



**Universidad
Zaragoza**

Trabajo Fin de Grado

“Cinética de metanación de CO_2 en micromonolitos de Fecralloy® con catalizadores de Ni-Ce soportados en carbón derivado de biomasa”

“Kinetics of CO_2 methanation in Fecralloy® micromonoliths with Ni-Ce catalysts supported on biomass-derived carbon”

Autora

Guadalupe Rocío Zas Terciana

Directores

Antonio Monzón Bescós

Eva M^a Romeo Salazar

Titulación del autor

Grado en Ingeniería Química

ESCUELA DE INGENIERÍA Y ARQUITECTURA

2023

ÍNDICE GENERAL.

9- Anexos	1
A- Cálculo de la composición de salida.....	1
B- Colocación del micromonolito y puesta en marcha	2
C- Procedimiento experimental	4
D- Balances de materia al reactor.	4
E- Estudios previos.	5
F- Otro mecanismo que se testeado.	8
G- Resultados a diferentes temperaturas.....	10

ÍNDICE DE FIGURAS E IMÁGENES.

Imagen 2- Fotografía de la planta utilizada.....	3
Imagen 3 - Colocación del micromonolito en el reactor.	3
Figura 10- Imagen SEM del catalizador utilizado.	5
Figura 11- XRD del catalizador en polvo.	6
Figura 12- TEM y el histograma de tamaño de partícula.....	7
Figura 13- Influencia de la $w_{cat}/F_{CO_2,0}$ en la conversión y productividad. Símbolos: Datos experimentales; líneas discontinuas: predicciones del modelo. Temp. de reacción: 200°C.....	10
Figura 14- Influencia de la $w_{cat}/F_{CO_2,0}$ en la conversión y productividad. Símbolos: Datos experimentales; líneas discontinuas: predicciones del modelo. Temp. de reacción: 225°C.....	10
Figura 15- Influencia de la $w_{cat}/F_{CO_2,0}$ en la conversión y productividad. Símbolos: Datos experimentales; líneas discontinuas: predicciones del modelo. Temp. de reacción: 250°C.....	11
Figura 16- Influencia de la $w_{cat}/F_{CO_2,0}$ en la conversión y productividad. Símbolos: Datos experimentales; líneas discontinuas: predicciones del modelo. Temp. de reacción: 275°C.....	11

ÍNDICE DE TABLAS.

Tabla 7- Segundo mecanismo de reacción que ha sido testeado.....	8
--	---

9- Anexos

Este es un documento secundario para dar información extra a la memoria.

Se continuará consecutivamente con la numeración de ecuaciones, figuras, tablas e imágenes, respecto a la planteada en la memoria presentada.

A- Cálculo de la composición de salida.

Los cálculos matemáticos que se han realizado para obtener los resultados caudales de salida del reactor se han realizado de la siguiente forma:

Los datos que se han tomado del cromatógrafo de gases conectado en planta son las respectivas áreas cromatográficas de cada gas, que según el tiempo de retención fueron previamente identificadas.

Los gases medidos por el cromatógrafo han sido N₂, H₂, CO₂, CO y CH₄. Como anteriormente ha sido explicado, se ha colocado un Peltier antes del cromatógrafo de gases y no se ha medido el agua para no poner en peligro al cromatógrafo.

El programa que recoge los datos cuenta también con herramientas matemáticas correspondientes para integrar dichas áreas cromatográficas, marcando la línea base de manera que se elimine el error humano.

Se han realizado previamente correspondientes calibraciones del cromatógrafo obteniendo rectas que relacionan el área cromatográfica obtenida con la presión parcial que representa dicha área.

Se han utilizado rectas de calibrado que ajustaban mejor para la zona de bajas conversiones y para zona de altas conversiones.

Como se ha mencionado anteriormente, el N₂ ha sido utilizado como patrón interno y utilizando el concepto de que funciona como inerte en estas reacciones que se llevan a cabo en el reactor, con lo cual los moles de nitrógeno a la entrada serán los mismos que a la salida.

