadores con propiedades básicas (MgO, Ln₂O₃) inhiben la formación de coke, mientras aquellos con propiedades ácidas (SiO₂) la mejoran. [22]

La utilización de tiempos cortos de contacto mejora la migración rápida de los productos de reacción como el CO de las zonas catalíticas ácidas, bloqueando así los mecanismos de descomposición del metano.

El problema de la formación de coke se presenta cuando se utilizan combustibles orgánicos. Los mecanismos a través de los cuales la formación de carbono se genera incluyen:

- Formación de focos amorfos y filamentos de carbón debido a la descomposición del CO.
- Formación de carbón encapsulado debido a la descomposición de hidrocarburos.
- Generación de productos de pirolisis, generados por craqueo térmico de hidrocarburos.
- Formación de hollín por la oxidación subtérmica del coke.

La posibilidad de formación de filamentos de coke esta ligada al contacto entre los hidrocarburos y las partículas metálicas de transición presentes en el catalizador, los

cuales muestran actividad catalítica con el siguiente orden: $Fe > Co > Ni$. La actividad de descomposición es directamente proporcional a la temperatura de descomposición de los hidrocarburos. [22]

3.5 Oxidación parcial no catalítica (PO) [18, 19, 23]

Se usa para quemar fracciones de hidrocarburos pesados que no pueden ser procesados directamente a Syngas mediante la SR. El único requisito de la alimentación es que exista una viscosidad suficientemente baja a la temperatura de precalentamiento con el fin de poder nebulizarla. Partiendo de hidrocarburos ligeros o pesados el proceso ocurre de la misma manera: la carga se precalienta y se introduce en un quemador especial junto a una corriente de oxígeno y vapor. En el interior del reactor, compuesto de capas múltiples de refractario (interior alúmina, exterior acero) se alcanza una temperatura comprendida entre los 1200 y 1400°C, donde se logra una combustión total; seguidamente ocurren en cambio las reacciones endotérmicas, como se muestra en el esquema del reactor usado en ATR (figura 3.4).

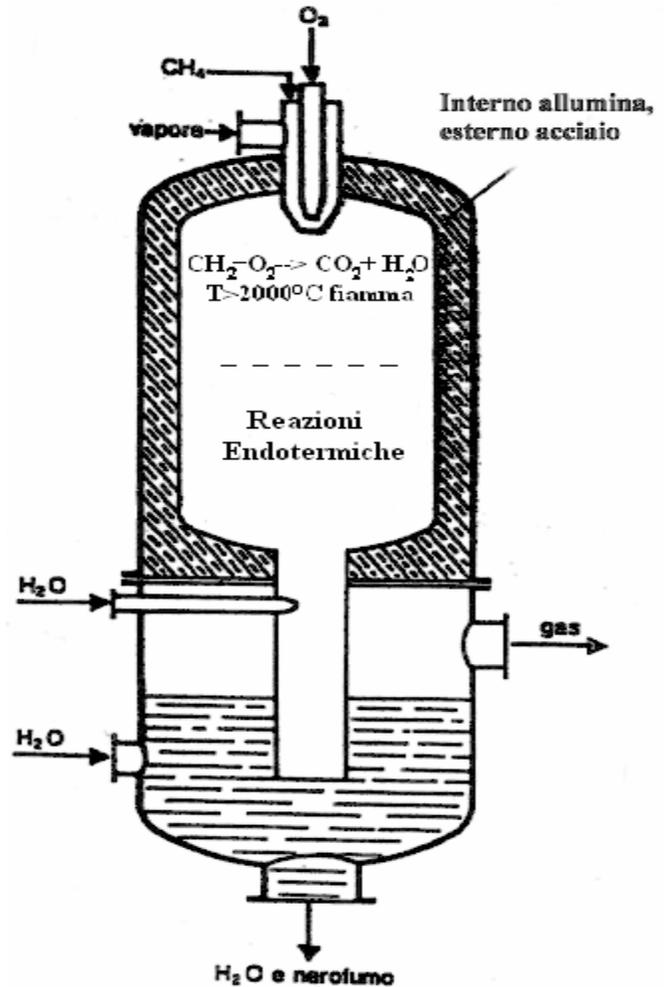


Figura 3.4: Reactor utilizado en el proceso de Autothermal Reforming [23]

Siendo el proceso globalmente exotérmico no se necesita suministrar calor (proceso autotérmico), y los catalizadores tampoco son necesarios a causa de las elevadas temperaturas. Una instalación para la producción de hidrógeno basado en la PO hace que deba ser instalado un segundo reactor de shift y varias unidades de purificación.

Los reactores PO son más compactos que los utilizados para el SR, donde el calor debe ser suministrado indirectamente a través de un intercambiador de calor. La eficiencia del sistema es relativamente alta (70-80%) pero la PO es típicamente menos eficiente desde el punto de vista energético respecto al SR a causa de las altas temperaturas involucradas, que exasperan las pérdidas de calor y los problemas ligados a la recuperación de energía e integración. En una instalación SR el calor puede ser recuperado de los gases de salida obteniendo el vapor por la reacción y el gas de purga a la llegada desde el PSA puede ser usado como combustible en el quemador integrado al reformador para hacer frente a las reacciones endotérmicas.

Dado que es más compacto y a la ausencia de un intercambiador de calor se podría pensar que una instalación de producción utilizando tal sistema resulte menos caro. Aun a causa de la utilización de aire se crean altos flujos (por la presencia del inerte nitrógeno) y en consecuencia los reactores de cola, como el WGS o el PSA, resultan de mayor dimensión. El desarrollo de tecnologías poco costosas para el tratamiento de gases de salida, es entonces la clave para alcanzar una producción estacionaria de hidrógeno por medio de la PO.

A continuación se muestra en la tabla 3.1 las características principales, que distinguen los procesos de oxidación parcial no catalítica y de SR

Tabla 3.1: Comparación entre la SR y la PO

| | Partial Oxidation | Steam Reforming |
|------|--|---|
| PROS | <ul style="list-style-type: none"> ▪ Simpler system ▪ Fast response time ▪ Greater fuel flexibility | <ul style="list-style-type: none"> ▪ Theoretically more efficient ▪ More hydrogen in reformat (higher fuel cell efficiencies) |
| CONS | <ul style="list-style-type: none"> ▪ Air intake means greater flow rates, larger components ▪ Less efficient | <ul style="list-style-type: none"> ▪ Slow response time (several seconds) ▪ Catalysts needed ▪ Cannot handle gasoline ▪ Capital-intensive heat exchangers necessary ▪ H₂ burners, if needed, add complexity |

Es difícil hacer previsiones exactas sobre el costo del hidrógeno con las actuales tecnologías de producción. Los análisis llevan sin embargo a considerar la producción desde combustibles fósiles como la vía más económica para producir hidrógeno en grandes cantidades ^[19].

Grandes porciones de la reservas de gas en el mundo permanecen intactas y pueden ser utilizadas efectivamente. La necesidad de combustibles sintéticos crece a pesar de los altos costos de la refinación petrolera. Es allí donde se observa que la participación de Venezuela en estos proyectos resulta importante, se utilizarían las riquezas que genera la producción petrolera en lo que sería el inicio de la sustitución de las actuales fuentes energéticas, esto aunado a los muchos de aspectos positivos que se producirían a partir de ese hecho, como lo son: 1) nuevas fuentes de empleo; 2) desarrollo del sector científico, tecnológico 3) preservación del medio ambiente.

Aun esta modalidad debe ser considerada como un puente tecnológico hacia la producción a partir de fuentes renovables que es una solución más promitente a largo

plazo dado que dejaría resuelto el problema del inevitable agotamiento de las reservas de combustible fósil y del costo agregado del almacenamiento de CO₂.

Una prospectiva futura, en la cual la economía mundial estará basada en el hidrógeno como principal vector energético, es evidente que, para poder hacer frente a la creciente demanda, se necesitará, idear nuevos sistemas de producción, que aparte de consentir una reducción de los costos presente además un impacto ambiental nulo. Mientras tanto el puente energético podría ser la CPO (Oxidación Parcial Catalítica), que según los estudios conducidos recientemente podría ser la solución ideal para una producción distribuida de hidrógeno.

CAPITULO 4

4.1 Oxidación Parcial Catalítica (CPO)

En la actualidad, los principales métodos utilizados para la producción de gas de síntesis (Syngas) a través de la conversión de fuentes de hidrocarburos, como se analizó en el precedente capítulo, son el Steam Reforming, la Oxidación Parcial no Catalítica y el Autothermal Reforming, cuyas tecnologías han alcanzado ya un considerable nivel de desarrollo. En paralelo a los esfuerzos realizados para mejorar los procesos ya existentes, el que ha verificado mayor atención es la oxidación parcial catalítica en reactores a bajos tiempos de contactos (SCT-CPO), que tuvo inicio en 1992, tanto en el campo académico como industrial. En este caso, el gas de síntesis es obtenido haciendo pasar los reactivos durante pocos milisegundos en el interior de un lecho catalítico de pequeño volumen, haciendo competir las reacciones de oxidación parcial y global. ^[25]

El proceso se investigó inicialmente por la compañía Shell, y posteriormente por un grupo de investigadores de la Haldor Topsoe y Snamprogetti, que proyectaron la primera instalación piloto a escala semi-industrial. La oxidación parcial catalítica del metano a Syngas, no es sin embargo una idea nueva, fue de hecho investigada por primera vez en los años 30 y 40 por Prettre ^[26,27], que estudió la conversión catalítica de mezclas metano y oxígeno con catalizadores a base de níquel, a temperaturas comprendidas entre los 725 y 900°C a presión atmosférica.

Lamentablemente trabajando con una relación de CH_4/O_2 estequiométrica no se podía hacer nada contra la deposición de coke sobre el catalizador aumentando la relación, ni incrementando la temperatura, lo que habría inevitablemente llevado a peligros potenciales de explosión, problemas de separación y disminución de la selectividad del gas. Estos problemas desmotivaron ulteriores investigaciones en el campo de la

oxidación parcial catalítica en los sucesivos 25 años. Mientras tanto, el proceso de Steam Reforming se dirigía hacia la completa maduración, se registraron solo los estudios de Huszar ^[19], que examinó la importancia de los efectos de difusión durante la oxidación parcial del metano con mezclas metano/aire de 25, sobre Ni, en el mismo rango de temperatura de Prettre. Huszar notó que el catalizador se desactivaba rápidamente en un contexto oxidante y, como se confirmó recientemente en reactores a lecho fijo o fluidizado, el níquel debe mantener su forma metálica para poder catalizar la reacción.

Todo se reducía entonces a un proceso en el que el paso limitante era la velocidad de difusión del oxígeno en la película gaseosa que circunda el grano de catalizador, a fin de que el metal pudiera mantener su número de valencia igual a cero. Es de notar que hasta este punto se había tomado en cuenta solamente catalizadores a base de níquel como los utilizados en el SR.

En los '90 después de veinte años, Green.^[27] reportó como algunos metales nobles podrían catalizar la oxidación parcial del metano hasta la composición de equilibrio termodinámico de los productos gaseosos. Esta observación, unida a la de Hickman y Schmidt, que en 1992 notaron que la CPO podía ocurrir con tiempos menores a los 10^{-3} s, despertaron nuevamente el interés académico e industrial, de modo particular, el reciente aumento de la demanda de las tecnologías de producción de hidrógeno basado en hidrocarburos. Las principales ventajas relativas al Steam reforming y a la CPO se muestran en la Figura 4.1.

La principal ventaja de la CPO es el espacio necesario, que la pone adelante respecto a las otras técnicas.

No han sido todavía completados muchos estudios económicos de la CPO, quizás porque la tecnología no ha sido completamente desarrollada y es por lo tanto difícil dar una imagen de todos los posibles factores de modo completo.

| CPO | Steam reforming |
|---|--|
| Compact | Higher electrical efficiency |
| Higher combined (heat + power) efficiency | Higher cell voltage |
| No steam added | No noble metal catalyst |
| Short start-up time | Higher hydrogen yield at reformer outlet |
| Fewer heat exchangers | No need for air compression |
| Autothermal | |

Figura 4.1: Comparación CPO-*Steam Reforming* [28]

No obstante, en muchos artículos técnicos se evidencia como la CPO es superior a los métodos en términos económicos del proceso y por tanto se han dado grandes expectativas acerca de su desarrollo. Sundset ^[20] ha efectuado en este sentido comparaciones con cinco tipos de procesos para la producción de gas de síntesis:

- Steam reforming (SRM)
- Oxidación parcial (no catalítica) (POX)
- Autothermal reforming (ATR)
- Reforming acoplado [SRM + ATR] (CR)
- Oxidación parcial catalítica (CPOX)

La tabla 4.1 muestra los resultados del estudio sobre costos de infraestructura de los cinco procesos en prueba. La valoración fue efectuada sobre una misma base de producción igual a 2,5 t/d. El costo total fue normalizado a 100 respecto al SRM. Los resultados muestran una reducción del 30% en los costos, también se muestran mejoras en el plano de consumo de combustible y emisiones respecto a otros procesos.

Tabla 4.1 Valoración económica de la CPO

| | SMR | POX | ATR | CR | CPOX |
|---|-----|------|-------|-------|---------|
| Natural gas consumption volume (GJ/t-MeOH) | 32 | 31.6 | 30.6 | 30 | (29-30) |
| Oxygen consumption volume (m ³ /t-MeOH) | | 530 | 460 | 280 | 270-300 |
| CO ₂ emissions volume (10 ³ t/y) | 380 | 375 | 355 | 290 | 250-270 |
| Relative costs | 100 | 95 | 85-95 | 80-85 | 70-80 |

4.2 Catalizadores

La mayoría de los procesos en catálisis utilizan catalizadores sólidos. Estos sólidos, de composición altamente compleja (en ocasiones llegan a tener 10 o más elementos en su fórmula) pueden ser sin embargo descritos en forma de tres componentes elementales: la fase activa, el soporte y el promotor.

La fase activa, como su nombre lo indica, es la directamente responsable de la actividad catalítica. Esta fase puede ser una sola fase química o un conjunto de ellas, sin embargo, se caracteriza porque ella sola puede llevar a cabo la reacción en las condiciones establecidas. Sin embargo, puede tener un costo muy elevado, como en el caso de los metales nobles (platino, paladio, rodio, etc.) o puede ser muy sensible a la temperatura (caso de los sulfuros de molibdeno y cobalto), por lo cual se requiere de un soporte para dispersarla, estabilizarla y proporcionarle buenas propiedades mecánicas.

El soporte es la matriz sobre la cual se deposita la fase activa y el que permite optimizar sus propiedades catalíticas. Puede ser poroso y por lo tanto presentar un área superficial por gramo elevada. Esto es importante si la reacción química es suficientemente lenta; el soporte también debe tener resistencia mecánica elevada si se usan flujos muy rápidos, o tener resistencia térmica si la reacción es llevada a cabo en altas temperaturas. En algunos casos como en la reformación de gasolinas el soporte actúa también como una fase activa la cual sumada a la del platino permite el proceso completo de deshidrociclización (transformación de moléculas lineales de bajo octanaje como el hexano o el heptano en moléculas cíclicas aromáticas como el benceno o el tolueno).

La forma física de este soporte también está definida por las condiciones de reacción (diseño del reactor) y puede ser en forma de esferas, palitos, anillos, mallas, hojuelas e inclusive monolitos en forma de panal (Figura 4.2).

Los soportes pueden ser amorfos (SiO_2 , carbón), o cristalinos, como las zeolitas o la alúmina. Algunos de los más utilizados son: alúminas, sílices, carbón, zeolitas, sílice-alúminas

El promotor es aquella sustancia que incorporada a la fase activa o al soporte en pequeñas proporciones, permite mejorar las características de un catalizador en cualquiera de sus funciones de actividad, selectividad o estabilidad. Se conocen dos tipos de promotores: texturales los que contribuyen a dar mayor estabilidad a la fase activa, y electrónicos, los que aumentan la actividad. Los casos más conocidos como promotores son el potasio (electrónico) y la alúmina (textural) en el catalizador de hierro para la síntesis del amoníaco.

Obsérvese la forma que poseen algunos soportes de catalizadores en la figura siguiente

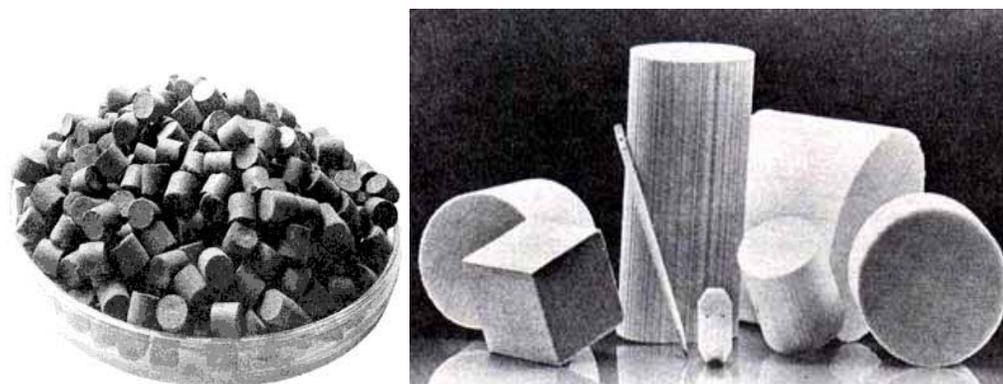


Figura 4.2 Aspecto físico de soportes para catalizadores.

Los sólidos catalíticos poseen en general fuertes campos interatómicos del tipo iónico o metálico. En general compuestos orgánicos covalentes son no catalíticos. Un requerimiento fundamental es que la estructura catalítica sea estable bajo las condiciones de reacción, por ejemplo el metal debe permanecer en estado metálico y no formar un compuesto (inactivo) con la molécula reaccionante.

Los metales que catalizan las reacciones de hidrogenación usualmente quimisorben el hidrógeno no muy fuerte y lo disocian homolíticamente. Son esencialmente metales del grupo VIII (Fe, Co, Ni, Pt, Pd, Rh, etc.) y el cobre en el grupo IV. También algunos metales catalizan oxidaciones porque quimisorben oxígeno, pero la mayoría de los metales en general no pueden ser usados como tal ya que se oxidan. Sin embargo en forma de óxido muchos metales sí son buenos catalizadores de oxidación (FeO, NiO, CuO, Cr₂O₃, etc). El oxígeno es más fuertemente adsorbido por los metales que el hidrógeno, de manera que se forman compuestos estables. Además los enlaces metal-oxígeno requieren energías más elevadas que los enlaces metal-hidrógeno para ser re-arreglados y por lo tanto temperatura más elevadas.

Los catalizadores óxidos pueden ser clasificados en dos tipos: por estructura o por su enlace con el oxígeno. Los que son de estructura iónica en los cuales los átomos de oxígeno son fácilmente transferidos, la sustancia puede ser un buen catalizador de

oxidación parcial; en general la movilidad de los átomos de oxígeno causa que se formen óxidos no estequiométricos, por ejemplo MoO_3 y mezclas de algunos óxidos como $\text{Sb}_2\text{O}_3 - \text{SnO}_2$, $\text{Bi}_2\text{O}_3 - \text{MoO}_3$, y $\text{MoO}_3 - \text{V}_2\text{O}_5$. Los óxidos en los cuales el oxígeno está más fuertemente amarrado, son estables aun en presencia de hidrógeno y pueden actuar como catalizadores de deshidrogenación en condiciones en las cuales los metales, tradicionalmente usados para estas reacciones, son fácilmente desactivados por depósitos carbonáceos, por ejemplo Cr_2O_3 , Fe_2O_3 [42]

Según Bouduart (1968) los catalizadores que mejor se ajustan a la utilización en la oxidación parcial catalítica son aquellos que presenten una quimisorción veloz pero no tan fuerte. Tal requisito lo cumplen los metales que están localizados en una zona que se podría decir limitada de la tabla periódica (Figura 4.3) [31].

| | | | | |
|---------------|----------------------|---------------|-----------------|--------------|
| GROUP VIIA | -----GROUP VIII----- | | | GROUP IB |
| | IRON Fe | COBALT Co | NICKEL Ni | COPPER Cu |
| | RUTHENIUM Ru | RHODIUM Rh | PALLADIUM Pd | SILVER Ag |
| RHENIUM Re | OSMIUM Os | IRIDIUM Ir | PLATINUM Pt | GOLD Au |

Figura 4.3: La zona de la tabla periódica con los metales de interés en catálisis.

