

Estudio comparativo entre el Reformado Seco de Metano y la Oxidación Parcial de Metano

Matías Lazzaro, Mariana Saber, Florencia Belén Sosa, María Elena Iriarte.

Universidad Nacional de San Luis, Facultad de Ingeniería y Ciencias Agrónomas, Villa Mercedes, San Luis, Argentina.

meiriarte23@gmail.com

Palabras Claves: Reformado Seco de Metano, Oxidación Parcial de Metano, gas de síntesis, hidrógeno.

Resumen

El cambio climático, los gases de efecto invernadero y los recursos no renovables agotándose son temas que han tocado la agenda mundial en reiteradas ocasiones. El metano y el dióxido de carbono son dos de los más abundantes gases de efecto invernadero, darle un valor agregado al convertirlos en hidrógeno y monóxido de carbono, mediante el Reformado Seco de Metano suena particularmente atractivo. Otra reacción que se está evaluando es la Oxidación Parcial de Metano; si bien esta carece del interés particular del consumo de CO₂, ha demostrado mayores valores de conversión de metano y una mayor estabilidad. El objetivo de este trabajo es comparar ambos procesos en un reactor a 650°C con un catalizador de níquel soportado en alúmina, preparado mediante el método de urea.

La reacción de Oxidación Parcial resultó muy superior en cuanto a conversión y relación de hidrógeno. El catalizador se mostró muy estable en el tiempo estudiado de ambos procesos.

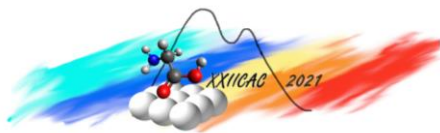
Para completar el análisis faltaría evaluar las reacciones a distintas temperaturas y finalmente considerar la posibilidad de armar un sistema mixto, en que el reactor trabaje con DRM y POM en simultáneo, aprovechándose así las ventajas de ambos procesos.

Abstract

Climate change, greenhouse gases and non-renewable resources running out are issues that have repeatedly touched the world's agenda. Methane and carbon dioxide are two of the most abundant greenhouse gases, giving them added value by converting them into hydrogen and carbon monoxide through Dry Reforming of Methane (DRM) sounds particularly appealing. Another reaction that is being evaluated is the Partial Oxidation of Methane (POM); Although this lacks the particular interest of CO₂ consumption, it has shown higher methane conversion values and greater stability. The objective of this work is to compare both processes in a reactor at 650°C with a nickel catalyst supported on alumina, prepared by the urea method.

The Partial Oxidation reaction was much superior in terms of conversion and hydrogen ratio. The catalyst was very stable in the studied time of both processes.

To complete the analysis, it would be necessary to evaluate the reactions at different temperatures and finally consider the possibility of setting up a mixed system, in which the reactor works with DRM and POM simultaneously, thus taking advantage of the advantages of both processes.



Introducción

En las últimas décadas, el consumo desmesurado de los recursos naturales dejó de pasar desapercibido para convertirse en uno de los principales problemas que impactan contra la humanidad. El cambio climático, los gases de efecto invernadero y los recursos no renovables agotándose son temas que han tocado la agenda mundial en reiteradas ocasiones, incluso entre los 17 Objetivos para el Desarrollo Sostenible del año 2015. Es por esto que cada vez toma más relevancia investigaciones orientadas a fuentes de energía renovable [1]. El metano y el dióxido de carbono son dos de los más abundantes gases de efecto invernadero, por otro lado son los principales productos de la biodigestión anaeróbica de la materia orgánica (biogás). Si bien el biogás es una interesante fuente de energía renovable, no hay que descartar ni desaprovechar la oportunidad de darle un valor agregado extra al convertirlo en hidrógeno y monóxido de carbono, mezcla conocida como gas de síntesis, mediante la reacción del Reformado Seco de Metano (DRM) [2, 3].

Otra opción que se está evaluando para la producción de gas de síntesis es la reacción de Oxidación Parcial de Metano (POM); si bien esta carece del interés particular del consumo de CO_2 como reactivo, en muchos estudios ha demostrado mayores valores de conversión de metano y una mayor estabilidad dado que la deposición de carbón es menor [4-7]. Otra ventaja que posee este proceso es que permitiría el uso de aire como reactivo y además es una reacción exotérmica; ambos aspectos son de gran atractivo económico al momento de considerar la puesta en marcha de una industria, sin embargo no serán objetivo de estudio en este trabajo.

El objetivo de este trabajo es comparar las reacciones de DRM y POM usando un catalizador de níquel soportado en alúmina, el mismo fue preparado mediante el método de Deposición-Precipitación mediante urea. Se determinó el área superficial del catalizador con el análisis de isotermas de sorción con la ecuación de BET. La estructura cristalina de la muestra se estudió mediante DRX y el análisis de la actividad catalítica fue llevado a cabo en un reactor de lecho fijo a 650°C .