En los caudalímetros volumétricos se ha introducido reactivo en unidades de mL/min, para trabajar en moles/min:

$$\text{Caudal molar entrada} \left(\frac{\text{mmol}}{\text{min}} \right) = \frac{\text{Caudal volumétrico entrada} \left(\frac{\text{mL}}{\text{min}} \right)}{0,082 \frac{\text{mL} \cdot \text{atm}}{\text{K} \cdot \text{mol}} \cdot 298 \text{K} \cdot 1 \text{atm}} \quad \text{Ec.32}$$

Por otra parte, una vez obtenidas las rectas de calibrado correspondientes, se ha utilizado aproximación lineal, con lo cual se tiene una ordenada en el origen y una pendiente de la recta de calibrado, mediante Microsoft Excel ®:

$$\text{Presión parcial (bar)} = \frac{\text{Área medida por cromatógrafo-Ordenada en el origen}}{\text{Pendiente}} \quad \text{Ec.33}$$

Con ello se va a establecer lo llamado Relación N_2 , lo cual utilizando el principio de que el nitrógeno actúa como patrón interno se establece:

$$\text{Relación } N_2(\text{bar}^{-1}) = \frac{\text{caudal volumétrico ent } N_2(\frac{\text{mL}}{\text{min}})}{\text{caudal volumétrico ent total}(\frac{\text{mL}}{\text{min}})} / \text{Presión parcial } N_2(\text{bar}) \quad \text{Ec.34}$$

A partir de esto ya se puede obtener el flujo molar de salida a pesar de ser una reacción en fase gas con variación de moles ya que mediante el nitrógeno como patrón interno puede calcularse que:

$$\text{Caudal molar salida}_x(\frac{\text{mmol}}{\text{min}}) = \text{Presión parcial}_x(\text{bar}) * \text{Relación } N_2(\text{bar}^{-1}) * \text{Caudal molar total de entrada}(\frac{\text{mmol}}{\text{min}})$$

Ec.35

Siendo esta ecuación aplicable a los moles de salida del reactor, tanto para el hidrogeno, nitrógeno, metano, monóxido y dióxido de carbono, con lo cual X puede reemplazarse en por cualquiera de estos gases.

Con esto ya pueden realizarse todos los cálculos planteados anteriormente en los cuales se implicaban gases de salida, y para realizar las figuras presentadas 5 y 6, utilizando los cálculos anteriormente planteados.

B- Colocación del micromonolito y puesta en marcha

Para comenzar se realizaba la colocación del catalizador, y al ser un catalizador estructurado, esto era mucho más sencillo que con un catalizador en polvo.

Se contaba con un cilindro de vidrio de 1,6 cm de diámetro interno. En el mismo se colocaba una cantidad de lana de cuarzo y encima de la misma se colocaba el catalizador, cuyo diámetro externo coincide con el diámetro interno del reactor.

En la parte superior del catalizador también era colocado un trozo de lana de cuarzo.

Posteriormente se realiza la reducción.

Entre experimentos, si es que se realizaban durante días consecutivos y en un lapso no superior a 24 horas de diferencia entre experimentos, se deja el reactor en atmósfera inerte con un caudal de 30 mL/min de N₂, evitando así tener que reducir nuevamente al día siguiente.

De la misma manera, cada dos días consecutivos de experimentos se realizaba la limpieza del cromatógrafo, con el objetivo de obtener resultados óptimos.