Los catalizadores disponibles comercialmente están compuestos principalmente a base de NiO depositado sobre un soporte de material cerámico ($\alpha\text{Al}_2\text{O}_3$, MgO) la composición del catalizador presenta una cantidad media de óxido de níquel del 15% si bien este valor pasa a valores extremos que van desde 7% hasta 79 en peso. [22]

En la preparación de catalizadores a base de Ni , la íntima adición de pequeñas cantidades de otros compuestos, mejoran las características del producto final.

Por ejemplo, el aluminato de calcio mejora la resistencia mecánica de las esferas de catalizadores. El óxido de potasio (>7% wt) inhibe la formación de hollín. Sílice (>16% wt) reacciona con óxido de potasio para formar silicatos estables.

Los catalizadores soportados cerámicos a base de MgO, son resistentes a las elevadas temperaturas, pero inestables a la presencia de agua, formando hidróxidos que provocan la disgregación de y la destrucción de las esferas cerámicas.^[33]

El catalizador Ni/AL₂O₃ fue probado por primera vez en el año 1991 con resultados satisfactorios: selectividades de CO y H₂ superiores a las esperadas, una selectividad de CO cercana al 95% y una producción de Syngas correspondiente a las predicciones del equilibrio termodinámico con temperatura de salida del lecho catalítico de (750-900°C), trabajando con bajos tiempos de contacto.^[22]

Con el uso de de tal catalizador se ha tenido aun el problema de la oxidación de níquel a NiAl₂O₄ en la primera parte del lecho catalítico, que tiene una moderada actividad en la oxidación completa del metano a CO₂ y agua. Por este motivo un aumento de la velocidad espacial (GHSV > 10⁵) provoca un descenso en las selectividades y en la conversión del metano^[19].

En modo particular el rutenio, primer metal noble a ser analizado por Green en los '90 demostró junto al rodio, tener una reactividad superior al níquel sobre soportes de SiO₂. Estos dos metales parecen tener además una mayor estabilidad respecto a los otros.^[22]

Siendo el catalizador más económico y estable entre aquellos que pertenecen a los metales de transición hoy en día se prefiere el rodio a causa de las características que el mismo tiene en combinación con la alumina como soporte, éste es un metal dúctil de color blanco plateado, duro y de elevada reflectancia. Tiene un punto de fusión más elevado que el del platino y una densidad menor. No se disuelve en ácidos, ni siquiera en agua regia (solución capaz de disolver agua o platino), aunque finamente

dividido sí que se puede disolver en ésta, al igual que en ácido sulfúrico (H_2SO_4) concentrado y en caliente. Sus estados de oxidación más comunes son +2, +3, 0 y -1.

El uso principal del rodio es como agente de aleación para el endurecimiento del platino y el paladio. Estas aleaciones se emplean en termopares, bobinas de hornos, casquillos para la producción de fibra de vidrio, electrodos de bujías para aviación y crisoles de laboratorio; otras aplicaciones son:

- Material para contactos eléctricos por su baja resistividad y elevada resistencia a la corrosión.
- El recubrimiento de rodio obtenido por evaporación o electrodeposición es extremadamente duro y presenta una alta reflectancia, usándose instrumentos ópticos así como en joyería.
- Se emplea como catalizador en numerosos procesos industriales (fabricación de ácido nítrico, hidrogenación de compuestos orgánicos, etc.) así como en los catalizadores de los automóviles para la depuración de los gases de emisión.

La extracción industrial del rodio es compleja ya que el metal únicamente se encuentra acompañando a otros metales como el paladio, la plata, platino y oro. Las principales fuentes del metal se encuentran en Sudáfrica, los montes Urales, en Norte América y en la región minera de sulfuros de cobre-níquel de Sudbury (Ontario). A pesar de que las cantidades en esta última son pequeñas las grandes cantidades de níquel procesadas permiten la extracción del rodio de forma rentable; aún así la producción mundial de rodio metal es de 7-8 t anuales y está liderada por Sudáfrica y Rusia.

Aunque no es frecuente la exposición de las personas al rodio se trata de un metal extremadamente tóxico y carcinógeno. Los compuestos de rodio pueden teñir fuertemente la piel humana.

4.3 Soporte Para El Rodio

Una vez identificado el rodio como mejor catalizador metálico en el proceso de oxidación parcial, fueron conducidos por varios autores algunos estudios para identificar cual podría ser el soporte más acorde. En modo particular K.H. Hofstad.^[32] condujo una serie de pruebas con reactores a pulso de oxígeno para verificar la diferencia entre soportes con contenido de oxígeno (alúmina) y no (carburo de silicio). Tales experimentos conducidos sobre Rh/Al₂O₃ al 0,3 %wt, mostraron un soporte no inerte respecto al absorción, desorción, y capacidad de almacenaje del oxígeno, numerosos experimentos llevaron a la conclusión de que el oxígeno en la fase gaseosa participa activamente en el proceso catalítico, oxidando el metal. Se determinó indispensable hacer una comparación con un soporte seguramente inerte para entender si en tales experimentos parte del oxígeno venía suministrado por la α -alúmina.

La realización de pruebas en blanco conducidas sobre la sola alúmina, no mostraron actividad hacia la oxidación parcial, es resultado evidente que tal soporte participa activamente en la oxidación del rodio y por lo tanto facilita la formación del complejo hidrocarbonílico. Esta sinergia hace a la alúmina un soporte ideal para el rodio, no obstante las problemáticas inherentes a la formación de coque debido a las características intrínsecas del soporte, la acidez de este promueve la descomposición del metano.

Esta problemática, ya despreciable, gracias a los grandes avances relacionados, asume entonces menos importancias considerando que el empleo de bajos tiempos de contacto mejora la rápida migración de los productos de reacción (por ejemplo CO) de los sitios ácidos del catalizador hacia la zona fría del reactor bloqueando así los mecanismos de descomposición del metano (quenching effect).

4.4 El Mecanismo De Reacción

Ha existido por largo tiempo una controversia acerca del mecanismo de reacción de la oxidación parcial catalítica del metano. Algunos investigadores propusieron un mecanismo “One-Step”, donde el Syngas era producido directamente a partir del metano y el oxígeno, y de manera opuesta otros propusieron un mecanismo “Two-Step”, en donde tiene lugar inicialmente una oxidación total, seguida de un reforming del agua y anhídrido carbónico obtenidos en el primer paso. Estos mecanismos están resumidos en la figura 4.4:

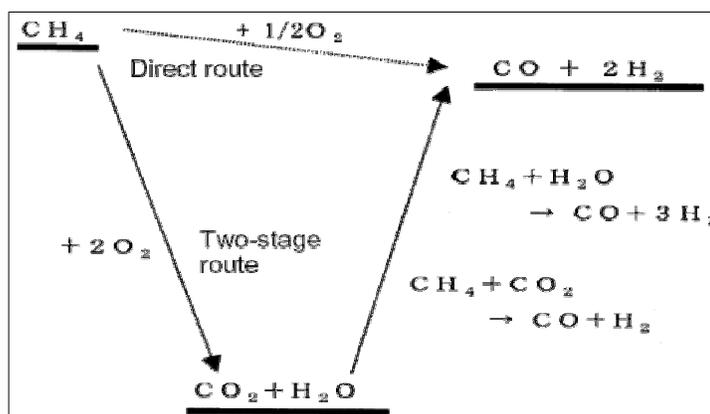
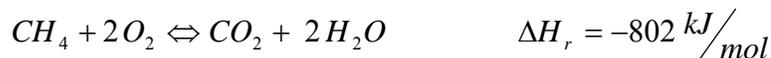


Figura 4.4: Mecanismo directo y a dos etapas de la formación de gas de síntesis [20]

La formación de un complejo hidrocarbonílico y de H₂ y CO gaseosos, pero no de H₂O y CO₂, cuando el metano se hace reaccionar con los sitios superficiales anteriormente expuestos a oxígeno, sostiene la posibilidad de obtener una oxidación parcial del CH₄ con un mecanismo directo. Al contrario, la formación de agua y anhídrido carbónico es observada solamente cuando los cluster hidrocarbonílicos son expuestos a oxígeno, los productos de oxidación parcial y total pueden obtenerse del mismo complejo, y la prevalencia del uno o del otro, en condiciones estacionarias y con un premezclado de los reactivos, dependen de la competencia entre la descomposición térmica del complejo y su reacción con el oxígeno gaseoso.

Se tiene entonces una serie de reacciones en competencia mutua según la temperatura y de la descomposición de la mezcla gaseosa a lo largo del lecho catalítico. Las reacciones principales involucradas, excluyendo la descomposición térmica del metano son:

Oxidación Total :



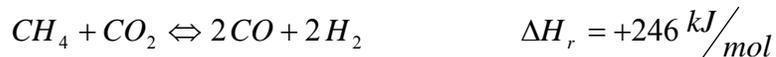
Oxidación Parcial :



Steam Reforming :



CO₂ Reforming :



Water Gas Shift :



4.5 Reactores

A nivel experimental la mayor parte de los estudios sobre las reacciones de oxidación parcial catalítica, son conducidas en micro reactores a lecho fijo, pero, reactores monolíticos y a lecho fluidizado han sido sin embargo utilizados con interesantes resultados.

Se reporta a continuación una lista de las tipologías de reactores mayormente utilizados para el estudio de reacciones de oxidación parcial catalítica o CPO.

4.5.1 Reactores a lecho fijo

Muchos de los experimentos sobre la oxidación parcial del CH₄ con oxígeno son llevadas a cabo en microreactores de cuarzo, de aproximadamente 2-4 mm de

diámetro, con lechos catalíticos de 20 a 50 gr. de catalizador, calentado externamente mediante hornos.

4.5.2 Reactores monolíticos

Consisten en un tubo de cuarzo de 2 cm. de diámetro, conteniendo un catalizador metálico sujeto de un soporte de espuma cerámica, o también conteniendo un soporte monolítico a base de alúmina, impregnado de catalizador. Se utilizan catalizadores a base de metales nobles como: Pt, Rh, y Pd los cuales se usaron por primera vez para la oxidación de NH_3 a NO en el proceso de síntesis del HNO_3 y en los años 40 para la síntesis de HCN, pero su uso más extenso se encuentra el sector automovilístico, para la eliminación de contaminantes como: NO, CO y HC del gas de escape. ^[19]

4.5.3 Reactores a lecho fluidizado

Son construidos de tubos de cuarzo de ~3 cm de diámetro y 15 – 20 cm de altura. El catalizador generalmente es un metal noble (0,5 a 2% en peso) finamente disperso sobre partículas de $\alpha\text{Al}_2\text{O}_3$. Al igual que los monolíticos estos reactores operan autotérmicamente.

La utilización de este tipo de reactores para la producción de Syngas por oxidación directa no ha sido todavía ampliamente investigada, pero tiene gran interés debido a las siguientes ventajas:

1. Las reacciones de oxidación parcial son muy exotérmicas y su control en un reactor a lecho fijo es muy difícil, a causa del brusco incremento de temperatura en la parte inicial del lecho catalítico
2. La transferencia de calor en este tipo de reactores es mucho mas efectiva debido al mezclado que asegura una temperatura uniforme y consecuentemente condiciones de trabajo seguras.

3. Para mismos tamaños y condiciones de velocidad del gas, las caídas de presión en un reactor a lecho fluidizado son menores que en un reactor a lecho fijo. ^[19]

4.5.4 Reactores a membrana

Este tipo de reactores combinan la propiedad de separación de una membrana con el modo de acción de un sistema catalítico. En particular, las membranas de Paladio pueden ser utilizadas como un medio de separación del hidrógeno, mejorando en nivel de equilibrio de las reacciones reversibles. Membranas cerámicas modificadas han sido utilizadas en experimentos sobre la oxidación parcial catalítica a presiones de 2 atm, obteniendo conversiones y selectividades respecto al H₂ de 100% ^[34]

Los reactores a membrana representan un gran avance económico con la utilización de aire a presión atmosférica en la alimentación, el costoso equipo de fraccionamiento del aire (presente en las plantas convencionales de oxidación parcial) es sustituido por un equipo menos costoso de la separación CO₂-N₂.BP

Chemicals, Praxair, Sasol y Statoil elaboran en el 1998, una tecnología innovadora denominada OTM (Oxigen-Transport-Membrane) en grado de convertir el gas natural a singas con una elevada selectividad.

El aire y el gas natural son introducidos por lados opuestos de una membrana cerámica. El oxígeno del aire es absorbido, dissociado e ionizado de un lado, luego atraviesa la membrana lentamente y reacciona con el metano en el otro lado, para dar los típicos productos de oxidación parcial. ^[19]

4.6 Velocidad Espacial Del Gas (GHSV)

En la oxidación parcial catalítica, la velocidad espacial a la cual trabajan los reactores es un aspecto muy importante. Se define como la proporción de los flujos

volumétricos de los gases reactantes en condiciones Standard (25 °C y 1 atm) y el volumen total del catalizador, dando como resultado unidades de tiempo elevadas a la potencia (-1), por ejemplo h^{-1}

Muchos estudios de literatura han demostrado que un excesivo incremento en la velocidad espacial provoca una disminución de la conversión y de la selectividad. Se registran importantes caídas de estos parámetros cuando la velocidad excede de 10^6 ó en ocasiones las 10^5 h^{-1} .

Una disminución en la selectividad del H_2 en función de la velocidad espacial es una limitación para procesos de oxidación parcial, así que, resulta ventajoso entonces aumentar la velocidad espacial hasta el máximo valor antes de la caída de la conversión con el fin de maximizar la producción de H_2 .

Recientes estudios sugieren que la oxidación parcial catalítica a base de Rh en reactores autotérmicos puede ocurrir a velocidades espaciales de $1,8 \times 10^6 \text{ h}^{-1}$. En el caso particular de este Trabajo Especial de Grado se utilizaron GHSV de $1.8 \times 10^5 \text{ h}^{-1}$. El uso de esferas de alumina previene el “blow-out” del lecho catalítico con el aumento de la velocidad espacial y permiten mayores conversiones y selectividades.

[47]

CAPITULO 5

5.1 Las Celdas De Combustible

Durante las tres últimas décadas se han producido enormes avances en generar las condiciones adecuadas para la disseminación de las fuentes de energía primaria, especialmente en los países desarrollados se están haciendo grandes esfuerzos por introducir estas fuentes, por bajar sus precios y hacerlas competitivas vía incentivos.

Las industrias energéticas de mayor desarrollo durante la última década han sido, precisamente, la solar y eólica con crecimientos superiores a 20% al año. Ha surgido un importante interés por la promoción de las llamadas celdas de combustible, que no son otra cosa que sistemas en los cuales se utiliza el hidrógeno como combustible el cual al mezclarse con oxígeno produce electricidad. Las celdas de combustible son también llamadas pilas de combustible por su similitud con las baterías.

En principio, una celda de combustible opera como una batería, genera electricidad combinando hidrógeno y oxígeno electroquímicamente sin ninguna combustión. A diferencia de las baterías, una celda de combustible no se agota ni requiere recarga, producirá energía en forma de electricidad y calor mientras se le provea de combustible y el único subproducto que se genera es agua pura.

Estos sistemas consisten en dos electrodos separados por un electrolito, el oxígeno pasa sobre un electrodo y el hidrógeno sobre el otro, cuando este último es ionizado pierde un electrón y ambos (hidrógeno y electrón) toman diferentes caminos hacia el segundo electrodo. El hidrógeno lo hace a través del electrolito mientras que el electrón lo hace a través de un material conductor. Este proceso producirá agua, corriente eléctrica y calor útil. Para generar cantidades utilizables de corriente las celdas de combustibles son amontonadas en un emparedado de varias capas. ^[35]

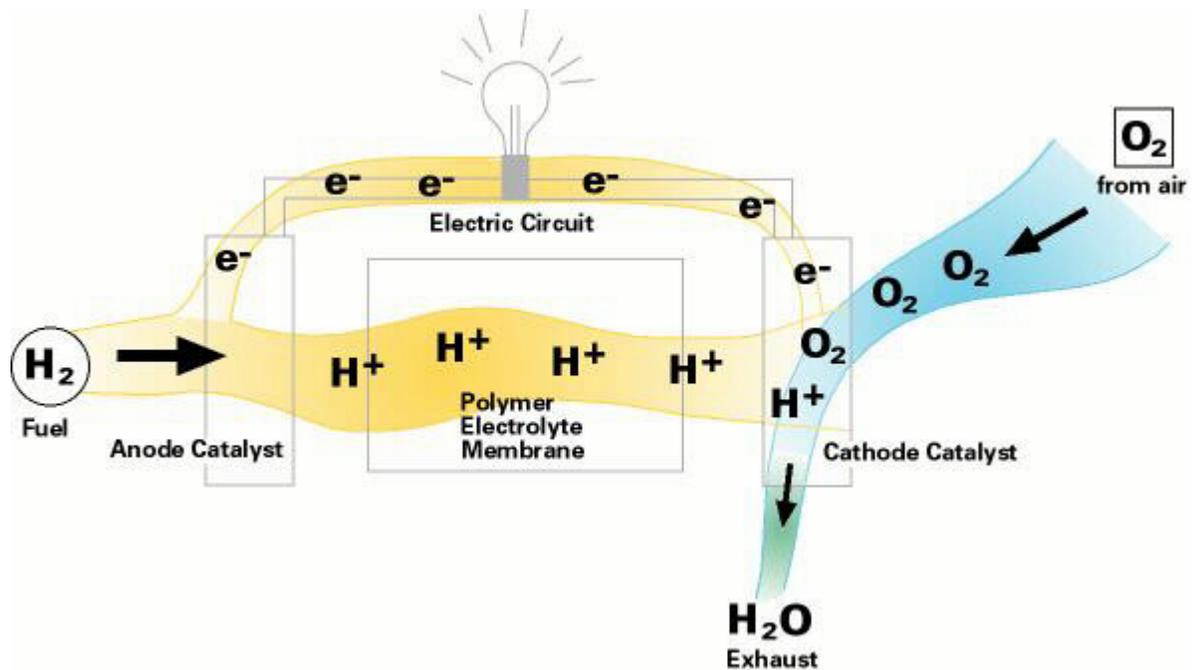


Figura 5.1: Esquema del funcionamiento de una celda de combustible

Las celdas de combustible son una familia de tecnologías que usan diferentes electrólitos y que operan a diferentes temperaturas. Cada miembro de esa familia tiende a ser más apropiada para ciertas aplicaciones. Por ejemplo, las celdas de combustible de membrana eléctrica polimérica han demostrado ser apropiadas para su aplicación en autos, mientras que las celdas de combustible de carbonatos fundidos parecen ser más apropiadas para uso con turbinas a gas.

5.2 Tipos De Celdas

5.2.1 Ácido fosfórico (PAFCs)

Este es el tipo de celda de combustible más desarrollado a nivel comercial y ya se encuentra en uso en aplicaciones tan diversas como clínicas y hospitales, hoteles,

edificios de oficinas, escuelas, plantas eléctricas y terminales aeroportuarias. Las celdas de combustible de ácido fosfórico generan electricidad a más del 40% de eficiencia y cerca del 85% si el vapor que ésta produce es empleado en cogeneración comparado con el 30% de la más eficiente máquina de combustión interna. Las temperaturas de operación se encuentran en el rango de los 400 °F. Este tipo de celdas pueden ser usadas en vehículos grandes tales como autobuses y locomotoras.

5.2.2 Polímero Sólido ó Membrana de Intercambio Protónico (PEM)

Estas celdas operan a relativamente bajas temperaturas (unos 200 °F), tienen una densidad de potencia alta, pueden variar su salida rápidamente para satisfacer cambios en la demanda de potencia y son adecuadas para aplicaciones donde se requiere una demanda inicial rápida, tal como en el caso de automóviles. De acuerdo con el Departamento de Energía de los Estados Unidos, son los principales candidatos para vehículos ligeros, edificios, y potencialmente para otras aplicaciones mucho más pequeñas como el remplazamiento de baterías recargables en vídeo cámaras.