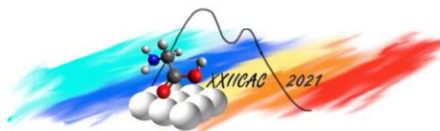
Experimental

Preparación de Catalizadores

Ambas reacciones fueron estudiadas usando un catalizador que contiene como metal níquel, debido a sus buenos resultados y bajo costo [8, 9]. El catalizador fue preparado mediante el método de deposición-precipitación con urea. La carga del metal activo fue aportada partiendo de una solución de nitrato de níquel hexa-hidratado; el agente precipitante (urea) se preparó en una segunda solución y finalmente el soporte (alúmina) en una tercera. Las tres se mezclaron a temperatura ambiente en relación adecuada para obtener un catalizador con 15% en peso de níquel. Posteriormente se sometió la suspensión a agitación constante de 50rpm mientras se incrementó la temperatura hasta 80°C , condición a la cual la urea hidroliza. A medida que se descompone la urea, el pH se incrementa, generándose hidróxido del metal activo; cuando la concentración del mismo superó el límite de la solubilidad las partículas comenzaron a nuclear y crecer hasta precipitar en la superficie del soporte. Este proceso se llevó a cabo mediante un rotavapor, equipo que permite evaporar sustancias desde un balón sumergido en un baño termostático a presiones reducidas, recogiendo el condensado en un balón secundario a 460mmHg proporcionado por una bomba de vacío. Luego se separó el precipitado del balón y se preservó en crisol en estufa durante toda la noche a 90°C . Posteriormente se llevó a una mufla donde se secó por 12h a 400°C y se calcinó por 6h a 650°C hasta obtener el catalizador denominado MUF [10-12].

Caracterización de Catalizadores

El catalizador preparado se sometió a la técnica de adsorción-desorción de N_2 para la determinación de su área superficial, implementando la ecuación BET a los datos de las isotermas de adsorción obtenidas, utilizando un equipo marca Micromeritics, modelo Gemini 2380.



Los patrones de Difracción de Rayos X (DRX), para el estudio de las fases cristalinas del catalizador, fueron obtenidos mediante un difractómetro de rayos X marca Rigaku, Modelo Ultima IV, potencia 30kV 20mA, empleando radiación filtrada, filtro de Ni provista por lámpara Cu ($\lambda = 1.541841 \text{ \AA}$). Los patrones se registraron para un rango de 2θ de $0-70^\circ$.

El análisis de la actividad catalítica se realizó en un reactor de lecho fijo, dentro del cual se encuentra el catalizador diluido en γ -alúmina. Los productos obtenidos son evaluados mediante un cromatógrafo BuckScientific 910. Ambas reacciones se estudiaron a 650°C y a la misma velocidad espacial ($0,5\text{g}\cdot\text{h}\cdot\text{mol}^{-1}$). La relación de alimentación para el DRM fue de 1:1, mientras que para POM la alimentación era de 70% Argón (inerte para diluir los reactivos), 20% metano y el restante de oxígeno.

Resultados y discusión

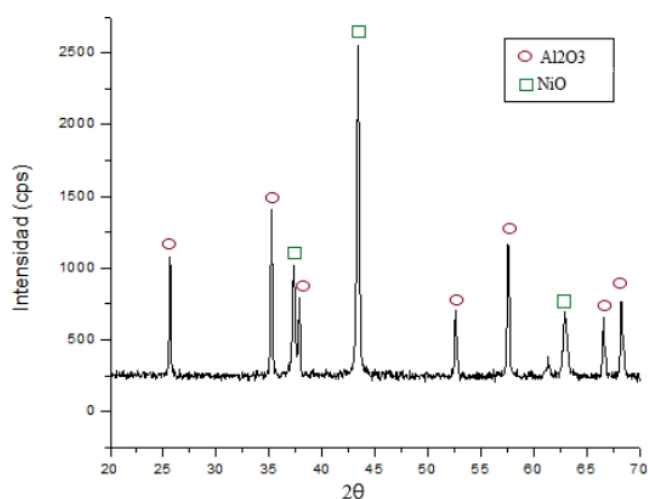
Los valores obtenidos de la determinación del área superficial del catalizador mediante el método BET se encuentran en la Tabla 1.