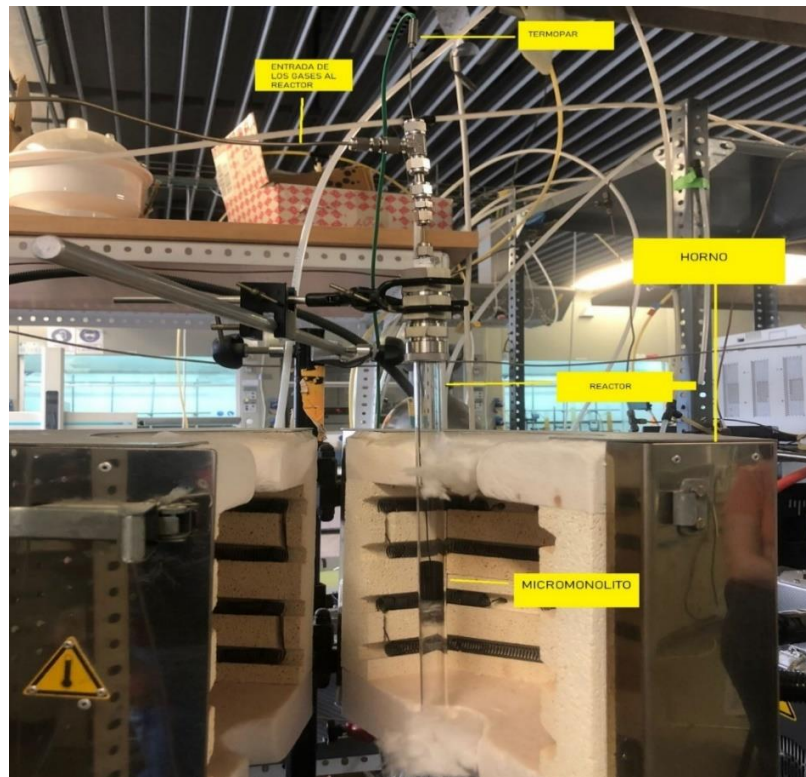


Imagen 2- Fotografía de la planta utilizada.

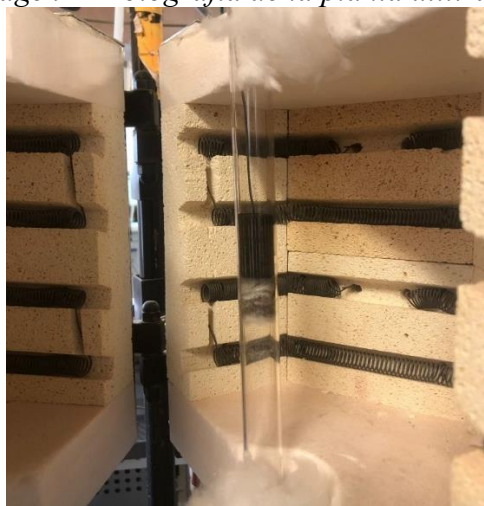


Imagen 3 - Colocación del micromonolito en el reactor.

C- Procedimiento experimental

Para realizar los experimentos, se comenzaba elevando la temperatura hasta 500°C con 50 mL/min de nitrógeno e hidrógeno respectivamente.

Una vez alcanzada esta temperatura, se esperaba a que el reactor se estabilice durante algunos minutos con el caudal de entrada correspondiente al experimento y luego se toman 3 repeticiones a la misma temperatura.

Una vez tomadas esas repeticiones se iba en descenso la temperatura, siempre tomando 3 repeticiones para cada temperatura una vez que se estabilizaba.

Se ha bajado desde 500°C hasta 300°C con una diferencia de 50°C entre medida y medida. Pero se han buscado tener más puntos entre 300°C y 200°C ya que al ser una reacción exotérmica, las temperaturas de interés son bajas, con lo cual en ese rango, 25°C fue la diferencia entre medida y medida, como siempre tomando 3 repeticiones por medida.

Finalmente se ha tomado una última medida de 3 repeticiones a 180°C, temperatura a la cual ya la conversión es muy baja.

Para comprobar la repetitividad del estudio, se ha realizado una subida desde 180°C, tomando medidas solamente a 250°C, 300°C y 350°C. Buscando nuevamente abarcar el rango de temperaturas de mayor interés.