5.2.3 Carbonato Fundido (MCFCs)

Prometen altas eficiencias combustible-electricidad y la habilidad para consumir combustibles a base carbón. El electrolito es una sal carbonatada, que se funde a una temperatura de operación de aproximadamente 1200°C (temperatura de trabajo). Se pueden obtener de ellas altas eficiencias

5.2.4 Óxido Sólido (SOFCs)

Otra celda de combustible altamente prometedora, la celda de combustible de óxido sólido, podría ser usada en aplicaciones grandes de alta potencia incluyendo estaciones de generación de energía eléctrica a gran escala e industrial. Algunas organizaciones que desarrollan este tipo de celdas de combustible también prevén el uso de estas en vehículos motores. Un sistema de óxido sólido normalmente utiliza un

material duro cerámico en lugar de un electrolito líquido permitiendo que la temperatura de operación alcance los 1.800 °F. Las eficiencias de generación de potencia pueden alcanzar un 60%. Las celdas de combustible de óxido sólido utilizan un arreglo de tubos de un metro de longitud mientras que otras variaciones incluyen un disco comprimido semejando la parte superior de una lata de sopa.

5.2.5 Alcalina

Utilizadas desde hace mucho tiempo por la NASA en misiones espaciales, este tipo de celdas pueden alcanzar eficiencias de generación eléctrica de hasta 70%. Utilizan hidróxido de potasio como electrolito. Hasta hace poco tiempo eran demasiado costosas para aplicaciones comerciales pero varias compañías están examinando formas de reducir estos costos y mejorar la flexibilidad en su operación.

5.2.6 Otras Celdas de Combustible

Nuevos miembros de la familia de celdas de combustible, tales como las de metanol directo, pueden surgir como resultado del presente trabajo llevado a cabo en laboratorios privados y gubernamentales. ^[35]

Desde la década de los años 60, los astronautas las han estado utilizando para proveerse de energía a bordo de las naves espaciales. Pronto, tal vez, podrían también llegar a ser comunes y corrientes en la Tierra, proporcionando energía a los automóviles, camiones, computadores portátiles y teléfonos móviles.

Mediante la combinación de hidrógeno y oxígeno, las células de combustible pueden producir suficiente energía eléctrica, emitiendo únicamente agua pura como residuo. Son tan limpias que actualmente los astronautas beben el agua producida por las células de combustible del Transbordador Espacial.

La figura numero 5.2 muestra un Toyota FINE-S, vehículo eléctrico híbrido con células de combustible de hidrógeno, Exposición Internacional Norteamericana de Automóviles en Enero de 2003. Copyright Toyota Motors

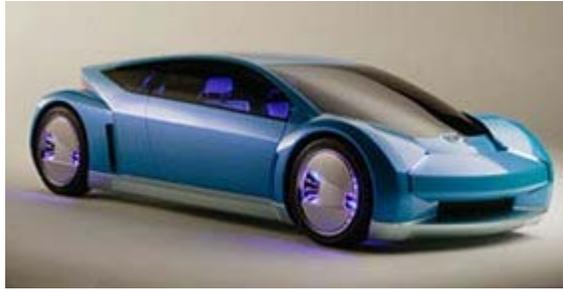


Figura 5.2

La figura 5.3 muestra un autobús híbrido dotado de un motor eléctrico alimentado a través de celdas de combustible.



Figura 5.3:

En el autobús de la figura 5.3, el hidrógeno se oxida a baja temperatura con el oxígeno del aire produciendo energía eléctrica, el resultado es calor y agua, cero emisiones. Las baterías utilizadas contienen solo sodio, níquel y cloro, no nocivos para el ambiente. ^[36]

En años recientes el interés por comercializar esta tecnología amigable con el medio ambiente se ha intensificado. Pero existen problemas: no es posible recargar el tanque de hidrógeno en la mayoría de las estaciones de servicio. Y los automóviles y computadores energizados por células de combustible aún resultan relativamente caros. Estos obstáculos han relegado las células de combustible a un pequeño número de vehículos de prueba y a algunas aplicaciones especializadas, como el suministro de energía a bordo del Transbordador Espacial, o sistemas auxiliares de energía para hospitales y aeropuertos.

Ahora, una investigación auspiciada por la NASA está ayudando a superar algunos de estos obstáculos por medio de unas células de combustible de óxido sólido, que opere a la mitad de la temperatura de los diseños convencionales (500 °C en lugar de los abrasadores 1000 °C). Los investigadores del Centro de Superconductividad y Materiales Avanzados (TcSAM) de Texas, Universidad de Houston, esperan desarrollar este tipo de células de combustible, a la vez más baratas de fabricar y más fáciles de usar.

En la figura 5.4 se muestra el funcionamiento de una Célula de Combustible de Óxido Sólido (SOFC).

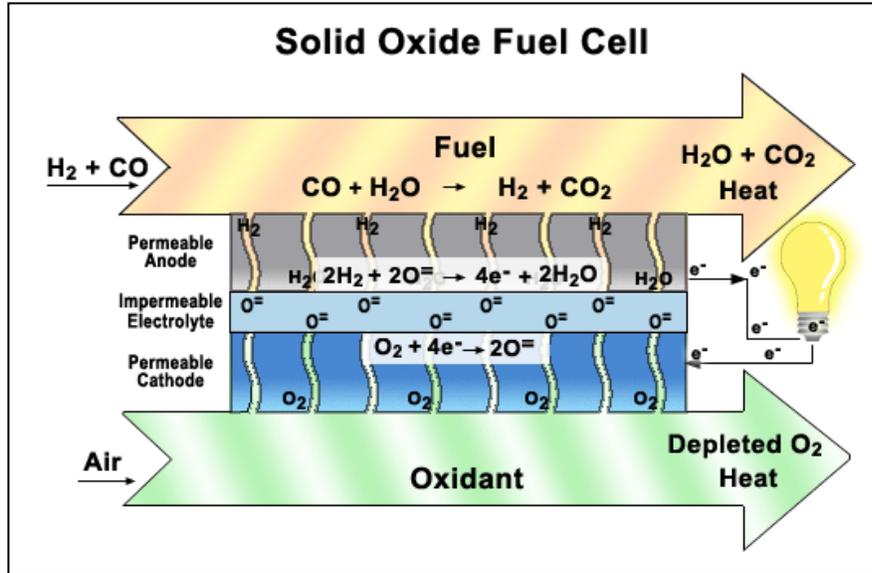


Figura 5.4

En contraste, las células actuales de combustible de óxido semisólido poseen capas de electrolito de 100 micrones o más de espesor (un micrón es una milésima parte de un milímetro). Un menor espesor disminuye la resistencia interna a la corriente eléctrica, por lo cual se pueden obtener una potencia de salida a temperaturas de operación mucho más bajas.

Para fabricar esta lámina ultra fina, no se puede simplemente reducir un pedazo de material desgastándolo hasta alcanzar el espesor necesario. En lugar de ello, se hace crecer el electrolito átomo a átomo, depositando capas de átomos, una por una, en un proceso llamado epitaxia. Las finas películas de las células de combustible del TcSAM tienen un espesor de alrededor de 1000 átomos.

Al obtener la misma potencia al 50% de la temperatura se logra una significativa reducción con respecto a los costos. Por una parte, se pueden emplear materiales más

baratos para construirlas, en comparación con las caras cerámicas tolerantes a altas temperaturas, y a los aceros de alta resistencia necesarios en las células de combustible que funcionan a 1000 grados. En los automóviles y aparatos de electrónica personal que podrían utilizar estas células de combustible, también se puede evitar el empleo de materiales exóticos y elaborados sistemas de disipación del calor, disminuyendo así los costos de fabricación. Todo esto inclina la balanza de la viabilidad económica en la dirección deseada.

El consenso de soporte para las células de combustible como sucesoras de los motores de combustión interna es amplio y se extiende a todos los campos. La mayoría de los fabricantes de automóviles están desarrollando afanosamente vehículos con estas células.

La industria de la electrónica portátil está también explorando la utilización de células de combustible en miniatura como un reemplazo con más potencia y duración que las baterías. Intel, por ejemplo, fundó una compañía llamada PolyFuel con el objetivo de desarrollar células de combustible para computadores portátiles.

Las células de combustible de óxido sólido son sólo uno de los seis tipos que están siendo desarrollados en la actualidad. Cada uno utiliza un método diferente para combinar el combustible de hidrógeno con el oxígeno para producir electricidad. La industria del automóvil busca principalmente una membrana de extracción de protones (PEM) para las células de combustible de los coches y camiones del futuro, pero algunas compañías están también considerando las ventajas de varios tipos de células con base en óxido sólido.

En la figura 5.5 se muestra una estación de servicio de hidrógeno, vancouver, Canadá.



Figura 5.5.

Entre todas estas ventajas, la clave está en la posibilidad de funcionar con combustibles fácilmente disponibles, como metanol e incluso gasolina, que contienen hidrógeno enlazado a carbono y a veces a oxígeno. Los otros cinco tipos de células de combustible pueden funcionar también de esta manera, pero solamente con la ayuda de un equipo adicional llamado "reformador", que extrae hidrógeno puro de estos otros combustibles. Estos reformadores tienen un costo adicional, agregan volumen al motor, reduciendo la potencia, y disminuyendo la eficiencia total del motor cerca de un 50%.

Las células de combustible de óxido sólido pueden consumir combustibles como metanol sin necesidad de reformadores.

La mayor parte del beneficio ambiental de las células de combustible se pierde cuando se emplean combustibles hidrocarbonados, porque la extracción del hidrógeno contenido en ellos produce CO_2 y gases contaminantes que van a parar al escape. Las células de combustible de óxido sólido pueden ser un eslabón. Inicialmente pueden funcionar con metanol o gasolina y más adelante cambiar a hidrógeno puro en cuanto esté disponible.

La variedad de película fina que está siendo desarrollada por el TcSAM mejora la flexibilidad con respecto al suministro de combustible. Las células de combustible normales de óxido sólido pueden usar combustibles como metanol, pero se deterioran en cuanto el carbono cubre el electrodo de níquel de la célula de combustible. Esto ocurre principalmente en las células que operan a 1000 grados de temperatura. La investigación muestra que no sucede (al menos no en un grado apreciable) a las temperaturas más bajas a las que funcionan las células de óxido.

Las células de combustible del TcSAM aún no han sido probadas con otros combustibles diferentes del hidrógeno puro, pero los científicos planean pruebas con combustibles como el metanol durante la siguiente etapa de la investigación.

Aún queda mucho trabajo por hacer. Pero si todo sigue bien, esas películas finas podrían preparar el camino hacia los vehículos de funcionamiento limpio y otras maravillas de la economía con base en el hidrógeno. ^[37]

CAPITULO 6

6. Metodología Experimental

A continuación se presenta la metodología experimental utilizada en el laboratorio CATATRAP en los recientes trabajos de investigación de oxidación parcial catalítica del metano en reactores SCT-CPO, en los cuales se ha venido trabajando con el catalizador de Rodio depositado en (α -Al₂O₃)

6.1 Caracterización Del Catalizador

En esta sección se presenta una detallada descripción de todas las pruebas realizadas sobre el catalizador estudiado, con el fin de determinar las características y propiedades del mismo, para ser utilizado en la instalación piloto.

6.1.1 Preparación del catalizador

Tomando en cuenta los resultados obtenidos de las diferentes pruebas efectuadas sobre los catalizadores y las premisas en los anteriores trabajos, se decidió emplearen el reactor a lecho fijo, un catalizador a base de rodio (0,35% en peso) soportado sobre alfa alumina (α -Al₂O₃).

IWI: “Incipient Wetness Impregnation” ^[47], fue la técnica de deposición de rodio elegida para la preparación del catalizador. El soporte esta constituido de esferas de alumina comercial (α -Al₂O₃) con diámetro de 2-3 mm y área superficial de aproximadamente 135 m²/g. Las esferas de α -Al₂O₃ pueden ser sometidas a un tratamiento preliminar de sinterización para reducir el área superficial interna: en este caso, la muestra de esferas es calentado en un horno desde 120 °C hasta 1000 °C con una rampa de 20 °C/min; sucesivamente, se aumenta la temperatura desde 1000°C

hasta 1200°C con una rampa de 5°C/min; y la temperatura se mantiene posteriormente en este último valor por 6 h. Para concluir, la muestra es enfriada desde 120°C hasta 20°C/min. ^[47]. Alternativamente, se pueden utilizar también esferas que no hayan sido sometidas a este proceso, en la Tabla 6.1 se muestran los resultados obtenidos en las pruebas de caracterización del catalizador con ambas tipos de esferas.

El rodio es depositado sobre las esferas usando una solución acuosa de nitrato de rodio Rh (NO₃)₃ al 10% en peso de Rh (Aldrich; 1,41 Kg/l, FW: 288,92). La solución se diluye 40 veces en agua destilada, se toman 2 cm³ y se hacen gotear sobre 1,5 g de alumina mezclando continuamente a temperatura ambiente ^[48].

El catalizador viene a continuación sometido a un tratamiento de calcinación en aire por 6 h a temperatura de 600°C ^[47].

6.1.2 Pruebas de Caracterización

Con el fin de que un material tenga buenas propiedades, el catalizador tendrá que poseer determinadas características estructurales y morfológicas, tales que consientan una elevada área de contacto con las sustancias reaccionantes. El análisis efectuado sobre la estructura del catalizador fue a través de dos tipos de pruebas:

- Difractometría de rayos X, con el equipo Philips X-Pert, para individuar las fases presentes;
- Análisis SEM (Microscopía Electrónica de Barrido), para observar la distribución del rodio sobre las esferas de alumina.

Mientras que, los análisis destinados a la caracterización de la eficacia del catalizador fueron:

- Medición del área superficial mediante la técnica BET, utilizando un equipo Micrometrics ASAP 2010;
- Análisis de actividad catalítica a través del método TPO (Oxidación a Temperatura Programada).

A continuación se presentan los principales aspectos y resultados obtenidos en las pruebas arriba indicadas y los tipos de catalizadores considerados:

- 1 g, 0,35% wt. de Rh, soporte de alumina sinterizada y no sinterizada, $\Phi = 3$ mm
- 2 g, 0,175% wt. di Rh, soporte de alumina sinterizada y no sinterizada, $\Phi = 1$ mm
- 1 g, 0,16% wt. de Rh, soporte de alumina sinterizada y no sinterizada, $\Phi = 3$ mm

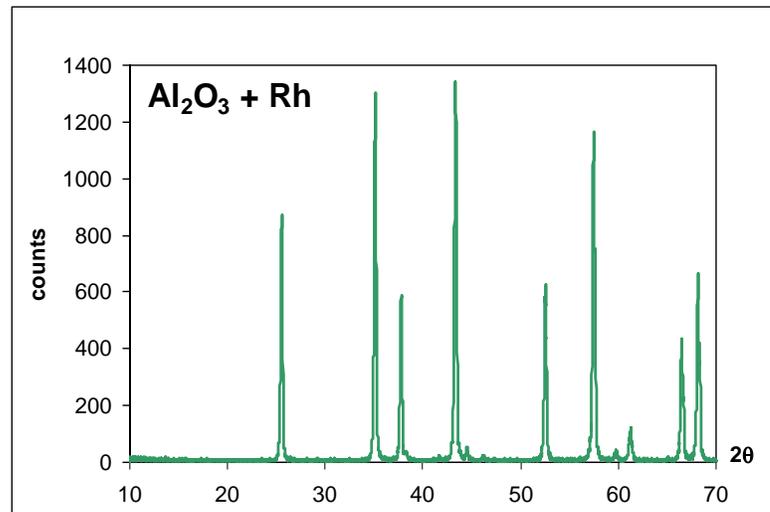
Difractometría De Rayos X (XRD)

Permite obtener importante información acerca de la estructura de los materiales, en particular de los policristalinos, ya que, además de caracterizar las fases cristalinas presentes, permite también validar las dimensiones de los granos y eventuales orientaciones preferenciales de cristales. ^[48]

El análisis XRD efectuada sobre las muestras de catalizador pulverizado no permitió evidenciar la presencia de rodio, probablemente debido a el bajo porcentaje del metal presente en las esferas de alumina. En la figura 6.1 esta reportado el difractograma relativo a la muestra de alumina no sinterizada con un contenido de rodio de 0,35% en peso. Los picos presentes son relativos a la α - Al_2O_3 .

Figura 6.1:

Difractograma de la muestra de alumina no sinterizada con 0,35% en peso de rodio. Los Picos presentes corresponden a la α - Al_2O_3 .^[48]



Análisis SEM^[23]

El análisis SEM emplea un microscopio de escaneo electrónico, instrumento ampliamente utilizado para estudiar la morfología de las superficies. En el microscopio, un haz electrónico de alta energía es disparado hacia la superficie. Los electrones que inciden sobre la superficie producen electrones secundarios de baja energía; algunos de los cuales, logrando escapar de la superficie, resultan capturados por una plancha con fósforo. Tal plancha emite una luz, cuya intensidad se mide por medio de un tubo fotomultiplicador.

Para poder examinar la distribución del rodio en las esferas es necesario cortarlas diametralmente, de esta manera, se puede dejar expuestas las secciones transversales. Para lograr esto, dadas las pequeñas dimensiones de las esferas fue necesario preparar muestras en resinas que engloban las esferas, (figura 6.2). Estas fueron colocadas posteriormente en un contenedor cilíndrico en el cual se agregó resina líquida. Cuando la resina se solidifica las esferas permanecen enclaustradas resultando más fácil la operación de corte.

Se realizaron pruebas con muestras de alumina sinterizada con 0,35% en peso de Rh (en la figura 6.2), como con no sintetizada. Se hizo además una comparación entre pelletas o esferas de catalizador fresco y el ya utilizado en el reactor.



Figura 6.2: *Fotografía de una de las muestras de catalizador analizadas con microscopio SEM*

En la figura 6.3, se puede observar una distribución de un material diferente a la alumina en la parte más externa de las esferas, indicativo de una distribución superficial del catalizador tipo “Egg-shell”: el principio activo del catalizador es depositado solo sobre la superficie externa de las esferas, sin penetrar en la porosidad interna. El mismo fenómeno se verifica para las cuatro muestras analizadas, independientemente de la sinterización inicial. La información suministrada de las imágenes SEM confirma lo que a simple vista se había ya evidenciado.

Existe una superficie de material metálico (cerca de 200 μm de espesor) que no es alumina entorno a la parte mas externa de las esferas, lo que indica una distribución superficial del catalizador de de rodio sobre las esferas de alumina, obtenida por medio de la Incipient Wetness Impregnación (IWI), es correspondiente a la denominada como Egg-Shell (cáscara de huevo).

Figura 6.3: SEM (Scanning Electronic Microscope) muestra de catalizador utilizada de alumina no sinterizada con 0,35% en peso de Rh (Egg-shell)

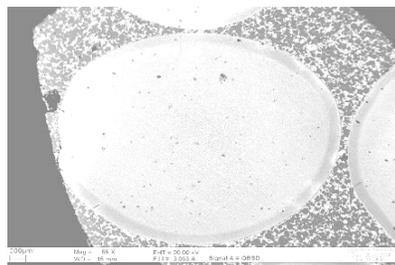
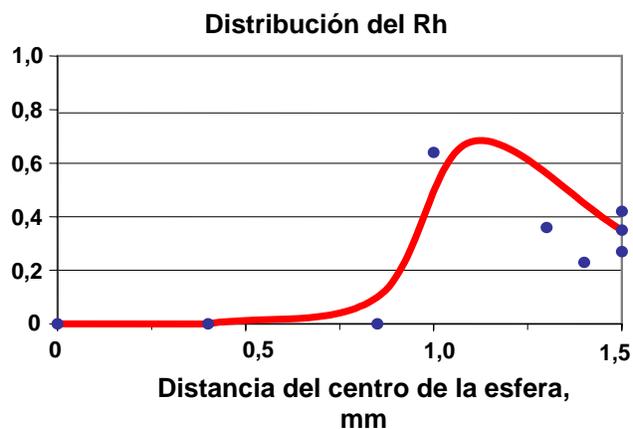


Figura 6.4: Distribución del Rh en el interior de las esferas de catalizador con 0,35% wt. Rh con soporte de alumina sinterizada obtenida del análisis SEM/EDS



La importancia de la distribución tipo Egg-shell se encuentra en que estando el rodio depositado sobre una superficie externa de las esferas, los compuestos reaccionantes no tienen necesidad de difundirse en el interior de los poros de la α -alúmina para poder reaccionar; los productos pueden ser directamente desorbidos en fase gas. Esto hace que el mecanismo global de reacción sea considerablemente más veloz, sobretodo en el caso de la oxidación parcial catalítica directa del metano, el cual es un proceso de transferencia de masa controlado.