Tabla 1: Caracterización por adsorción-desorción de N_2

Catalizador	Área superficial (BET) [$\text{m}^2 \text{g}^{-1}$]	Volumen de poro adsorción/desorción (BJH) [$\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$]	Tamaño de poro adsorción/desorción (BJH) [\AA]
MUF	6,2622 +/- 0,1148	0,023753 / 0,024211	144,284 / 147,663

Por observación de las isotermas obtenidas, puede establecerse que el catalizador preparado para el desarrollo de este trabajo corresponde aproximadamente a una isoterma Tipo IV, característica de sólidos mesoporosos. El primer parámetro es muy deseado ya que favorece la actividad catalítica al mostrar mayor cantidad de sitios disponibles para llevar a cabo la reacción, mientras que un tamaño pequeño de poros dificulta la difusión de los gases dentro del catalizador [13-16].

La determinación de la estructura cristalina del catalizador se analizó mediante difracción de rayos X, en la Figura 1 se muestra el difractograma obtenido. En él puede apreciarse picos correspondientes a



alúmina y óxido de níquel [17, 18], no se encontró ningún compuesto que incluyera tanto el níquel como el aluminio (como por ejemplo aluminato de níquel). Esto indicaría que la dispersión de la fase activa a lo largo del soporte no ha sido perfecta, parámetro que seguramente afecte su actividad catalítica.

La actividad catalítica mostró resultados muy superiores en POM, superando al reformado tanto en conversión porcentual de metano en función del tiempo y en la relación molar hidrógeno/monóxido (tal como se observa en las Figuras 2 y 3).

Figura 1: Difractograma del catalizador

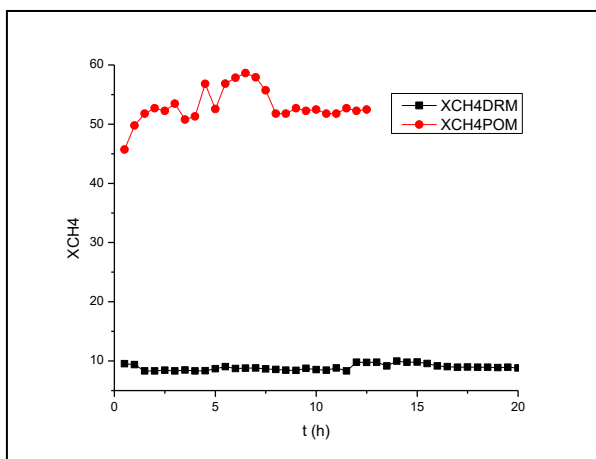


Figura 2: Conversión porcentual de metano en función del tiempo de reacción.

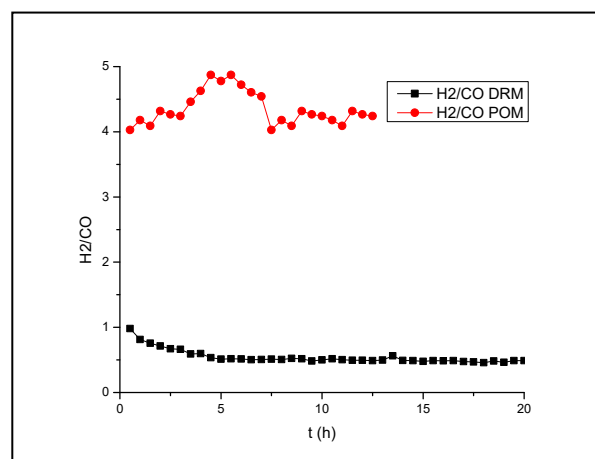


Figura 3: Relación molar hidrógeno/monóxido

Estas diferencias en los valores de actividad catalítica corresponden a datos encontrados en la bibliografía [4], [5]. Cabe destacar que a pesar a sus bajos valores de conversión, el catalizador se mostró estable durante el tiempo de estudio de la reacción del DRM.

Conclusiones

Se compararon dos de las principales reacciones utilizadas para la formación de gas de síntesis, el Reformado Seco de Metano y la Oxidación Parcial de Metano. Para ello se estudiaron con un mismo catalizador a iguales condiciones de operación. Como era esperado, POM resultó muy superior en cuanto a los valores de conversión y relación de hidrógeno. El catalizador preparado por el método de la urea se mostró muy estable en el tiempo estudiado de ambos procesos.

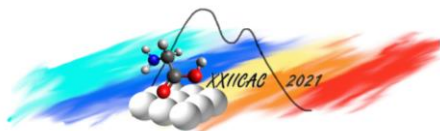
A partir de la información obtenida, se plantea estudiar las reacciones a distintas temperaturas y finalmente considerar la posibilidad de armar un sistema mixto, en que el reactor trabaje con DRM y POM en simultáneo, aprovechándose así las ventajas de ambos procesos.

Agradecimientos

Se agradece a INTEQUI-CONICET, INFAP-CONICET, Facultad de Ingeniería y Ciencias Agropecuarias-UNSL.