El reactor se observa funcionando correctamente, estable, sin saltos de temperatura observados mediante el termopar y con resultados muy repetibles tanto en bajada o en subida.

D- Balances de materia al reactor.

Resulta de especial interés presentar los balances de materia, con los cuales en cada medida, mediante una plantilla en Microsoft Excel ® se fue verificando el correcto funcionamiento de la reacción y del cromatógrafo mientras se estaban realizando los experimentos.

Anteriormente se ha mencionado que los gases de entrada son N₂, H₂ y CO₂. Por otra parte los gases de salida son N₂, CH₄, H₂, CO₂, CO.

Agua también es producida en la reacción, pero no es medida, evitando daños al cromatógrafo.

Con esto se ha dado mayor importancia al balance de carbono, aunque también balances de oxígeno e hidrógeno eran realizados, siempre teniendo en cuenta que el agua de salida no era medida.

Se ha buscado que el error porcentual del balance de carbono no esté fuera de $\pm 5\%$ con respecto a lo esperado.

Los balances se han realizado con los flujos molares, los cuales van a representarse con una letra F en la ecuación y están expresados en unidades de mmol/min.

$$\text{Balance al carbono (\%)} = \frac{F_{CO} + F_{CO2, salida} + F_{CH4} - F_{CO2, entrada}}{F_{CO2, entrada}} * 100 \quad \text{Ec.36}$$

$$\text{Balance al hidrógeno} = F_{H2, salida} + F_{CH4} * 2 - F_{H2, entrada} \quad \text{Ec.37}$$

$$\text{Balance al oxígeno} = 2 * F_{CO2, salida} + F_{CO} - 2 * F_{CO2, entrada} \quad \text{Ec.38}$$

Se diferencia con subíndices entrada y salida solamente a los gases que están presentes tanto a la entrada como a la salida del reactor, los cuales son hidrógeno y dióxido de carbono. Los demás se asume que son de salida.

Realizar una plantilla e ir rellenándola a medida que los experimentos eran realizados, ha sido de mucha utilidad para comprobar el correcto funcionamiento de la planta, alcanzando muy buenos resultados y entrando dentro del intervalo de error planteado.

E- Estudios previos.

Se ha observado que el catalizador es estable luego de la reacción. Las imagenes mostradas a continuación fueron tomadas antes de la reacción.

1- SEM: Mediante este método, se obtiene una primera visualización de la trama en un área rectangular, dando una imagen superficial de la forma exterior mediante los electrones que rebotan en la superficie.

El haz interacciona creando señales y mediante un tubo de rayos catódicos forma la imagen. Presenta alta definición sin ser destructivo y con una resolución entre 1-50 nm.

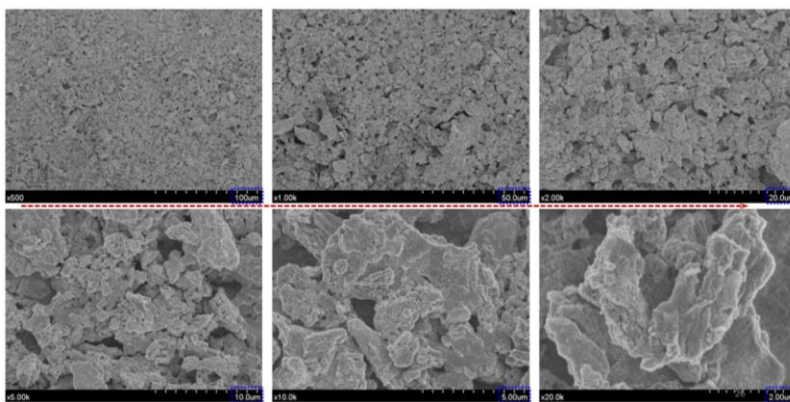


Figura 10- Imagen SEM del catalizador utilizado.