En la figura 6.4 se observa que la distribución del Rh sobre soporte de alumina no sintetizada presenta un máximo de concentración ligeramente en el interior de las esferas, en vez de en la superficie externa. Este hecho obtenido gracias a la técnica de preparación empleada, ayuda a preservar la vida del catalizador, dado que, que la capa de soporte entre la superficie de la esfera y el pico de la concentración de Rh

protege el principio activo del catalizador de los elementos externos que puedan envenenarlo, tal espesor además, debe ser limitado para que no obstaculice el recorrido difusivo de los reactivos.

Área Superficial Método BET

El área de un sólido corresponde a la capacidad que esta tiene para adsorber y alojar un número determinado de moléculas de un gas. Esta es mayor cuanto mayor es el número de poros contenidos en el sólido. Por lo tanto es de suponer que los sólidos microporosos presenten mayores áreas superficiales que los mesoporosos y estos que los macroporosos y los no porosos.

La cantidad de las moléculas de un adsorbato que forma la monocapa, se determina a partir de la ecuación de B.E.T; esta técnica permite conocer el porcentaje en peso de cada elemento sobre el peso del catalizador.

Para efectuar las medidas se envía nitrógeno, este se absorbe y puede hasta condensar en el interior de poros minúsculos. Midiendo la cantidad de gas absorbido y poniéndola en relación con la presión a la cual ocurre esta absorción se puede calcular el área expuesta (BET surface area) del material y también eventualmente la dimensión de los poros (BJH adsorption average pore diameter).^[43]

La tabla 6.1 muestra los resultados de las pruebas con el método BET para las dos tipologías de soporte; en violeta: suministrado por el productor

Tabla 6.1: Resultados de las pruebas con el método BET

| | BET surface area | | BET surface area |
|--|----------------------------|---|--------------------------|
| Al₂O₃ 3mm | 134,258 m ² /g | Al₂O₃ 3mm sinterizada 6h/1200°C | 9,490 m ² /g |
| Al₂O₃ + 0.35% Rh 3mm IWI + calcinación 6h/600°C | 124,2712 m ² /g | Al₂O₃ 3mm sinterizada + 0.35% Rh IWI + calcinación 6h/600°C | 10,603 m ² /g |
| Al₂O₃ + 0.35% Rh 3mm IWI + calcinación 6h/600°C utilizada en el reactor por casi 4h | 76,6639 m ² /g | | |
| Al₂O₃ + 0.35% Rh 3mm IWI + calcinazione 6h/600°C utilizada en reactor por casi 1h, gennaio 2005 | 30,6505 m ² /g | | |
| Al₂O₃ + 0.16% Pt 3mm | 152,5563 m ² /g | | |
| Al₂O₃ + 0.16% Pt 3mm utilizado en el reactor por casi 2h | 66,4640 m ² /g | | |
| Al₂O₃ 1mm | 163,0000 m ² /g | Al₂O₃ 1mm sinterizada 6h/1200°C | 3,962 m ² /g |
| Al₂O₃ + 0.35% Rh 1mm IWI + calcinazione 6h/600°C utilizada en el reactor por casi 9h | 34,2870 m ² /g | | |

La determinación del área superficial es importante en la caracterización de un catalizador, aunque esta también se pueda relacionar solo indirectamente con la actividad catalítica: en general, mientras más grande sea esta, mejores son las características del catalizador. El método BET, permite un análisis a baja temperatura y presión. Además se efectuaron pruebas BET para relacionar la pérdida de actividad catalítica con la disminución de área superficial que ocurre con la utilización del catalizador. [44]

En referencia a los resultados obtenidos con las pruebas BET, el catalizador con las atributos mas favorables es el soporte de alumina no sintetizada, ya que este ofrece mayor superficie de contacto ($134,6 \text{ m}^2/\text{g}$)

6.1.3 Actividad Catalítica ^[45]

La validación de la actividad catalítica es conducida a través de las pruebas TPO (Oxidación de Temperatura Programada) que consisten en la medición de la conversión del metano a CO_2 en función de la temperatura a la cual se encuentra un lecho fijo de gránulos de material catalítico. El análisis del flujo saliente permite la creación de curvas que representan la conversión en función de la temperatura, de las que es posible obtener la temperatura de referencia, que es aquella en la cual se observe que la conversión del metano es igual a 50%, y representa un parámetro de actividad catalítica.

El aparataje requerido para esta prueba consta de un sistema de alimentación de flujo gaseoso, un micro reactor, un sistema de análisis de flujo saliente del reactor, y por último el sistema de adquisición de datos. Los resultados obtenidos están de acuerdo con las pruebas BET para la medición del área superficial: el catalizador con soporte de alumina no sinterizada presenta valores de T_{50} inferiores a los del catalizador sintetizado mientras la presencia de Rh disminuye significativamente las T_{50} para ambos catalizadores. Como conclusión de todas las pruebas de caracterización de los catalizadores estudiados y de la bibliografía consultada se decidió emplear el catalizador a base de alúmina no sinterizada con 0,35% en peso de Rh.

6.2 Instalación piloto SCT - CPO

El reactor construido en el laboratorio del Departamento de Ciencia de los Materiales e Ingeniería Química del Politécnico de Torino fue proyectado en base a los

parámetros característicos de un reactor a bajo tiempo de contacto, es decir, perteneciente al grupo denominado "Short Contact Time Reactors". Este tipo de reactores permite obtener gas de síntesis (H_2 y CO) mediante una oxidación parcial ligeramente exotérmica, haciendo pasar los reactivos (CH_4 y O_2) a través de un volumen de lecho catalítico muy pequeño con un tiempo de contacto de pocos milisegundos.

El reactor tubular en cuarzo tiene 15mm de diámetro interno y 18 de diámetro externo. El empleo del mencionado material fue con el objetivo de permitir la visualización directa del lecho catalítico y en configuraciones futuras, la utilización de la espectrometría IR con el fin de observar el proceso de ignición y el gradiente de temperatura en su interior. El reactor tiene una altura total de 600 mm, de los cuales 400 mm a partir del lecho catalítico hasta la parte superior y los otros 200 mm desde lecho hasta la parte inferior.

Los extremos del reactor están constituidos por dos colleras tipo Rotulex con soldadura acero-cuarzo para permitir la conexión del reactor con el sistema de alimentación y de salida de los gases. El reactor está posicionado en el interior de un horno para lograr el calentamiento durante la fase de encendido. El sistema reactor-horno es colocado a su vez en el interior de un armario metálico de dimensiones 60 x 80 x 220 cm., como medidas de seguridad (figura 6.5).

La instalación puede ser dividida en 5 zonas principales:

- Zona de alimentación;
- Zona de reacción;
- Zona de enfriamiento;
- Zona de análisis;
- Zona de tratamiento de los gases de descarga.

6.2.1 Zona de alimentación ^[4]

Esta zona esta constituida de las cuatro líneas que suministran al reactor los gases de entrada; tres de estas son independientes y una sirve de by-pass para el lavado con nitrógeno:

Línea 1: alimenta el metano y está equipada con un presostato que indica y controla el valor de la presión en línea (no debe ser inferior a 3 bar para asegurar un correcto funcionamiento de los “mass-flows”), una electroválvula FC (Falla Cerrada) y el mass-flow para la regulación de la carga.

Línea 2: alimenta el oxígeno y está constituida por los mismos elementos de la Línea 1.

Línea 3: alimenta el nitrógeno, constituida por los mismos elementos de la línea 1 y 2.

Línea 4: esta línea puede ser descrita como un by-pass de la Línea 3. Está dotada de una electroválvula FO (Fail Open) y de un mass-flow. Su función es la de suministrar un flujo de nitrógeno para el lavado de todo el sistema en cada inicio y fin operación o en caso de explosión o llama. Si se presentase cualquier eventualidad, a través de un sistema de seguridad, la válvula FO actuaría al igual que las FC situadas sobre las otras líneas simultáneamente.

A continuación en la figura 6.6 se muestra el esquema del sistema de alimentación del reactor.

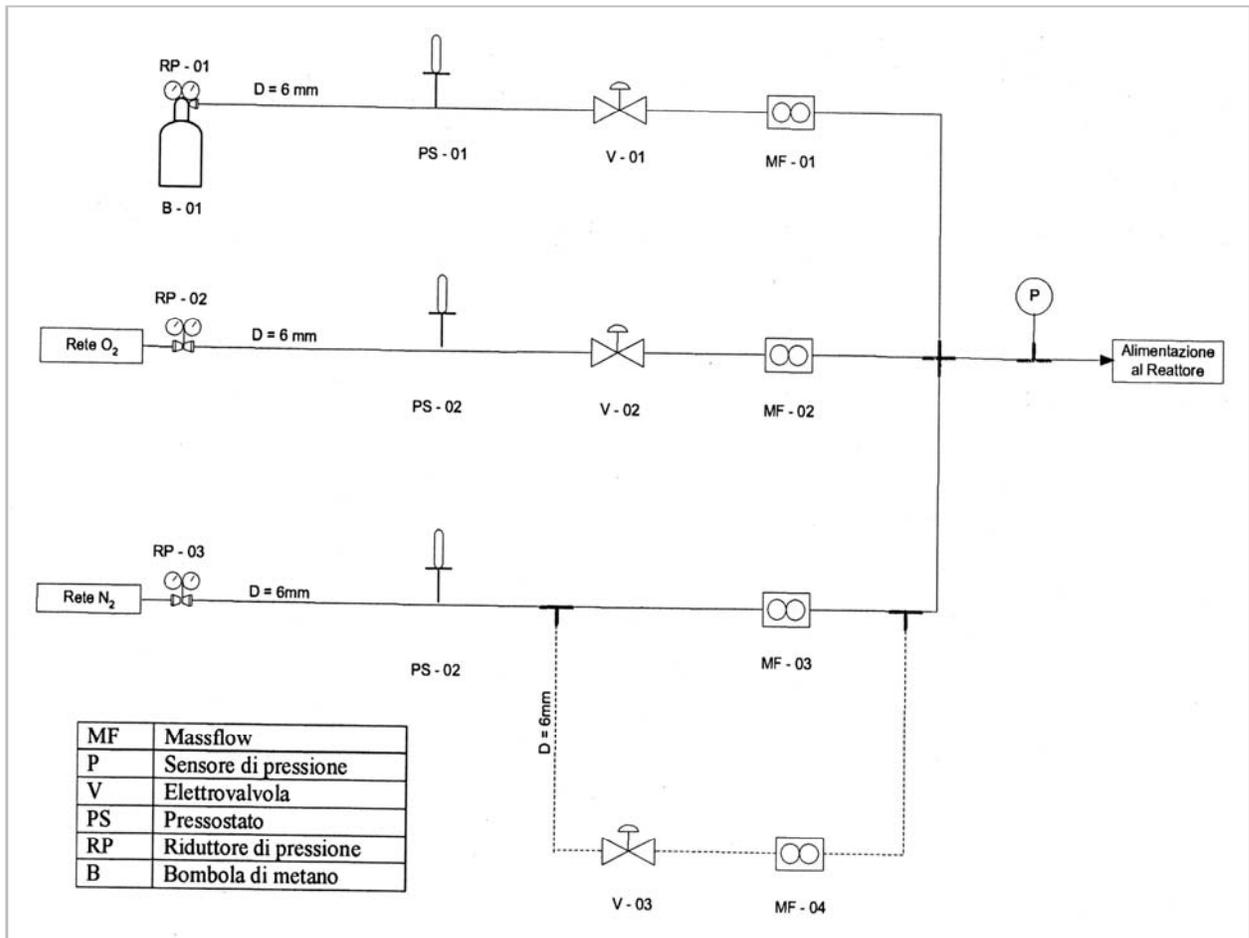


Figura 6.6

Especificaciones Técnicas Del Aparataje Sobre Las Líneas De Alimentación.

Aquí se reportan los detalles técnicos de cada uno de los elementos situado sobre las líneas de alimentación.

Tabla 6.2 *Especificaciones técnicas de los controladores de flujo másico*

| Línea | Mass-Flow (BROOKS SMART) |
|-------|--|
| 1 | Model n°: 5850S/BC1BB1AB2CA1B1 Serial n°: T35895/001 Range fluid: 0-7 NI/min CH ₄ Op. Press: 3.5 bar Max press: 100 bar |
| 2 | Model n°: 5850S/BC1BA1AB2CA1B1 Serial n°: T35895/002 Range fluid: 0-4 NI/min O ₂ Op. Press: 3.5 bar Max press: 100 bar |
| 3 | Model n°: 5850S/BC1BA1AB2CA1B1 Serial n°: T35895/003 Range fluid: 0-2 NI/min N ₂ Op. Press: 3.5 bar Max press: 100 bar |
| 4 | Model n°: 5851S/BD1BA1EC3BA1A1 Serial n°: T82869/007 Range fluid: 0-50 NI/min AIR Op. Press: 3 bar Max press: 100 bar |

Dimensionamiento De Las Líneas De Alimentación

Las líneas de alimentación y los respectivos mass-flow están en grado de asegurar un rango de flujo comprendido entre los 2,4 y 9 LN/min. Tales flujos permiten obtener WSV sobre el lecho catalítico comprendidas entre los 150 y los 550 $\text{Nm}^3\text{Kg}_{\text{cat}}^{-1}\text{h}^{-1}$ y GHSV entre 75000 y 275000 h^{-1} .

Tabla 6.3 *Especificaciones técnicas de las electroválvulas, reguladores de presión y empalmes*

| Línea | Electroválvula | Presostato | Empalmes |
|-------|--|----------------------------|---|
| 1,2,3 | Bürkert Type 6013 Item n° 125317 L NPT Fail Closed | Barksdale USD 2 ¼" NPTM | SS-400-3-4TTF (presostato) SS-400-1-4 (electrovalvula) |
| 4 | Bürkert Type 6013 Item n° 125317 L NPT Fail Open | --- | SS-400-3-4TTF (presostato) |

6.2.2 Zona de Reacción

La zona de reacción está constituida por cuatro elementos fundamentales:

- El lecho catalítico y contenido;
- El Horno;
- Las termocuplas;

El Lecho Catalítico y Contenido

El catalizador está dispuesto a manera de lecho fijo con 2 cm. de altura, compuesto por 1,5 g de esferas de alumina ($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$) de 2-3 mm de diámetro, impregnadas con rodio (aproximadamente 0,35% en peso).

El lecho está comprimido entre dos discos de material poroso, que a la vez sirven como escudo de la energía emitida por el lecho catalítico. Abajo del disco inferior esta colocado un estrato de carburo de silicio de aproximadamente 3 cm. de altura, con el fin de reducir la dispersión de calor y concentrarla hacia el lecho.

En la entrada del reactor, antes del carburo de silicio, se colocaron cilindros de cuarzo (5 mm. de diámetro externo, 4 mm. de diámetro interno y 5 mm. de altura), con el fin de facilitar la mezcla de los gases de entrada y, en el caso de un eventual retorno de llama (flashback), sirve de elemento de seguridad rompe llamas (figura 6.7).



Figura 6.7: Las esferas amarillas representan la zona de reacción.

El Horno

El reactor esta colocado en el interior de un horno vertical, (figura 6.8 a la derecha). Se necesita llevar el sistema reactante a una temperatura cercana a los 900°C. Estas temperaturas son alcanzadas calentando previamente el lecho catalítico, haciendo fluir contemporáneamente N_2 . En el momento en el que se llega a la temperatura deseada, se apaga el horno, se cierra el nitrógeno y se alimenta la mezcla reaccionante. Una vez iniciada la reacción, la temperatura se autosostiene gracias a la exotermicidad de la reacción global.

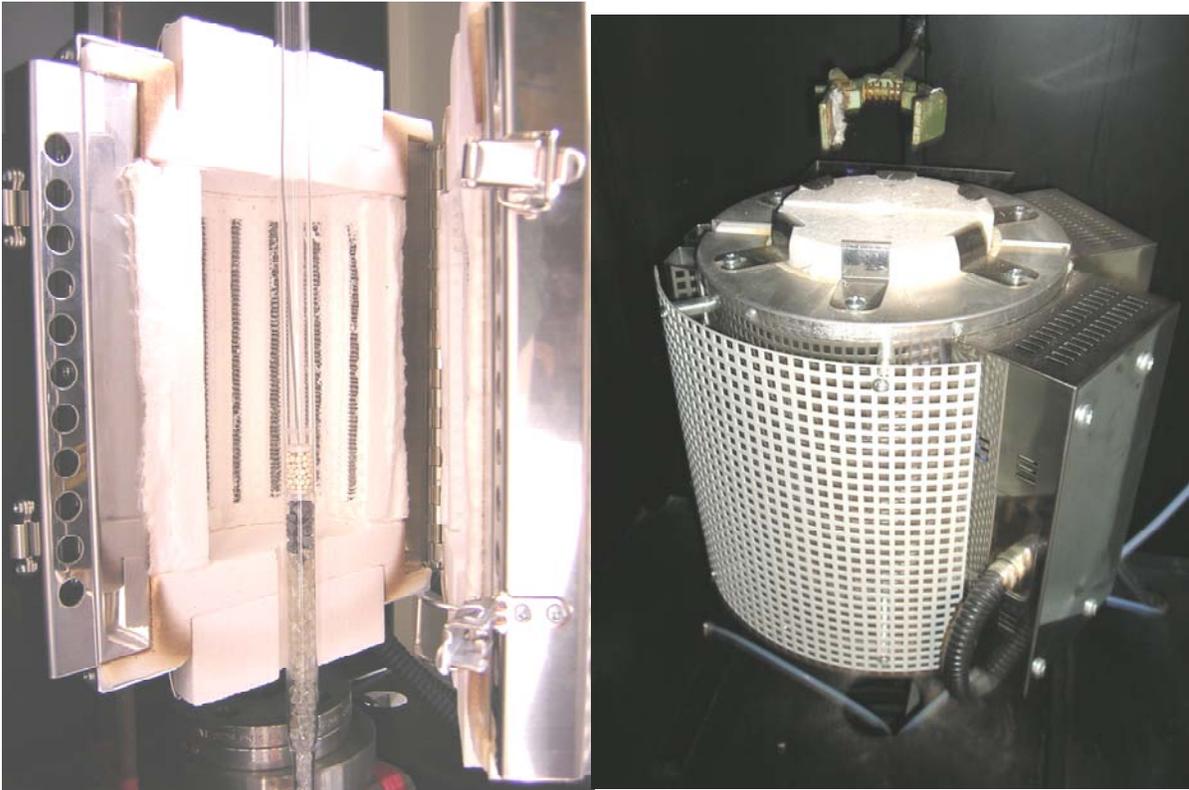


Figura 6.8: Se puede ver el horno cerrado (a la derecha) y abierto (izquierda)

A continuación en la tabla 6.4, están presentadas las características técnicas del horno instalado.

Tabla 6.4: Especificaciones técnicas del horno

| | |
|-----------------------|-----------------------------------|
| Model | CARBOLITE Split Tube Furnaces VST |
| Max T° | 1200°C tested at 1050°C |
| Controlador del Horno | |
| Order n° | LAB 102602 |
| Serial n° | 20-30263 |
| Model | VST 12/200 |
| Suplí | 220 V (monofase) |

Las Termocuplas

Para monitorear las temperaturas, se introdujeron tres termocuplas en el reactor en los siguientes puntos:

- Entrada del lecho catalítico;
- Salida del lecho catalítico;
- Salida del reactor.

La instalación de este sistema de medida no permite obtener un perfil de temperatura a lo largo del lecho catalítico, no obstante garantiza importantes informaciones sobre condiciones de reacción durante la prueba.

El perfil de temperaturas que se estabiliza a lo largo del lecho depende de dos fenómenos. Primero que nada del mecanismo de reacción: ya que las reacciones que ocurren tienen diferente velocidad (o diversas energías de activación), cada una de éstas tenderá a desarrollarse en una cierta longitud del lecho catalítico (las que sean más rápidas tenderán a situarse a inicio del lecho y posteriormente las siguientes). Debido a que las especies químicas envueltas de cada reacción tienen niveles energéticos diferentes, se produce o consume calor en diversas cantidades a lo largo del lecho, entonces, según la zona del catalizador donde ocurran estas reacciones las temperaturas presentes serán diferentes. Los perfiles de temperatura desarrollados en reactores SCT-CPO de metano ya fueron estudiados a nivel de modelos en varios trabajos de investigación en el “Dipartimento di Scienza dei Materiali ed Ingegneria Chimica del Politecnico di Torino” [25, 46].