Referencias

- [1] S. Corthals, J.V. Nederkassel, H. D. Winne; Design of active and stable $\text{NiCeO}_2\text{ZrO}_2\text{MgAl}_2\text{O}_4$ dry reforming catalysts. *Appl. Catal. B: Environ.* 105 (2011) 263–275
- [2] J. Ma, N. Sun, X. Zhang, N. Zhao, F. Xiao, W. Wei, Y. Sun; A short review of catalysis for CO_2 conversion. *Catal. Today*, 148 (2009), pp. 221-231.
- [3] J.H. Edwards, A.M. Maitra; The chemistry of methane reforming with carbon dioxide and its current and potential applications. *Fuel Process. Technol.*, 42 (1995), pp. 269-289.
- [4] Y. Cui, Q. Liu, Z. Yao, B. Dou, Y. Shi, Y. Sun; A comparative study of molybdenum phosphide catalyst for partial oxidation and dry reforming of methane. *Int. Journey of Hydrogen Energy*, 44 (2019), pp. 11441-11447.



-
- [5] Q. Wei, X. Gao, G. Lui, R. Yang, H. Zhang, G. Yang, Y. Yoneyama, N. Tsubaki; Facile one-step synthesis of mesoporous Ni-Mg-Al catalyst for syngas production using coupled methane reforming process. *Fuel*, 221 (2018), pp 1-10.
- [6] Y. Asencios, K. Elias, E. Assaf; Oxidative-reforming of model biogas over NiO/Al₂O₃ catalysts: The influence of the variation of support synthesis conditions. *Applied Surface Science*, 317 (2014), pp 350–359.
- [7] N. Wang, X. Yu, K. Shen, W. Chu, W. Qian; Synthesis, characterization and catalytic performance of MgO-coated Ni/SBA-15 catalysts for methane dry reforming to syngas and hydrogen. *International Journal of Hydrogen Energy*, 38 (2013), pp 9718-9731.
- [8] S. Aghamohammadi, M. Haghghi, M. Maleki, N. Rahemi; Sequential impregnation vs. sol-gel synthesized Ni/Al₂O₃-CeO₂ nanocatalyst for dry reforming of methane: Effect of synthesis method and support promotion. *Molecular Catalysis*, 431 (2017), pp 39-49.
- [9] M. Makri, M. Vasiliades, K. Petalidou, A. Efstathiou; Effect of support composition on the origin and reactivity of carbon formed during dry reforming of methane over 5 wt% Ni/Ce_{1-x}MxO₂₋₁ (M = Zr⁴⁺, Pt³⁺) catalysts. *Catalysis Today*, 259 (2015), pp 150–164.
- [10] A. Rodríguez-Gregorich, L. Ramos-Sánchez; Catálisis heterogénea: preparación de catalizadores sólidos (Parte I). *Tecnología Química*, 31(2001), pp226 – 232.
- [11] J. Hernández Fernández; Desarrollo de materiales nanoestructurados “dióxido de titanio dopado con oro (Au/TiO₂)”, para la descomposición de monóxido de nitrógeno y metil terbutileter, en sistemas fotocatalíticos. Centro de Investigación en Materiales Avanzados (2012). México.
- [12] H. Qin, X. Tan, W. Huang, J. Jiang, H. Jiang; Review paper: Application of urea precipitation method in preparation of advanced ceramic powders. *Ceramics International*, 41 (2015), pp 11598-11604.
- [13] H. Liu; Quest for pore size effect on the catalytic property of defect-engineered MOF-808-SO₄ in the addition reaction of isobutylene with ethylene glycol. *Journal of Solid State Chemistry*, 269 (2019), pp 9-15.
- [14] B. Bai; Effect of pore size in mesoporous MnO₂ prepared by KIT-6 aged at different temperatures on ethanol catalytic oxidation. *Chinese Journal of Catalysis*, 39 (2018), pp 630-638.
- [15] B. Li; Design of active and stable bimodal nickel catalysts for methane reforming with CO₂. *Fuel Processing Technology*, 176 (2018), pp 153-166.
- [16] V. Sorrivias de Lozano; Principios y práctica de la microscopía electrónica. E-Book, 1^o Edición (2014).
- [17] S. Aghamohammadi, M. Haghghi, M. Maleki, N. Rahemi; Sequential impregnation vs. sol-gel synthesized Ni/Al₂O₃-CeO₂ nanocatalyst for dry reforming of methane: Effect of synthesis method and support promotion. *Molecular Catalysis*, 431 (2017), pp 39-48.
- [18] K. Tao, L. Shi, Q. Ma, D. Wang, C. Zeng, C. Kong, L. Chen, S. Zhou, Y. Hu, N. Tsubaki, M. Wu; Methane reforming with carbon dioxide over mesoporous nickel–alumina composite catalyst. *Chemical Engineering Journal*, 221 (2013), pp 25-31.