2- XRD: En este método de difracción se rayos X, se envía energía electromagnética en el espectro de rayos X. Se trabaja en estructuras cristalinas y la difracción va a depender de la estructura con la cual los rayos se encuentren.

Se determinan e identifican las fases cristalinas y se permiten determinar características del cristal (como tamaño y orientación de los cristales, grosor de la película, enlaces atómicos y características físicas estructurales). Se mide la intensidad de rayos X que se difracta en función del ángulo de orientación.

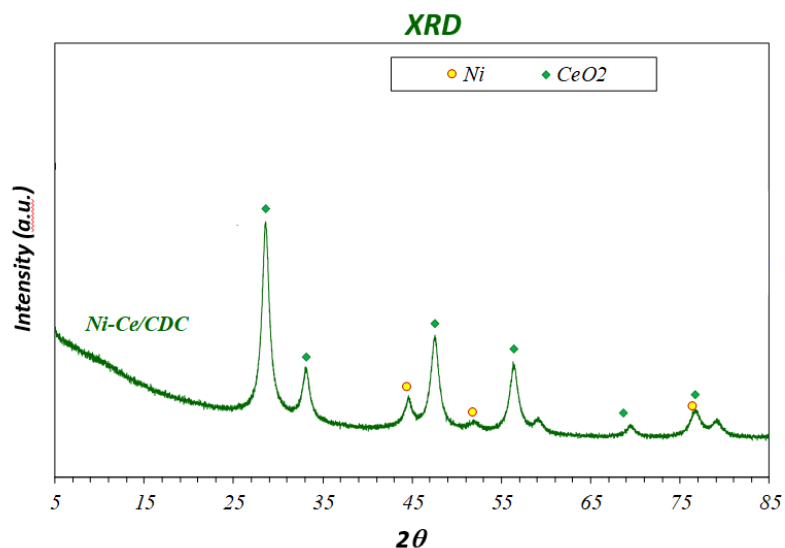


Figura 11- XRD del catalizador en polvo.

Mediante la ecuación de Scherrer:

$$d = \frac{k\lambda}{\beta \cos \theta} \quad \text{Ec.39}$$

Siendo d el tamaño de la partícula de cristal, λ la longitud de onda de los rayos X, k la constante de Scherrer, la cual es aproximadamente entre 0,9 y 1, y β el ancho del pico a media altura.

Se observa que el tamaño del cristal es inversamente proporcional a la anchura del pico. Los diámetros de partícula son aproximadamente 10 nm para el níquel y 9 nm para CeO_2 .

Se envía energía electromagnética en espectro de rayos X. Según con la estructura cristalina que se encuentra a su paso se dará la difracción. La anchura del pico es inversamente proporcional al

tamaño de partícula de cristal. Luego de realizar estudio de XRD, se tiene que los diámetros de partícula son: 10 nm para el níquel y 9 nm para CeO₂.

3- TEM: Este método dará un histograma de tamaños a diferencia de la ecuación de Scherrer que otorga un promedio de tamaños.

Permite determinar la estructura atómica del catalizador, exponiendo a un haz de electrones a un fino sólido al vacío. Este haz propaga a través del sólido. Hay una serie de lentes electromagnéticas mediante los cuales se magnifica la señal de electrones transmitida y los sufra rasos son observados como un patrón. Es destructivo en la preparación del catalizador para el estudio, no identifica elementos específicos pero permite la cuantificación de estructuras atómicas por difracción.