Además, está el efecto de la transferencia de calor entre el lecho catalítico y el ambiente externo. Esto involucra los fenómenos de radiación, conducción y convección, sobretodo el fuerte efecto debido al transporte de calor por parte de los gases de salida del reactor. Es interesante notar como un revestimiento de material

aislante reduce la transferencia de calor hacia el exterior permitiendo trabajar a flujos aun más elevados sin que se verificarse el fenómeno del “blow-out”.

6.2.3 Zona de enfriamiento

La parte superior del reactor, sobre el lecho catalítico, (400 mm de longitud), es utilizada para el enfriamiento de los productos gaseosos a la salida. Esta zona debe ser suficientemente larga para garantizar el enfriamiento de estos, aun así se debe mantener la temperatura dentro del reactor a mas de 100°C, para evitar la condensación del vapor de agua que se forma por las reacciones. Por este motivo se busca mantener una temperatura a la salida del reactor alrededor de los 120-140°C, evitando así que el condensado pueda caer sobre el lecho.

6.2.4 Zona de análisis

Una parte de los gases de salida del reactor es enviada a un analizador para determinar su composición. El equipo empleado en esta operación está dotado de un sistema que permite la separación del agua, llevando los valores de concentración a base seca.



Figura 6.9: *Fotografía del analizador utilizado (ABB Instrumentation S.p.A Hartmann & Braun)*

El analizador utilizado (ABB Instrumentation S.p.A. Hartmann & Braun) está constituido por tres sistemas de análisis particulares, cada uno con un mecanismo de medida diferente:

- Uras 14: determina la concentración del CO (0-40% Vol.), CO₂ (0-10% Vol.) y CH₄ (0-10% Vol.). Está constituido por un fotómetro a rayos infrarrojos de tipo no dispersivo (NDIR). El método analítico empleado con este tipo de fotómetro se basa en el absorbimiento de las radiaciones infrarrojas con longitud de onda comprendidas entre 2 y 12 μm ;
- Magnox 106: determina la concentración de O₂ (0-25% Vol.). El análisis está basado en el comportamiento paramagnético del oxígeno.
- Caldos 17: determina la concentración del H₂ (0-60% Vol.). Analiza las variaciones de la conductibilidad térmica del gas en tránsito a través de un sensor de silicón. El valor reportado en la pantalla del analizador corresponde a la media aritmética de las medidas hechas por este sensor capaz de realizar medidas muy sensibles y veloces.

Una variable aun no cuantificada experimentalmente es el agua formada en las reacciones. Dentro de poco, un medidor de humedad (GE General Eastern - DewPro MMR 101), será instalado en esta zona de análisis. El instrumento está en grado de trabajar hasta una temperatura máxima de 150°C. Determinar experimentalmente la cantidad de agua de reacción formada permitirá cerrar los balances de materia globales y comparar los valores obtenidos con el balance de materia referido al carbón.

6.2.5 Zona de tratamiento de los gases de descarga

En los gases de descarga de la oxidación parcial del metano, existen compuestos altamente inflamables, como el hidrógeno, el mismo metano que no reacciona,

además de otra sustancia que puede llegar a concentraciones peligrosamente tóxicas como el monóxido de carbono producido. En consecuencia se necesita tratar esta descarga para que la operación de la instalación sea más segura, ya que, aunque se trabaje con bajos flujos, las concentraciones de monóxido de carbono en la descarga superan los límites de toxicidad

La forma más sencilla para tratar estos gases de descarga, es oxidarlos completamente: la descarga se transforma entonces en anhídrido carbónico (CO_2) y agua, llevando a nulas las posibilidades de toxicidad para el hombre y de inflamabilidad. El único caso peligroso que permanece sería el sofocamiento por acumulación de anhídrido carbónico, circunstancia que puede haber sido perfectamente evitada con una correcta dispersión de la descarga al aire libre.

Para lograr la oxidación total de los gases de descarga se colocó un quemador catalítico en la cola de la instalación. Este quemador está constituido por un monolito cilíndrico de aproximadamente 7 cm de diámetro con un catalizador de platino. Aunque el hidrógeno, el metano y el monóxido de carbono tienen límites inferiores de inflamabilidad muy bajos, sin la presencia de un catalizador tienen necesidad de temperaturas elevadas para que suceda la combustión. Sobre los catalizadores de platino el hidrógeno se quema fácilmente a temperatura ambiente, no obstante, la presencia del monóxido de carbono hace esta operación un poco difícil. Este compuesto tiene una afinidad muy superior que el hidrógeno a ocupar sitios activos del catalizador y, en este caso, la temperatura ambiente no es suficiente para iniciar la combustión del CO ; en consecuencia, los gases de descarga pasan a través del monolito sin ninguna transformación.

Dadas las propiedades de la mezcla en cuestión, resulta claro que basta promover la combustión para que se de la oxidación total.

Se observan temperaturas algo más elevadas que la del ambiente para que esto ocurra, así que una solución es la instalación de un arco eléctrico capaz de suministrar una chispa para la ignición de los gases, pero tal alternativa presenta costos elevados y empleo de tiempo. Por lo tanto se optó por una solución más conveniente, la cual fue utilizar una bombona de hidrógeno al 50% con nitrógeno, se alimentó una corriente al quemador contemporáneamente a una corriente de aire comprimida y a través de un sistema de mass-flows entre las dos corrientes, las mismas resultan reguladas para producir una mezcla 8% en volumen de hidrógeno (sobre el límite de inflamabilidad). Sin el CO, el hidrógeno comienza inmediatamente a quemarse sobre el catalizador y a llevar al quemador a la temperatura requerida. Una vez alcanzada (más de 100°C), en pocos segundos es posible alimentar el gas de descarga del reactor SCT - CPO y oxidar completamente el monóxido de carbono.

De este modo se agregó una operación a la instalación, ya que, mientras se lleva a la temperatura requerida el lecho catalítico, (operación durante la cual el flujo de reactantes está constituido de solo N₂ y el calor solo lo proporciona el horno), se alimenta el quemador con hidrógeno y aire comprimido para llevar a la temperatura adecuada el quemador, de manera tal que, una vez alcanzada la temperatura requerida, éste se encuentre ya operativo y listo para tratar la descarga de la reacción.

6.3 Seguridad y Control

Dado que el gas con el que se trabaja en esta planta piloto, son altamente inflamables, se necesita trabajar en todo momento con la máxima seguridad posible. Con el objetivo de monitorear y mantener bajo control las variables del proceso, se cuenta con el siguiente sistema:

- Reductores de presión: instalados al inicio de todas las líneas para que los reactantes gaseosos ingresen en el sistema de alimentación a la presión de 3,5 bar (valor adaptado para el buen funcionamiento de los mass-flows);
- Válvulas de seguridad: Consta de 3 electroválvulas en cada línea de alimentación (ver zona de alimentación)
- Presostatos electrónicos: calibrados a 3 bar, permiten controlar la presión de cada línea. Están conectados a un puerto lógico OR para el control automático sobre las líneas de alimentación.
- Sensores de presión: instalados uno a la entrada y uno a la salida del reactor para poder monitorear cualquier acumulación de gas que pueda elevar la presión de manera peligrosa. De otra forma contribuyen a verificar las pérdidas de carga en el reactor.
- Válvulas de no retorno: instaladas 3 en total, una sobre la línea de alimentación del metano, otra sobre la del oxígeno y otra sobre a la salida del reactor, para evitar un peligro mayor en caso de explosión o retorno de llama hacia los tanques de los combustibles.
- Switch: Es un pulsante que permite la parada imprevista del sistema de alimentación y el lavado con nitrógeno de forma manual en cualquier momento de la prueba.

En el caso de una disminución de la presión por debajo de los valores predeterminados a los presostatos, la OR envía una señal de cierre a las válvulas FC en las líneas de alimentación y uno de apertura a la FC sobre la línea 4 permitiendo el lavado inmediato del sistema con nitrógeno. De este modo la posibilidad de que un

flujo gaseoso producto de una eventual explosión o llama pueda regresarse a través del sistema de alimentación queda controlada.

El sistema de seguridad y control está conectado a un computador que controla la acción automática del sistema de seguridad y además registra y permite la visualización de los datos en forma no-line.

Especificaciones Técnicas De Los Elementos Del Sistema De Seguridad Y Control

A continuación se presentan los detalles técnicos de los elementos anteriormente descritos para el sistema de seguridad y control:

Tabla 6.5: *Especificaciones técnicas de los Elementos del Sistema de Seguridad y Control*

| Elemento | Características |
|--------------------------|--|
| Presostatos electrónicos | BARKSDALE UDS2-V2 Calibrado a 3 bar Empalme ¼" NPTM |
| Válvulas de seguridad | BURKERT tipo 6013 – 125304Y Empalme ¼" (N ₂) BURKERT tipo 330 – 1124909W Empalme ¼" (CH ₄) BURKERT tipo 330 – 1124909W Empalme ¼" (O ₂) |
| Válvulas de no retorno | Swagelok ss-6c-MM-1/3 "C" check valve In/out 6MM SWA 1-3 PSI |
| Sensor de presión | KEYENCE INIT AP-32P 0-10 bar/positive pressure |

6.4 Pruebas en Planta Piloto SCT – CPO

Las pruebas realizadas en la planta piloto fueron las siguientes:

- Control de fugas
- Temperatura mínima de encendido del reactor
- Actividad catalítica de la alumina
- Combustión homogénea del metano
- Comparación con catalizador comercial a base de Pt
- Variación del flujo y del diámetro de las esferas de soporte
- Variación de la relación O_2/C ;

6.4.1 Control de las fugas

Las primeras pruebas efectuadas son dedicadas al control de las condiciones de seguridad. Antes de comenzar a trabajar con flujos de reactivos combustibles es necesario verificar todas las conexiones y las empacaduras del sistema. Tales verificaciones se realizan alimentando diversas cargas de nitrógeno, desde 0,5 NI/min. hasta 5 NI/min. (correspondiente a GHSV entre 15000 e 450000 h^{-1}), manteniendo siempre una presión en línea de al menos 3,5 bar (presión a la que normalmente vienen suministrados los agentes gaseosos a la instalación). Con la ayuda de una espuma especial para el control de la fugas de gas, se examinaron todas las conexiones y se identificaron las fugas, las cuales se solucionaron con la aplicación de cinta de teflón, y en el caso de conexiones sometidas a elevadas temperaturas con una pasta de silicona (Motorsil). Además con el paso del flujo de nitrógeno a través del lecho catalítico fue posible observar que para los valores de carga empleados, no se verificó una fluidización del lecho catalítico.

6.4.2 Temperatura mínima de encendido

El objetivo de tales pruebas fue determinar experimentalmente la temperatura mínima a la que ocurren las reacciones de oxidación parcial del metano, más que el monitorear la estabilidad de las concentraciones de la mezcla gaseosa a la salida. Tales pruebas son descritas en detalle en [23]. Se recuerda solamente que en todas las pruebas efectuadas a continuación se decidió utilizar una temperatura inicial del horno de 900 °C.

6.4.3 Actividad catalítica de la alúmina

Fueron llevadas a cabo pruebas sobre el reactor en presencia de esferas no impregnadas de rodio, en condiciones operativas de flujo y temperatura análogas a las utilizadas en las pruebas de encendido. El lecho catalítico fue llenado de esferas de alumina ($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$) de 2-3 mm de diámetro, del mismo tipo al empleado en la preparación del catalizador. El objetivo de esta prueba fue el de controlar la existencia de actividad catalítica por parte de la alumina misma.

Tales, como se señalan en [23], no demostraron una actividad catalítica del óxido hacia la oxidación parcial del metano, confirmando los datos presentados en literatura [19].

6.4.4 Combustión homogénea del metano

Otra prueba realizada, es la denominada “en blanco”, que consiste en operar la planta sin catalizador ni soporte, de nuevo a las mismas condiciones de flujo y temperatura de las pruebas precedentes, para buscar individualizar el efecto de la combustión homogénea del metano. En fase gaseosa a ciertas condiciones de concentración,

existe una temperatura para la cual cualquier compuesto combustible en presencia de una cantidad oportuna de comburente, se quema en forma espontánea sin necesidad de ningún elemento catalizante. Para realizar esta prueba se necesita utilizar el reactor con la denominada zona de de reacción (ver sección 6.2.2) privada de algún relleno. Controlando las composiciones y los gases de salida es posible verificar la presencia de la combustión homogénea.

6.4.5 Comparación con catalizador comercial a base de platino

Para verificar lo dicho en el capítulo anterior y para efectuar una comparación entre el catalizador a base de rodio elegido en la fase de desarrollo, se efectuaron una serie de pruebas, utilizando en las mismas condiciones de carga, y porcentajes molares de los reactivos un catalizador comercial al 16% wt de Pt soportado también sobre esferas de alumina de 3 mm diámetro. Los resultados obtenidos se exponen en el siguiente capítulo, análisis de los resultados

6.4.6 Variación de la carga de reactivos y del diámetro de las esferas

El objetivo de tales pruebas es el de verificar la mejora del rendimiento del reactor con el aumento de la carga, como se anticipa en la sección teórica, así como de verificar la resistencia del sistema al “blow-out”. Tal fenómeno resulta favorecido no solo por el aumento de carga, sino por el aumento del diámetro de las esferas: en este caso se crean caminos preferenciales de la mezcla gaseo (sobretudo en el contacto con el borde interior del reactor) con un consecuente mejoramiento del coeficiente de intercambio térmico en dirección axial y el peligro de que la reacción no pueda autosostenerse mas. En estas pruebas se ha por lo tanto validado un mismo catalizador a diferentes cargas y soportes. El paso a esferas de diámetro menor debería de hecho consentir cargas de trabajo mayores y consecuentemente un mejor rendimiento del sistema.

6.4.6 Variación de la relación O₂/C

Uno de los parámetros más importantes para la optimización de un reactor SCT-CPO es la relación entre el metano y el oxígeno alimentado. Se efectuaron por lo tanto, algunas pruebas en donde una vez alcanzado el estado estacionario, viene variado el porcentaje molar de los reactivos, de este modo, analizando las temperaturas en juego, pero sobretodo las conversiones, se esta en grado de determinar el punto optimo del sistema, que la literatura indica estar comprendido entre 0,55 e 0,57 % .

CAPÍTULO 7

7. Resultados y Discusión

7.1 Generalidades

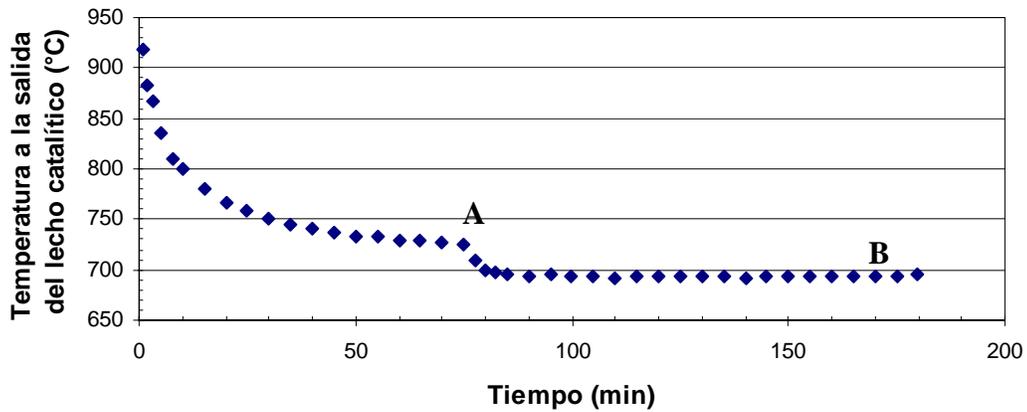
A continuación se presentan los resultados obtenidos experimentalmente y su comparación con los datos de la bibliografía, con el fin de poner en evidencia eventuales similitudes o discrepancias entre ambos, así como, la comprensión de los parámetros importantes para la optimización del sistema.

El catalizador sobre el cual fueron conducidas las primeras investigaciones está formado por pequeñas esferas de $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ no sinterizada con diámetro de 3mm (cascara de huevo) recubiertas de una capa de 0,35% en peso de rodio. El catalizador fue sometido inicialmente a pruebas con bajos flujos de gases, en los cuales los parámetros interesantes (selectividad del hidrógeno, del monóxido de carbono y la conversión del metano) fueron tabulados en función de la temperatura del lecho catalítico, lo que permite desvincularse del tiempo y considerar el rendimiento efectivo del catalizador; será en efecto un mejor catalizador aquel que presente una selectividad y una conversión mayor a la misma temperatura del lecho catalítico. Para comprender mejor las relaciones que existen entre los parámetros investigados, sobretodo antes de que se alcance el estado estacionario, es oportuno analizar el comportamiento de la temperatura con respecto al tiempo (grafico 7.1).

En teoría no se hacen fluir los reactivos apenas se alcanza la temperatura del lecho catalítico, primero se debe llevar instantáneamente la temperatura en el interior del horno al mismo valor de la temperatura externa. Esto seria posible si se calentase el lecho catalítico por medio de un rayo láser, la cual era la idea inicial en este trabajo, pero usando un horno se prefirió mantenerlo cerrado hasta que no fuese alcanzada una cierta estabilidad de la temperatura a la salida del lecho catalítico (punto A) para

posteriormente abrirlo, evitando así inútiles conmociones térmicas al cuerpo de cuarzo del reactor a una temperatura cercana a la crítica.

Comportamiento de la temperatura



Conversión y selectividad en el tiempo

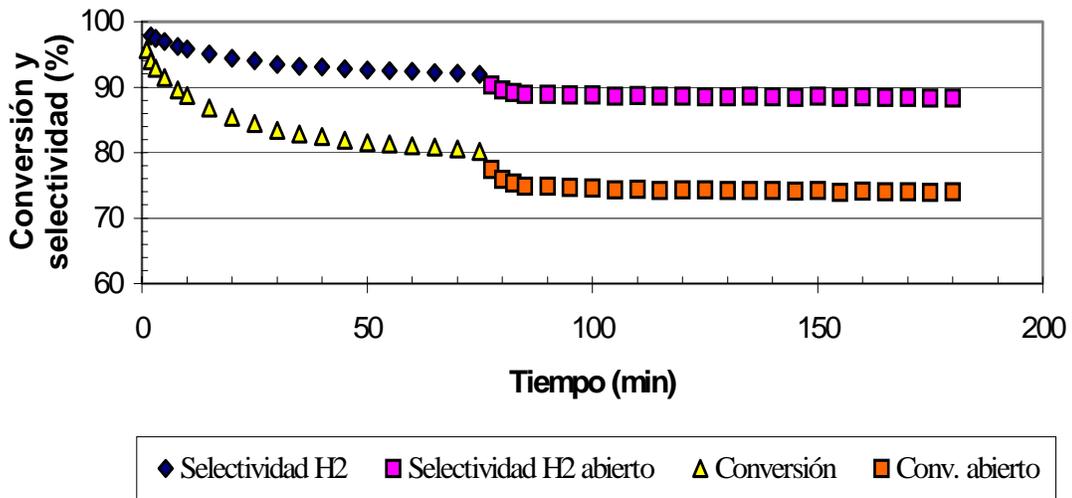


Gráfico 7.1, 7.2: Comportamiento en el tiempo de la conversión, selectividad y temperatura para una prueba genérica en la que se alcanzan los dos estados estacionarios, horno abierto y cerrado

Esta operación conduce a una rápida variación bien sea de la temperatura o de los valores de conversión y selectividad, alcanzando rápidamente a un estado estacionario (punto B). Se necesita evaluar caso por caso cuales son los datos a tomar en consideración. De hecho abriendo el horno se verifica la completa autosostenibilidad de la reacción, pero con el horno cerrado una vez alcanzado el estado estacionario (punto A) se llega a una condición cercana a la adiabática.

Por la manera en la que fueron graficados los datos, se sigue una lectura de los mismos de derecha a izquierda.