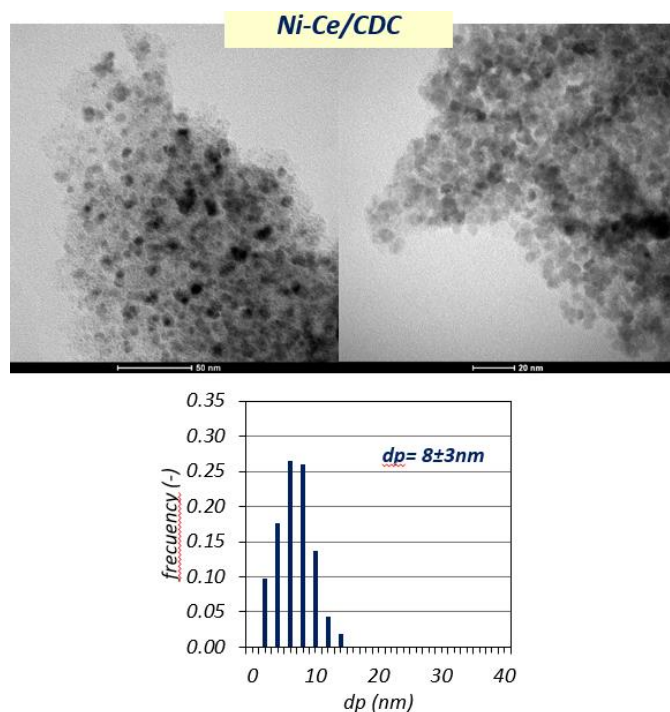


Figura 12- TEM y el histograma de tamaño de partícula.

Da mucha información porque además de aportar el tamaño de partícula observado, muestra con que frecuencia presenta dicho tamaño.

F- Otro mecanismo que se testeado.

Tabla 7- Segundo mecanismo de reacción que ha sido testeado.

Etapa	Reacción	Constante asociada	Se asume:
1	$H_2 + 2 * \leftrightarrow 2H *$	K_{H_2}	Equilibrio
2	$CO_2 + l \leftrightarrow l - CO_2$	K_{CO_2}	Equilibrio
3	$l - CO_2 + H * \leftrightarrow l - HCO_2 + *$	k_R (constante cinética)	Etapa controlante
4	$l - HCO_2 + l \leftrightarrow HCO + O - l$	K_1	Equilibrio
5	$l - HCO + l \leftrightarrow l - HC + O - l$	K_2	Equilibrio
6	$O - l + H * \leftrightarrow l - OH + *$	K_3	Equilibrio
7	$l - HC + 3H * \leftrightarrow l - CH_4 + 3 *$	K_{CH_4}	Equilibrio
8	$l - CH_4 \leftrightarrow l + CH_4$	K_{CH_4}	Equilibrio
9	$l - OH + H * \leftrightarrow l - H_2O + *$	K_{H_2O}	Equilibrio
10	$l - H_2O \leftrightarrow H_2O + l$	K_4	Equilibrio

Siguiendo la explicación teórica planteada, y de propia autoría, se ha planteado este mecanismo.

Para la deducción de este mecanismo, el símbolo \hat{c} será utilizado para todos los intermedios, mientras que el subíndice * hace referencia a lo adsorbido en níquel elemental y l a lo adsorbido en interface níquel-ceria.

Este mecanismo también ha sido probado, pero como ha obtenido peores resultados al aplicar el Criterio de Selección de Modelos que el planteado otro mecanismo, no fue tenido en cuenta para la memoria del Trabajo.

A raíz de la etapa controlante de la velocidad se plantea que:

$$-r_{CO_2} = r_3 = k_3 \hat{c}_{l-CO_2} \hat{c}_{H*} \quad \text{Ec.40}$$

Con etapas 1 y 2 respectivamente se tiene que:

$$\hat{c}_{H*} = \sqrt{K_{H_2} P_{H_2}} \hat{c}_* \quad \text{Ec.41}$$

$$\hat{c}_{l-CO_2} = K_{CO_2} P_{CO_2} \hat{c}_l \quad \text{Ec.42}$$

Con lo cual se debe reemplazar \hat{c}_l y \hat{c}_* . Ahora planteando los principales intermedios:

$$1 = \hat{c}_{1-\text{CO}_2} + \hat{c}_{1-\text{OH}} + \hat{c}_1 \quad \text{Ec.43}$$

$$1 = \hat{c}_* + \hat{c}_{\text{H}^*} \quad \text{Ec.44}$$

Planteando equilibrio en la etapa 9:

$$\hat{c}_{1-\text{OH}} = \frac{\hat{c}_{\text{H}_2\text{O}-1} * \hat{c}_*}{\hat{c}_{\text{H}^*} * K_{\text{H}_2\text{O}}} \quad \text{Ec.45}$$

Ahora si se plantea equilibrio en la etapa 10:

$$\hat{c}_{\text{H}_2\text{O}-1} = \frac{p_{\text{H}_2\text{O}} \hat{c}_1}{K_4} \quad \text{Ec.46}$$

Ahora reemplazando se tiene que:

$$\hat{c}_{1-\text{OH}} = \frac{\hat{c}_1 * p_{\text{H}_2\text{O}}}{\sqrt{p_{\text{H}_2} K_{\text{H}_2}} k_4 K_{\text{H}_2\text{O}}} \quad \text{Ec.47}$$

Despejando \hat{c}_* se tiene que:

$$\hat{c}_* = \frac{1}{1 + \sqrt{K_1 p_{\text{H}_2}}} \quad \text{Ec.48}$$

Y despejando \hat{c}_1 :

$$\hat{c}_1 = \frac{1}{1 + \frac{p_{\text{H}_2\text{O}}}{\sqrt{K_1 p_{\text{H}_2}} k_4} + K_{\text{CO}_2} p_{\text{CO}_2}} \quad \text{Ec.49}$$

Finalmente se tiene que:

$$-r_{\text{CO}_2} = k_R \frac{K_{\text{CO}_2} p_{\text{CO}_2} \sqrt{K_{\text{H}_2} p_{\text{H}_2}}}{\left(1 + K_{\text{CO}_2} p_{\text{CO}_2} + \frac{p_{\text{H}_2\text{O}}}{K_4 K_{\text{H}_2\text{O}} \sqrt{K_{\text{H}_2} p_{\text{H}_2}}}\right) * (1 + \sqrt{K_{\text{H}_2} p_{\text{H}_2}})} \quad \text{Ec.50}$$

G- Resultados a diferentes temperaturas.

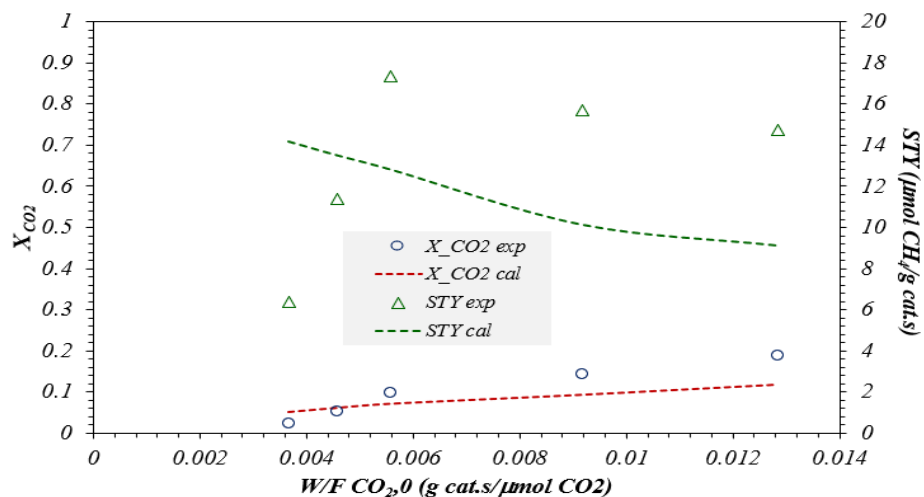


Figura 13- Influencia de la $w_{cat}/F_{CO_2,0}$ en la conversión y productividad. Símbolos: Datos experimentales; líneas discontinuas: predicciones del modelo. Temp. de reacción: 200°C.