Del análisis de los siguientes tres gráficos, en los que se pasa de un flujo de 2,4 NI/min (igual a una GHSV de $7,2 \cdot 10^4 \text{ h}^{-1}$) a un flujo de 4,5 NI/min ($1,35 \cdot 10^5 \text{ h}^{-1}$) se pueden sacar las primeras conclusiones generales. Como primera observación, nótese que la selectividad del monóxido de carbono se mantiene casi constante a lo largo de la prueba, mientras que la del hidrógeno empeora constantemente hasta que se alcanza el estado estacionario. Este hecho se puede explicar teniendo en consideración las elevadas temperaturas del lecho catalítico que tienen el doble efecto de aumentar la conversión del metano (aumentando en consecuencia la cantidad de hidrógeno disponible) y de favorecer termodinámicamente la formación de Syngas. El mantenimiento de una conversión elevada del metano aparece por lo tanto como un requisito fundamental para obtener altas selectividades de hidrógeno.

Confrontando los gráficos 7.3 y 7.4 se puede notar que en conformidad en cuanto a lo que se esperaba, a iguales temperaturas se tiene una disminución de la selectividad a causa del menor tiempo de contacto. Se recuerda que a causa de un mayor flujo se tiene un estado estacionario a mayor temperatura y por lo tanto un rendimiento mayor. El aumento de flujo no es sin embargo el único efecto que entra en juego.

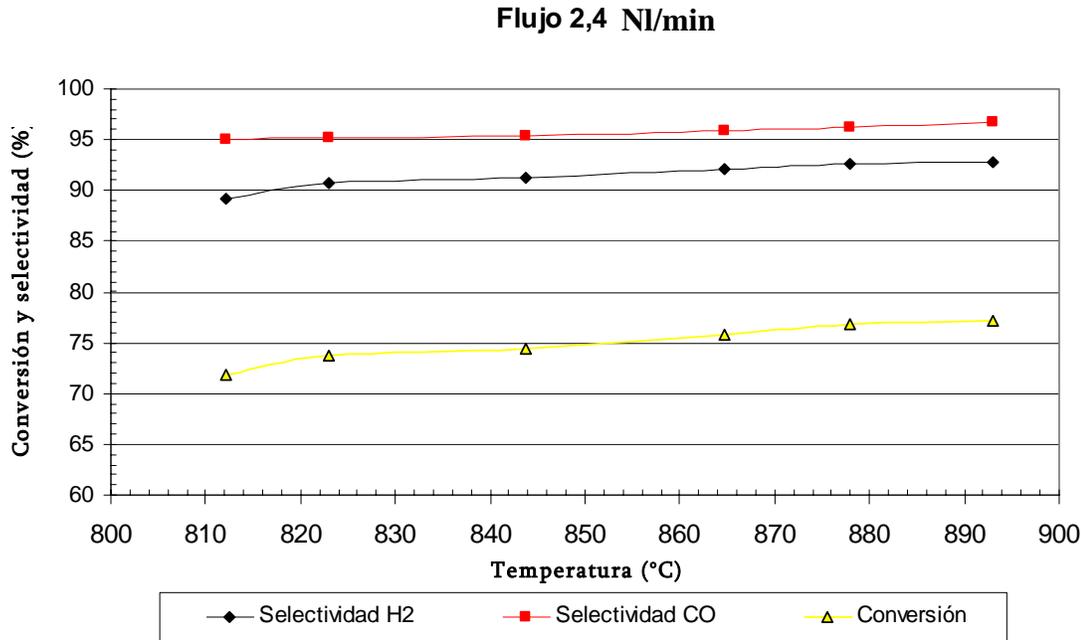


Grafico 7.3: Conversiones y selectividades en función de la T del lecho catalítico, 0,35% Rh, 3 mm

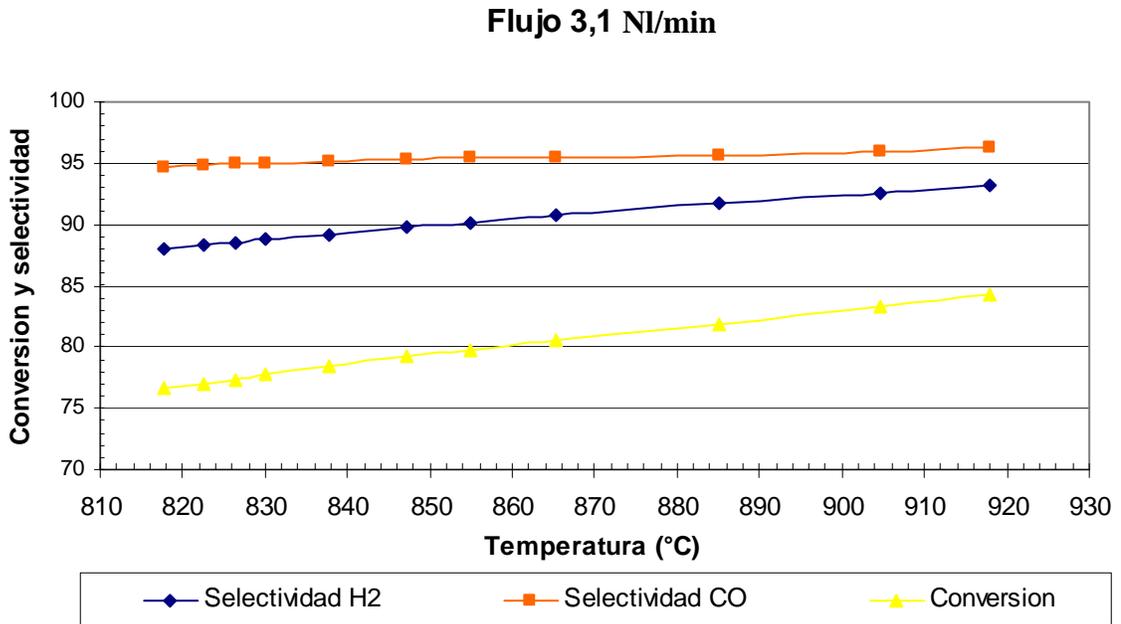


Grafico 7.4: Conversiones y selectividad en función de la T del lecho catalítico, 0,35% Rh, 3 mm

De hecho existen otras dos posibles causas:

- Los datos experimentales presentes en la literatura muestran que el uso de esferas con soporte de catalizador en el proceso de CPO permite producir gas de síntesis con altas selectividades a todas las velocidades espaciales admisibles, hasta $1,8 \cdot 10^6 \text{ h}^{-1}$. Aun para las esferas de grandes dimensiones Hohn y Schmidt [47] demostraron que el comportamiento de un lecho de esferas se puede aproximar al de un monolito, con todos los defectos asociados a esto. Un aumento de la GHSV se traduce por lo tanto en una caída del rendimiento global. Tal efecto resulta aun más evidenciado en el tercer caso (flujo 4.5, grafico 7.5) en el cual un ulterior aumento de la temperatura corresponde a una caída de la eficiencia del sistema. Como se verá a continuación, los experimentos conducidos con esferas de 1 mm, demostraron la validez de lo que se afirma.
- El uso prolongado del mismo catalizador en muchas pruebas conduce inevitablemente con el tiempo a su envenenamiento a causa del carbón que se deposita (como ha sido demostrado en pruebas SEM documentado en [23]) o bien por la sinterización que conduce a una disminución del área superficial (como se demuestra en la tabla 6.1) de $124,27 \text{ m}^2/\text{g}$ a un valor de $30,65 \text{ m}^2/\text{g}$. Tales efectos resultan evidentes confrontando dos pruebas idénticas conducidas en periodos diferentes. (Grafico 7.5). La segunda prueba (en violeta) muestra una significativa disminución de la selectividad y conversión. Por este motivo se sometió el catalizadora un tratamiento de regeneración con oxígeno puro, el catalizador regenerado recupera casi completamente su actividad catalítica inicial, pero se desactiva nuevamente en períodos muy breves de tiempo. (reversible) A largo plazo, la pérdida de área superficial conlleva a que no se pueda restablecer a actividad catalítica.

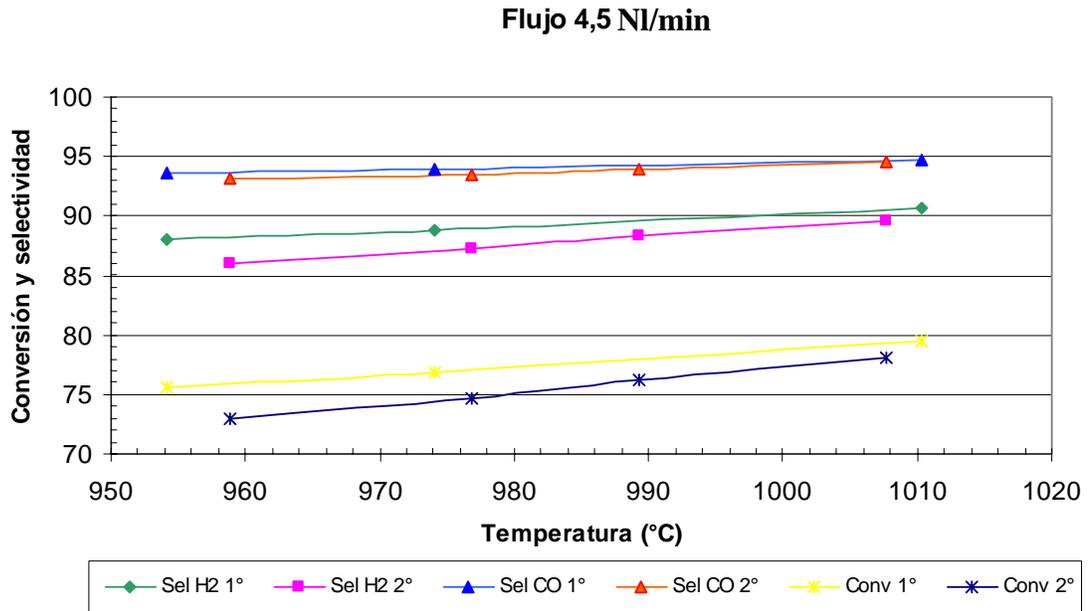


Gráfico 7.5: Conversiones y selectividades en función de la T del lecho catalítico, 0,35% Rh, 3 mm. Se evidencia la desactivación del catalizador

7.2 Comparación con catalizadores a base de Pt

Para realizar efectuar una comparación entre el catalizador de Rodio y los actualmente utilizados se efectuaron una serie de experimentos en las mismas condiciones de flujo y porcentajes molares de los reactantes, con un catalizador comercial al 16% en peso de Pt soportado también en esferas de alumina de 3 mm de diámetro.

Analizando los gráficos 7.7, 7.8, 7.9, 7.10, parecen evidentes las similitudes con el catalizador a base de rodio: el comportamiento de la selectividad y conversión es bastante parecido, pero para todas las pruebas, en cada punto el porcentaje es inferior a la respectiva realizada con el primer catalizador. Este hecho encuentra seguramente

explicación en el análisis del comportamiento catalítico del platino. Además de esta hipótesis, se deben observar las temperaturas resultantes, que son más altas que las obtenidas con el rodio y que en consecuencia denota una cantidad significativa de reacciones de oxidación total, que posteriormente se confirma en el análisis de los porcentajes molares de anhídrido carbónico en el gas de salida. (Gráfico 7.6).

En conclusión, el catalizador a base de platino es netamente inferior en rendimiento y prestaciones respecto al de rodio, además los valores registrados del análisis BET (Tabla 6.1) en el cual se puede observar cómo efectivamente el área superficial del catalizador de Pt disminuye en el tiempo mucho menos de lo que lo hace el rodio, con un valor final de $66,45 \text{ m}^2/\text{g}$

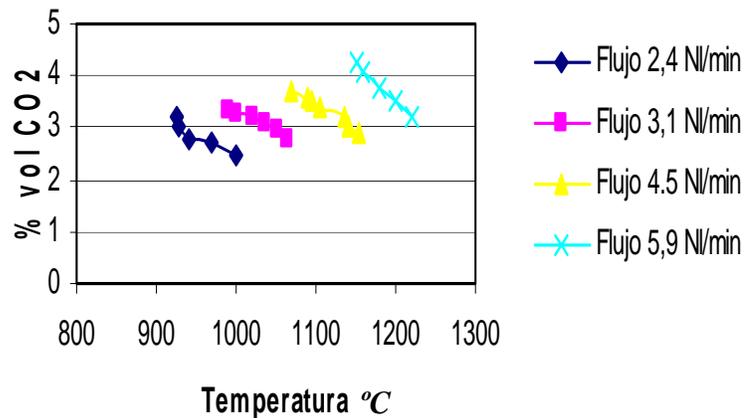


Gráfico 7.6: Comportamiento del anhídrido carbónico

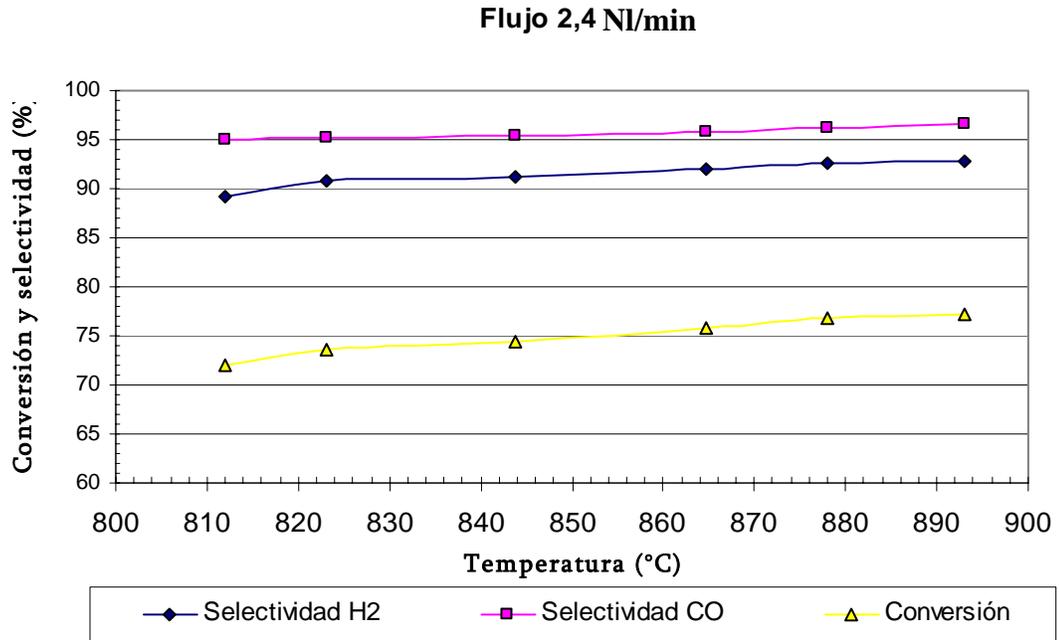


Gráfico 7.7: Conversiones y selectividades en función de la T del lecho catalítico, 0,16% Pt, 3 mm

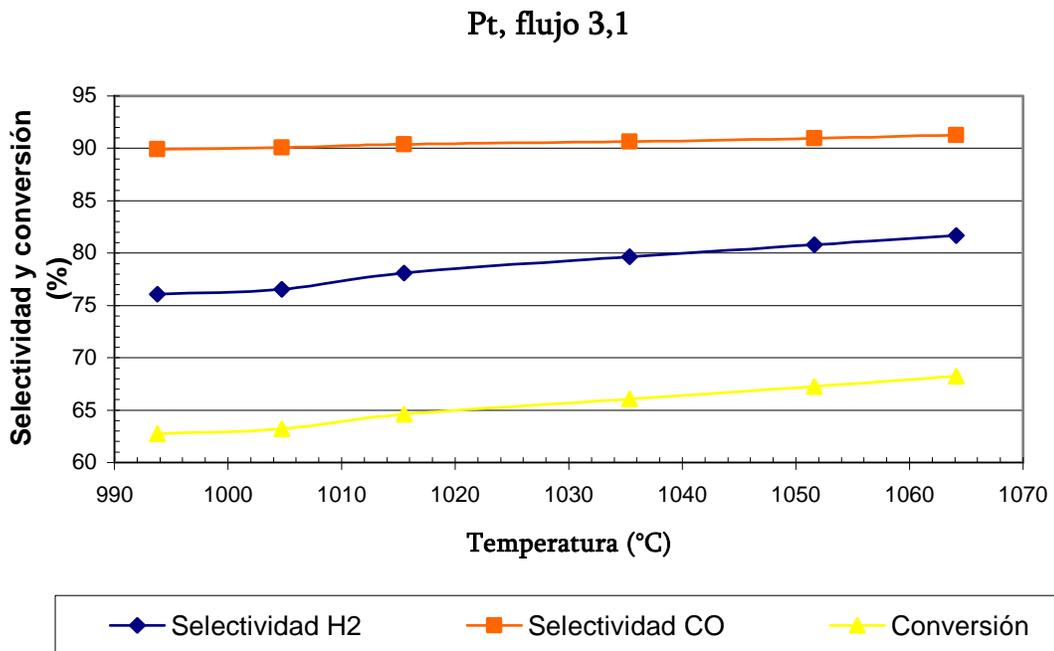


Gráfico 7.8: Conversiones y selectividades en función de T del lecho catalítico, 0,16% Pt, 3 mm

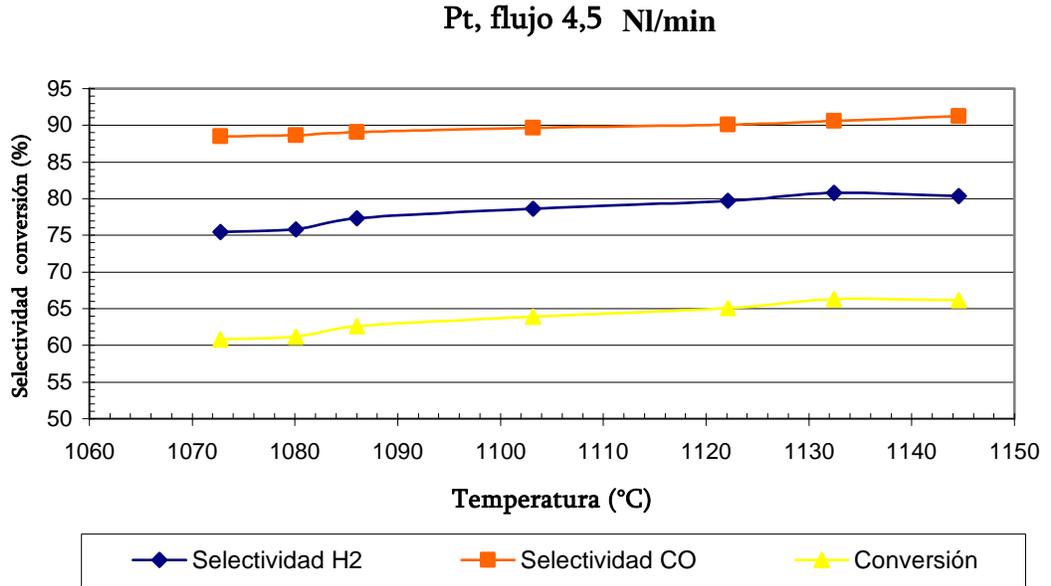


Grafico 7.9: Conversiones y selectividades en función de la T del lecho catalítico, 0,16% Pt, 3 mm

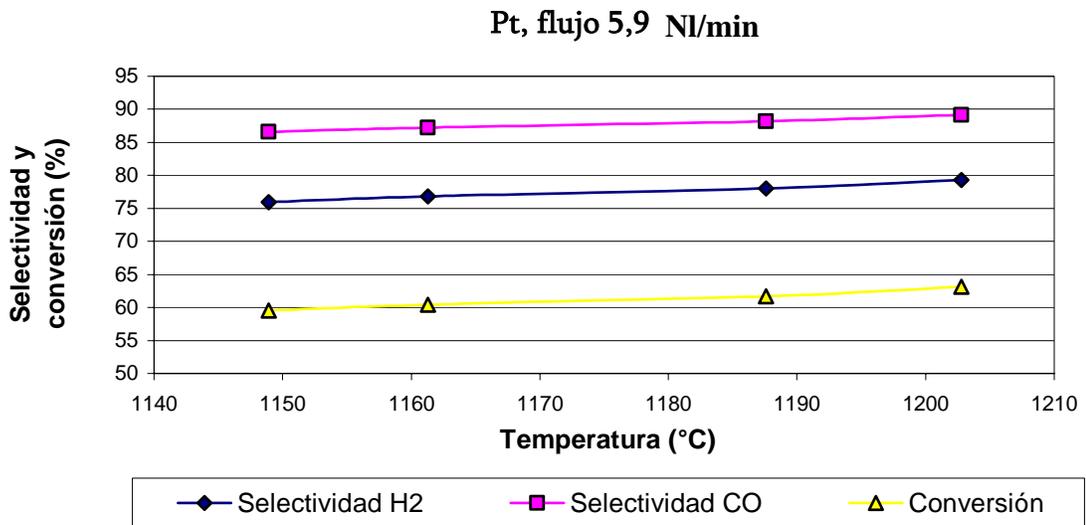


Gráfico 7.10: Conversiones y selectividades en función de la T del lecho catalítico, 0,35% Pt, 3 mm

7.3 Variación del diámetro de las esferas del soporte del catalizador

Constatados los problemas del lecho catalítico formado de esferas de dimensiones superiores a los 3 mm, sobretodo los problemas ligados a la dispersión de calor a elevadas GHSV, se decidió utilizar para la prueba siguiente, un catalizador soportado por esferas de diámetro igual a 1 mm. A causa del mayor empacamiento del lecho catalítico, queriendo trabajar a igual GHSV respecto a las pruebas precedentes (a igual flujo el volumen del lecho catalítico debe permanecer constante), se decidió trabajar con 2g (en vez de 1g) de alumina sobre la cual fue depositada la misma cantidad de rodio. De esta manera, el volumen del lecho catalítico resulta prácticamente igual al de los experimentos efectuados anteriormente y el porcentaje de rodio resulta igual a 0,175% en peso.

Los resultados obtenidos en las mismas condiciones de flujo y de relación oxígeno/carbono, son presentados en los gráficos 7.11, 7.12, 7.13. En el primero de éstos viene mostrada la diferencia entre los resultados obtenidos en las pruebas a flujo total de 3,1 NI/min con las esferas de 3 mm y con las de 1 mm.

El comentario de los datos es casi superfluo: todos los parámetros indagados resultan tener valores más altos, y además en el caso de las esferas de 1 mm el sistema alcanza con mayor velocidad y con una estabilidad mayor el estado estacionario. El motivo de tales resultados se asocia como se ha mencionado en las secciones precedentes, por la ausencia de pasos preferenciales del gas y en general por el menor coeficiente de intercambio térmico en la dirección axial, que permite aumentar la GHSV sin tener efectos indeseados como la pérdida de eficiencia del sistema, o directamente el fenómeno del blow-out.

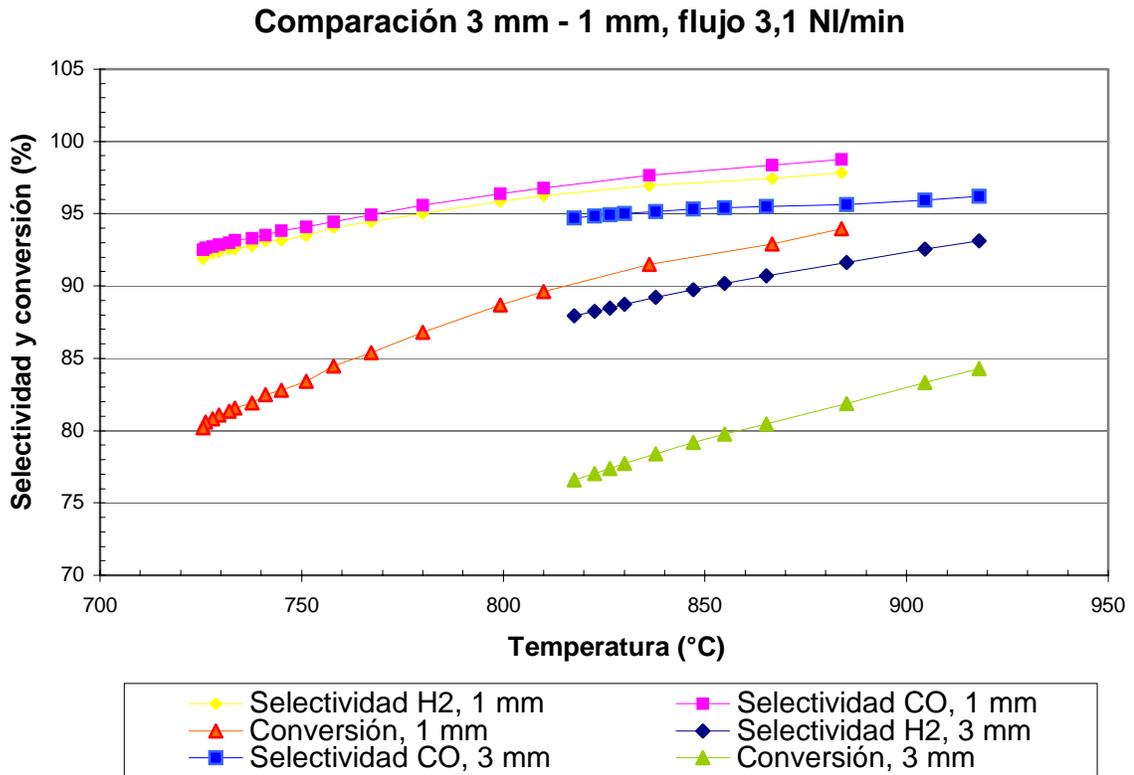


Gráfico 7.11: Comportamiento del catalizador sobre diferentes soportes (3mm – 1 mm) a las mismas condiciones de flujo

En los gráficos 7.12, 7.13 se presentan los resultados obtenidos variando el flujo de reactivo. Se debe mencionar que en el caso de las esferas de 1 mm se advierte una cierta desactivación en el tiempo, no comparable con el soporte de 3 mm; esto se ve claramente analizando conversión y selectividad de las pruebas a 3.1 y 4.5 NI/min (Gráfico 7.13) en el cual la diferencia registrada entre la selectividad y conversiones deberían ser solo consecuencia de la variación del flujo. Además en un análisis BET efectuada después de la prueba de 4.5 NI/min (Tabla 6.1) muestra claramente que tal efecto es mucho menos importante en cuanto a que solamente después de 9 horas se alcanzó el valor de área superficial que en el caso de las esferas de 3 mm fue registrado en menos de 2 horas de uso en el reactor.

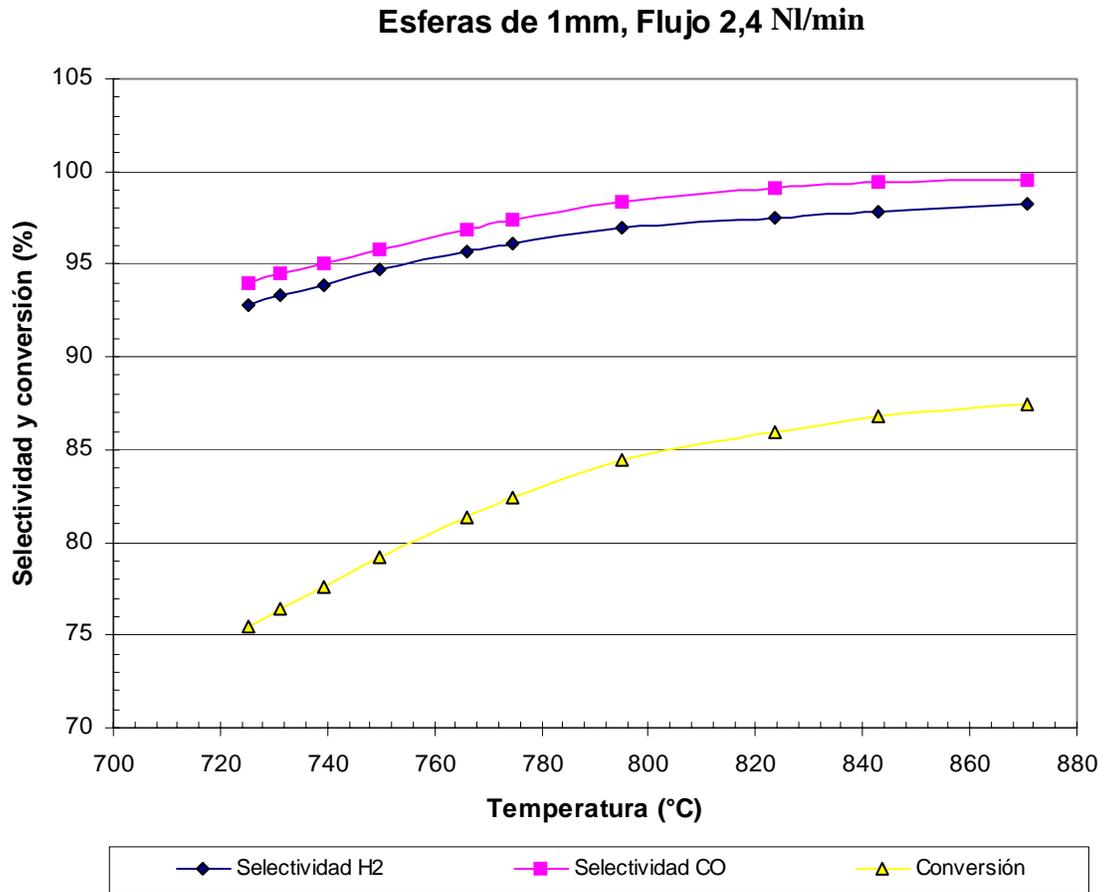


Gráfico 7.12: Conversiones y selectividades en función de la T del lecho catalítico, 0,175% Rh, 1 mm

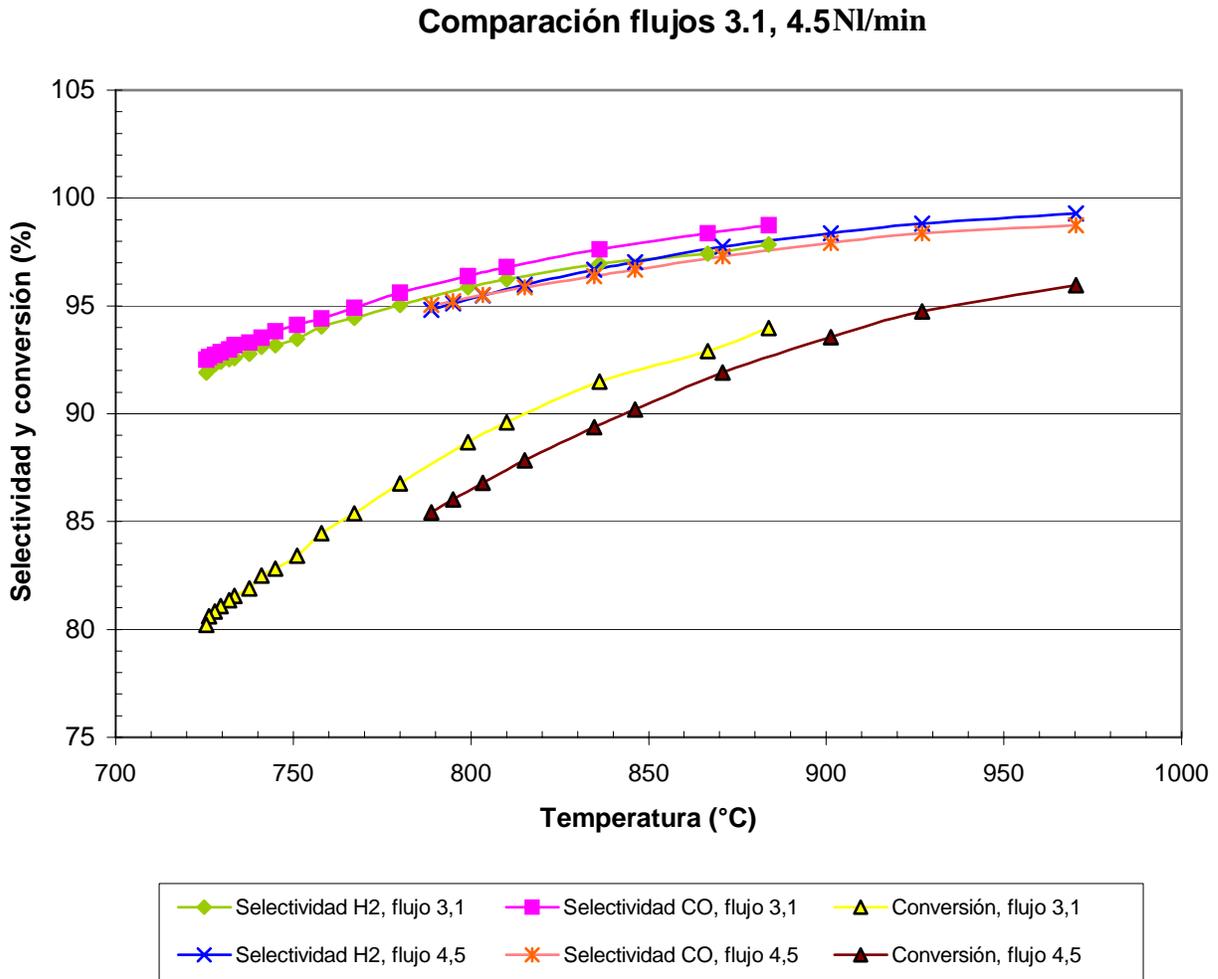


Gráfico 7.13: *Conversiones y selectividades en función de la T del lecho catalítico, 0,175% Rh, 1 mm*

En estas pruebas además se calcularon conversiones y selectividades para el caso de apertura del horno. En todos los casos se observó la autosostenibilidad del proceso, como se puede ver, por ejemplo, en la prueba con flujo 3,1 NI/min (Gráfico 7.14) es evidente el salto neto de temperatura que se verificó a la apertura del horno y el subsecuente salto, muy rápido, hacia un estado estacionario diverso. El sistema obviamente con horno abierto, no puede ser considerado adiabático y en efecto una

disipación por parte del calor generado hacia el exterior hace que la temperatura interna sea más baja y en consecuencia también la selectividad y la conversión.

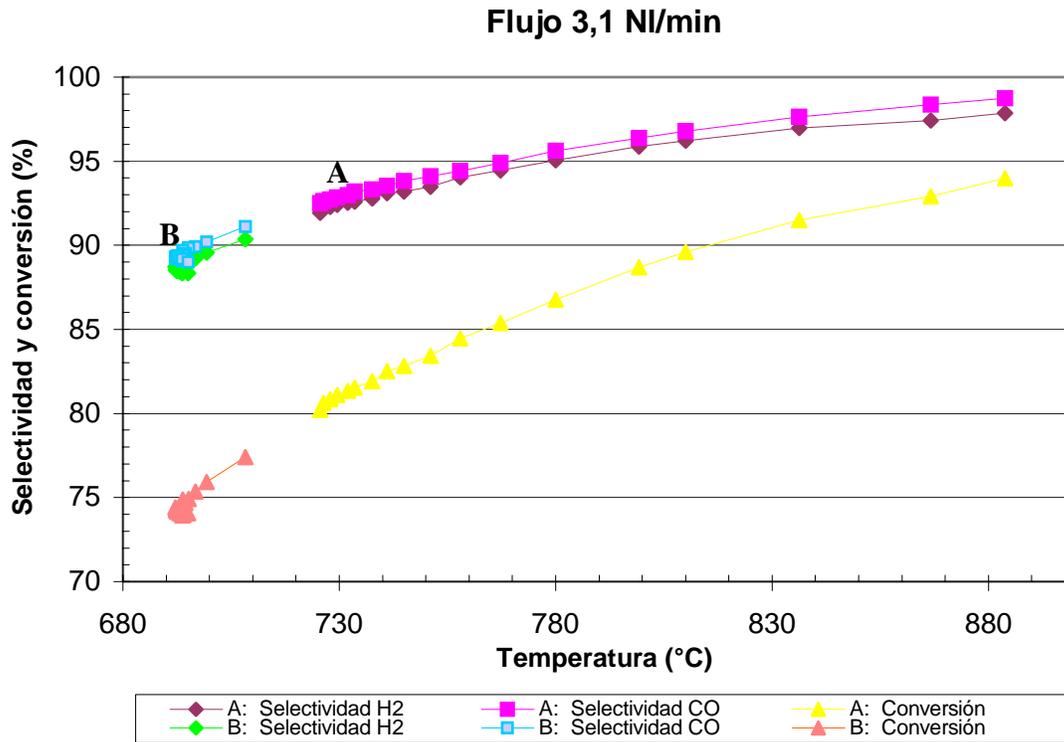


Gráfico 7.14: *Conversión y selectividad en función de la T del lecho catalítico, 0,175% Rh, 1 mm. Se muestran los dos estados estacionarios, con horno cerrado(A) y con horno abierto(B)*

7.4 Variación de la relación O₂/C

Todas las pruebas efectuadas fueron conducidas con una relación oxígeno/carbono igual a 0,5. En la prueba a 4.5 NI/min con catalizador soportado en esferas de alumina de 1 mm se pretendió aumentar progresivamente el porcentaje molar de oxígeno en la alimentación para buscar una aproximación al punto óptimo que en la bibliografía dice estar comprendido entre el 0,55 y el 0,58 %. Los datos experimentales y los

modelos descritos en la literatura y tratados en el capítulo 4 indican que al acercarse al punto óptimo se tendrá una ligera disminución de la selectividad hacia el gas pero un neto mejoramiento de la conversión del metano hasta que, superado el punto óptimo se tiene una brusca disminución del rendimiento. Aumentando de hecho ulteriormente la cantidad de oxígeno se desvían los equilibrios químicos, la relación óptima es de hecho superior al 0,50 solamente a causa de los problemas ligados a la transferencia de masa del oxígeno.

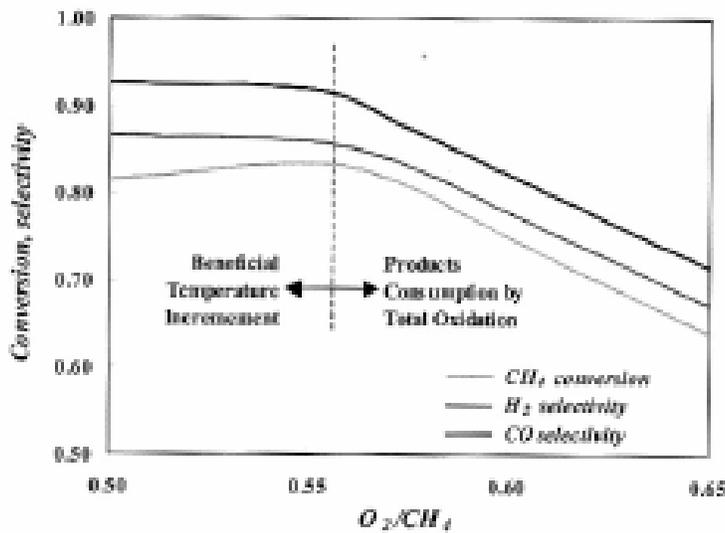


Figura 7.1:
Comportamiento de la selectividad y conversión en las proximidades del punto óptimo según la literatura

Pero aumentándolo comienzan a tener un rol determinante las reacciones de oxidación total; el oxígeno desaparece velozmente a causa de la elevada selectividad hacia el anhídrido carbónico, (y no hacia el CO) y por lo tanto cantidades siempre mayores de metano permanecen sin reaccionar, (ver Figura 7.1). La temperatura sube constantemente con el aumento de la relación, sea antes del punto óptimo (aumenta la conversión) o después (las reacciones de oxidación total son extremadamente exotérmicas) En los gráficos 7.15 e 7.16 se muestra el comportamiento de la selectividad, conversión y temperatura en la prueba efectuada. Se puede notar que el continuo aumento de conversión implica que no se ha alcanzado el punto óptimo. Debido al elevado valor de temperatura alcanzado (Figura. 7.16) se prefirió no seguir aumentando la cantidad de O_2 , ya que provocaría la explosión del reactor.

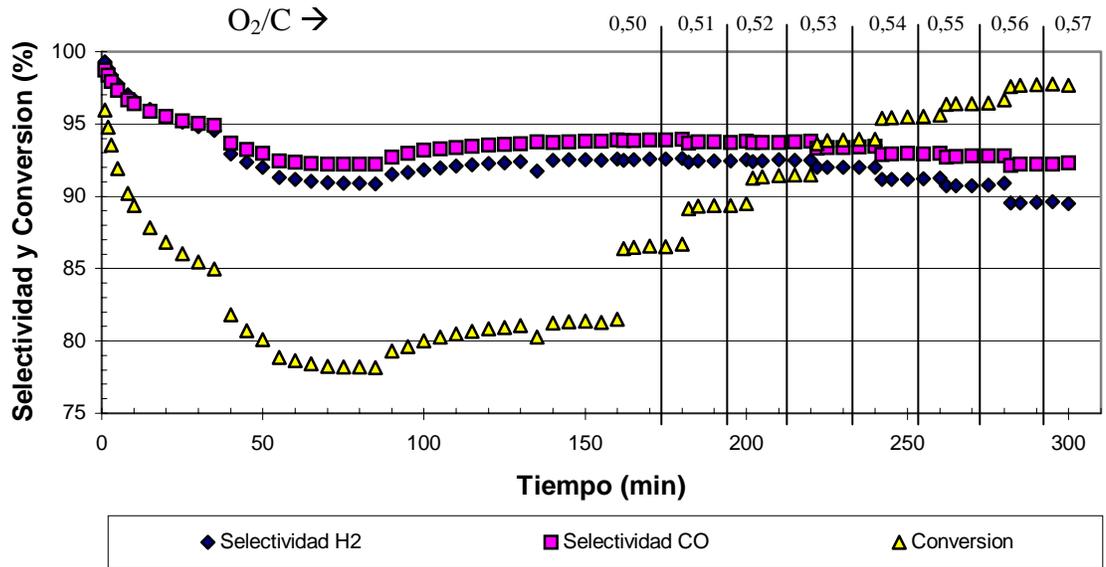


Gráfico 7.15: Comportamiento de la selectividad y la conversión del sistema variando la relación O_2/C , esferas de 1 mm, 0,175% Rh.

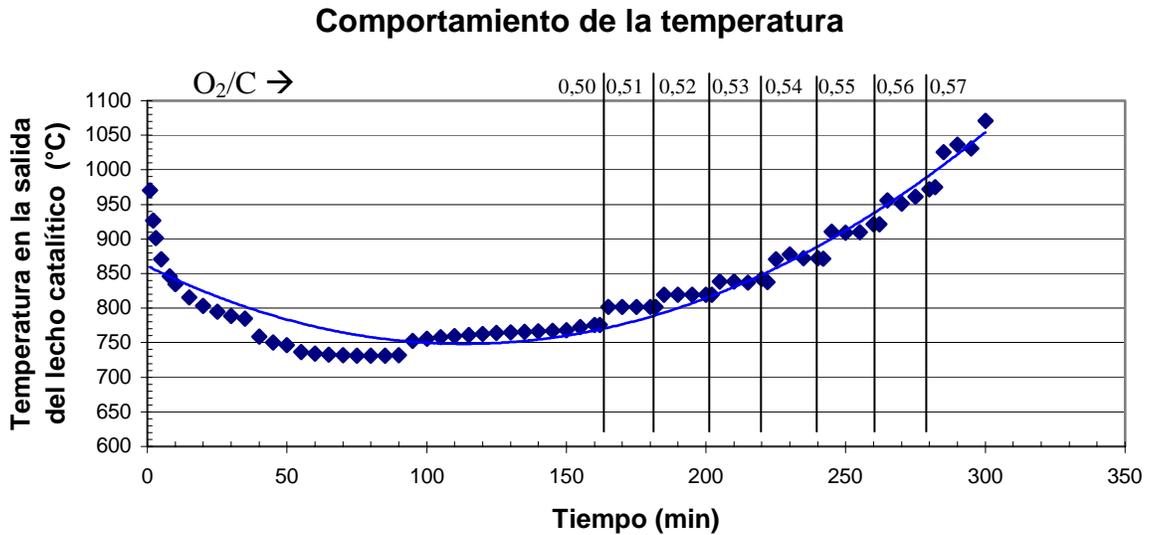


Gráfico 7.16: Comportamiento de la temperatura durante la prueba al aumentar la relación O_2/C

Por el comportamiento ligeramente descendiente de la selectividad y el comportamiento próximo al asintótico de la conversión hace pensar que el punto óptimo se coloque en las cercanías de 0,58% como se muestra en el gráfico 7.17 en los que se reportaron los valores de temperatura, conversión y selectividad en los varios estados estacionarios alcanzados en función de la relación oxígeno/carbono

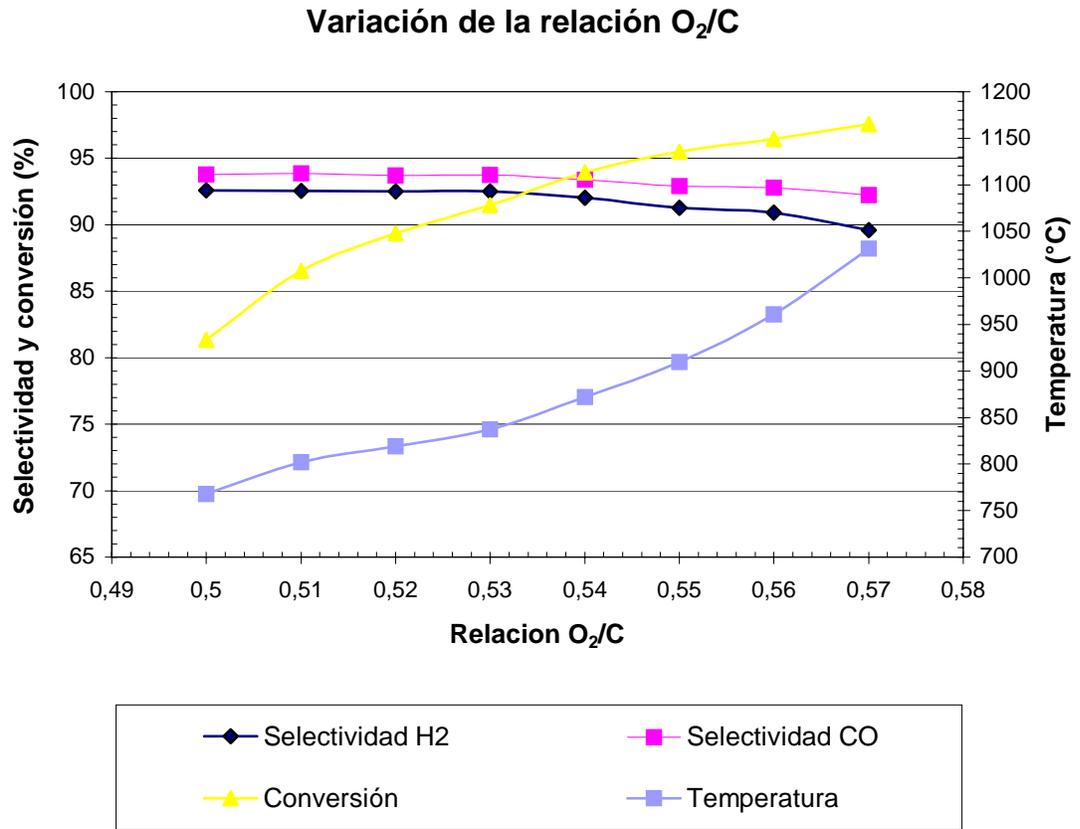


Gráfico 7.17: Comportamiento de la conversión, selectividad y temperatura en función de la variación de la relación O₂/C

CONCLUSIONES

A continuación se presentan las conclusiones del trabajo de grado realizado referente a la oxidación parcial catalítica del metano en un reactor SCT-CPO para la obtención de gas de síntesis, (H_2 y CO). Inicialmente se presenta lo concerniente a la actividad catalítica de los sistemas.

- La distribución del Rh sobre las esferas de alumina, obtenida a través del IWI (Incipient Wetness Impregnation), es de tipo Egg-shell;
- Se verificó que la disminución de la actividad catalítica y el envejecimiento del catalizador, son el resultado de un efecto combinado de la disminución del área superficial y de la deposición de coque. Después de una regeneración, se verifica la recuperación casi completa de la actividad catalítica, pero aun así la sinterización resulta ser el componente determinante de la vida del catalizador.
- El catalizador con soporte de alumina no sinterizada resulta ser mucho más activo que el de alumina sintetizada.

Las conclusiones con respecto al análisis de los resultados de las pruebas realizadas en la planta piloto, a diferentes flujos, catalizadores y diámetro de las esferas del catalizador son:

- En general, a un aumento de flujo corresponde siempre una mejora del rendimiento del proceso, esto debido al incremento de la temperatura provocado por la reacción de un número mayor de moles de reactivos alimentados. Este aumento de temperatura favorece no solo la conversión del metano, sino la selectividades hacia el monóxido de carbono e hidrógeno,

cuya formación es beneficiada termodinámicamente con las altas temperaturas;

- La comparación entre el catalizador utilizado a base de rodio, con un catalizador comercial con 0,16% en peso de platino ha confirmado que este último es inadecuado en una reacción de oxidación parcial, a causa de las características intrínsecas del metal.
- Los resultados obtenidos, bien sea concernientes a la selectividad hacia el Syngas o la conversión son sistemáticamente inferiores en todas las condiciones de flujo analizadas para el platino. Por lo tanto, la elección del rodio como catalizador se ha revelado eficaz, suministrando resultados conformes a los reportados en la literatura.
- La comparación entre esferas de catalizador de diámetros diferentes (3 mm – 1 mm) ha mostrado una notable mejora de la estabilidad y del rendimiento del proceso cuando se disminuyen las dimensiones de las esferas.
- El Punto óptimo de la relación de alimentación O_2/CH_4 resultó ser aproximadamente 0,58

RECOMENDACIONES

- Sería interesante valorar el empleo de diferentes concentraciones de rodio, otros métodos de preparación y soporte, y la posibilidad de experimentar con otros metales nobles además del platino. En particular se debe continuar con la investigación de un catalizador mas estable y resistente a la desactivación, aunque la utilización de esferas de diámetro iguales a un milímetro haya mejorado sustancialmente los resultados que hasta el momento se tenían.
- Se había ya recomendado trabajar con el reactor a presión, ya que procesos como la síntesis del metanol a la de Fisher-Tropsch requieren presiones cercanas a las 20 atm. Actualmente ya esta instalado un reactor formado de dos tubos coaxiales acoplables en Iconel, realizado con el objetivo de poder resistir mejor las altas temperaturas y presiones del proceso.
- Se recomienda disminuir el tamaño de las trozos de carburo de silicio con el fin de evitar la canalización a la entrada del lecho catalítico.
- Se recomienda la disminución del diámetro del la zona de enfriamiento, para evitar caídas bruscas de temperatura a la salida del rector evitando la condensación del vapor que pueda caer sobre el lecho catalítico.
- Podría ser interesante en un futuro estudiar la posibilidad de introducir al reactor una corriente de vapor de agua junto a los reactivos, para así agilizar la reacción de steam reforming y por lo tanto el aumento de la conversión del metano y el rendimiento de hidrógeno.

BIBLIOGRAFÍA

- [1] Consumo Energético Mundial del sitio:
<http://www.expansion.com/especiales/petroleo/quien.html>
- [2] BORGUI G.P; D'Antona P; "Fonti fossili: Il tesoro sepolto" in *TPoint, Notiziario di Enitecnologie, Anno VI, n. 2*, pp. 20-23, 2004.
- [3] Tipos de Energía, Agencia Valenciana de Electricidad, del sitio:
<http://www.aven.es/energia>
- [4] ZAPPACOSTA C., "Modello dinamico di un sistema steam reformer - celle a combustibile", *Tesi di Laurea*, Pisa, Università di Pisa, 2004.
- [5] Efecto Invernadero del sitio: <http://www.geocities.com/edu112ve/efectoi.html>
- [6] Programa Energía, Infraestructura y Servicios Básicos ITDG del sitio:
<http://www.itdg.org>
- [7] AA.VV., "L'idrogeno energia del futuro", in *Sviluppo Sostenibile*, v. 23, Roma, ENEA-Unità RES RELPROM, 2003.
- [8] MOGENSEN M; Steen Jensen E. "Technologies for producing hydrogen", Copenhagen, 2004.
- [9] <http://www.lenntech.com/espanol/tabla-peiodica/H.htm>
- [10] <http://www.cleanairnet.org>
- [11] AA.VV., "L'idrogeno: Rischi e non", www.micro-vett.it
- [12] AA.VV., "Produzione di energia da rinnovabili: Idrogeno", *Scheda monografica di sintesi*, a cura di energia LAB, il laboratorio per la gestione dell'energia, www.energialab.it
- [13] Syngas del sitio: <http://catalysis.eng.buffalo.edu/Research/wgs.htm>
- [14] SANGIOVANNI C., "Fonti energetiche rinnovabili, generazione distribuita e celle ad idrógeno: Stato dell'arte e prospettive di sviluppo", *Tesi di Laurea*, Napoli, Università degli studi di Napoli, 2004.
- [15] ROMER A., Romer S., "L'idrogeno", opuscolo informativo del presidente ESI, 2004

- [16] PIGNERI A. “La produzione di Idrogeno”, *Bollettino della comunità scientifica in Australasia*, 2005.
- [17] ROSSINI S., “Produrre Idrogeno: Oggi e domani” in *TPoint, Notiziario di Enitecnologie*, Anno VI, n. 1, pp. 11-14, 2004.
- [18] EH Stitt, PEJ Abbott, BJ Cromarty & BJ Crewdson (Synetix), “Emerging Trends in Hydrogen and Syngas”, presentato a CatCon 2000: 12-13 June, 2000, Houston, pp. 2-20.
- [19] BHARADWAJ S.S., Schmidt L.D., “Catalytic partial oxidation of natural gas to syngas”, in *Fuel Processing Technology* n. 42, pp. 109-127, 1995.
- [20] RUDGE E. Ribbs B. “Synthetic gas Production Technology by catalytic Partial Oxidation of Natural Gas”, in *Survey n.7 of Petroleum Energy Center*, 1999.
- [21] McKETTA J. “*Encyclopedia of Chemical Processing and Design*, v. Methanol” 3 ed., New York, Marcel Dekker Inc., 1988.
- [22] FRENI S. Calogero, G. Cavallaro, S. “Hydrogen production from methane through catalytic partial oxidation reactions”. *Journal of power sources*. 87, 28-38, 2000.
- [23] SALDIVA F. Andrés. F. “Produzione di syngas per Ossidazione catalitica parziale diretta del metano in reattori a basso tempo di contatto SCT-CPO”, *Tesi di Laurea*, Torino, Politecnico di Torino, 2004
- [24] <http://www.venezuelatuya.com/guayana/guri.htm>
- [25] BIZZI M; Basini L; Saracco G; Specchia V. “Short Contact Time Catalytic partial Oxidation of methane: analysis of transport phenomena effects”, in *Chemical Engineering Journal*, n.90, pp. 97-106, 2002
- [26] PRETTRE M; Eichner C. H; Perrin M. “*Trans. Faraday Soc*” n.43, p. 335,1946
- [27] HYUN-SEOG Roh et al., “Partial Oxidation of Methane over Ni/SiO₂” in *Bull. Korean Chem. Soc*, v. 23, n.5, pp.669-673, 2002
- [28] LARSEN H. et al, “Hydrogen system energy technologies in global and European perspective”, Mogensen M., Steen Jensen E; “Chapter 1: Technologies

- for producing hydrogen” in *Risø Energy Report n. 3*, Risø national laboratory, Copenhagen, 2004;
- [30] THOMAS, J., Thomas, N.J. *Introduction to the Principles of Heterogeneous Catalysis*. Academic Press, Londres, 1967.]
- [31] SINFELT J.H., “Catalysis: An Old but Continuing Theme in Chemistry”, in *Proceedings of the American Philosophical Society*, v. 143, n. 3, pp.388-399, 1999
- [32]HOFSTAD H.K. “Partial Oxidation of Methane to synthesis gas over Rhodium catalysts”, in *Catalysis Today*, n. 40, pp. 157-170, 1998
- [33] BALACHANDRAN J. Ceramic membrane reactor for converting methane to syngas. *Catalysis Today*, 265-272, 1997.
- [34] SCHIMIDT L.D. “Partial oxidation of methane to singas at high space velocities over Rh-coated spheres” *Applied Catalysis*, 211, 55-68. 2001
- [35] http://www.geocities.com/pato_donald_2000/fuel_cell/
- [36] <http://www.comune.torino.it/gtt/gruppo/veicoli/idrogeno2.shtml>
- [37] http://ciencia.nasa.gov/headlines/y2003/18mar_fuelcell.htm
- [38] Fuel cells, Energy Efficiency and Renewable Energy. U.S energy department. 2005
- [39] Hydrogen a path for the future. Ministère des Ressources Naturelles, Québec
- [40] European Hydrogen Association
- [41] <http://www.tecnociencia.es/especiales/hidrogeno/hidrogeno.htm>
- [42] <http://archivo.greenpeace.org/Clima/situacion-kioto.htm>
- [43] SANTOS A. “Partial oxidation of methane to carbon monoxide and hidrogen in a fluidized bed reactor” *Catalysis Today*, 481-488. 1994
- [44] HEITNES K. “Monolithic reactors for experimental studies of the catalytic partial oxidation of methane to syntesis gas” *Reaction, kinetics and catalysis letters*, 357-362. 1998.
- [45] HANSEN W.R., “*Suggestions to Authors of the Reports of the U.S. Geological Survey*” Seventh Edition, U.S. Government Printing Office, 1991: “Mineral Reserves, Resources, Resource Potential, and Certainty”, pp. 95-97.

[46] BIZZI M., Schwiedernoch R., Deutschmann O., Saracco G., “Modeling the partial Oxidation of Methane in a Fixed Bed with Detailed Chemistry”, *Progetto di ricerca di*: Dipartimento di scienza dei materiali ed ingegneria Chimica del Politecnico di Torino, Institute for Chemical technology, Università di Karlsruhe, 2003

[47] HOHN K.L., Schmidt L.D., “Partial oxidation of methane to syngas at high space velocities over Rh-coated spheres”, in *Applied Catalysis A*, n.211, pp.53-608, 2001

[48]http://omega.ilce.edu.mx:3000/sites/ciencia/volumen2/ciencia3/059/htm/sec_9.htm

[49] SUAREZ, Pilar. “Produzione di idrogeno mediante ossidazione parziale catalitica del metano in reattori short contact time” *Tesi di Laurea*, Torino, Politecnico di Torino, 2004

APENDICE

1.1 Cálculo de la conversión de metano en un tiempo t de la SCT CPO

A partir de los datos de concentración de las especies reactantes, se calculan las conversiones del metano (XCH_4) de la siguiente manera:

$$\% XCH_4 = \frac{\eta_{CH_4 in} - \eta_{CH_4 out}}{\eta_{CH_4 in}} \cdot 100$$

Donde:

$\eta_{CH_4 in}$ = Flujo molar de metano que ingresa al sistema en el tiempo t

$\eta_{CH_4 out}$ = Flujo molar de metano a la salida del sistema en el tiempo t

Para esto es necesario el valor de la carga molar saliente del reactor y su contenido de H_2O . Con estos dos valores, conociendo la composición de la muestra saliente, que se suministra al analizador, se puede calcular el valor de la carga molar de cualquier de los reactantes.

$$\% XCH_4 = \frac{0.0714 \frac{mol}{min} - 0.018 \frac{mol}{min}}{0.0714 \frac{mol}{min}} \cdot 100 = 73,68\%$$

1.2 Cálculo de la selectividad del H_2 y el CO en un tiempo t de la SCT CPO.

Para la reacción de oxidación parcial catalítica el término selectividad viene determinado como la relación que existe entre los moles de salida del compuesto entre los moles que en teoría se deberían haber formado según la ecuación

estequiométrica que se supone que gobierna la reacción, en este sentido la selectividad del hidrógeno quedaría determinada como:

$$\% \sigma_{H_4} = \frac{\eta_{H_2out}}{2 \cdot \eta_{CH_4cons}} \cdot 100$$

Donde:

η_{H_2out} = Moles de hidrógeno a la salida del sistema

η_{CH_4cons} = Moles de metano que reaccionaron

$$\% \sigma_{H_4} = \frac{0.1443mol}{2 \cdot (0.0789)mol} \cdot 100 = 91.4\%$$

De manera análoga, la selectividad del monóxido de carbono viene dado por:

$$\% \sigma_{CO} = \frac{\eta_{COout}}{\eta_{CH_4cons}} \cdot 100$$

$$\% \sigma_{CO} = \frac{0.0734}{0.0789} \cdot 100 = 93.0\%$$

El factor 100 encuentra explicación obvia en la transformación a valor porcentual del término selectividad.