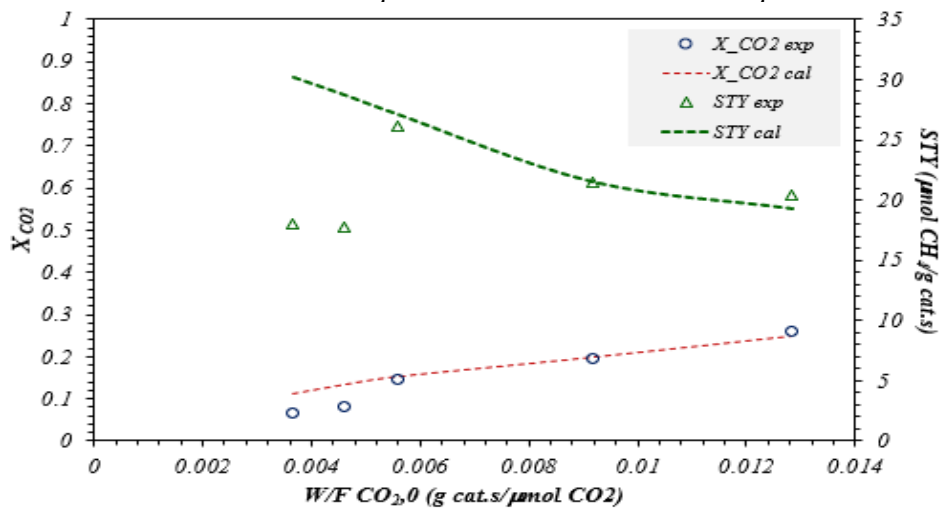


Figura 14- Influencia de la $w_{cat}/F_{CO_2,0}$ en la conversión y productividad. Símbolos: Datos experimentales; líneas discontinuas: predicciones del modelo. Temp. de reacción: 225°C.

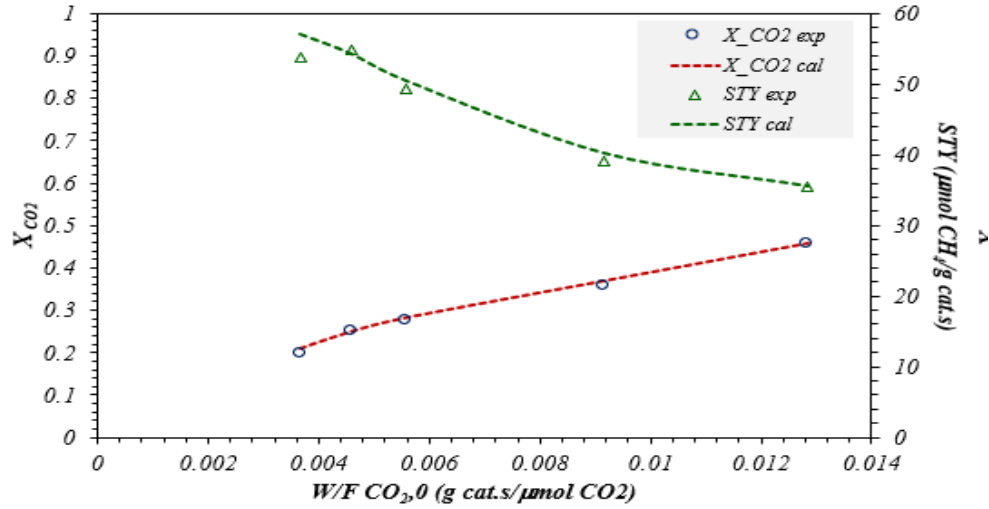


Figura 15- Influencia de la $w_{\text{cat}}/F_{\text{CO}_2,0}$ en la conversión y productividad. Símbolos: Datos experimentales; líneas discontinuas: predicciones del modelo. Temp. de reacción: 250°C.

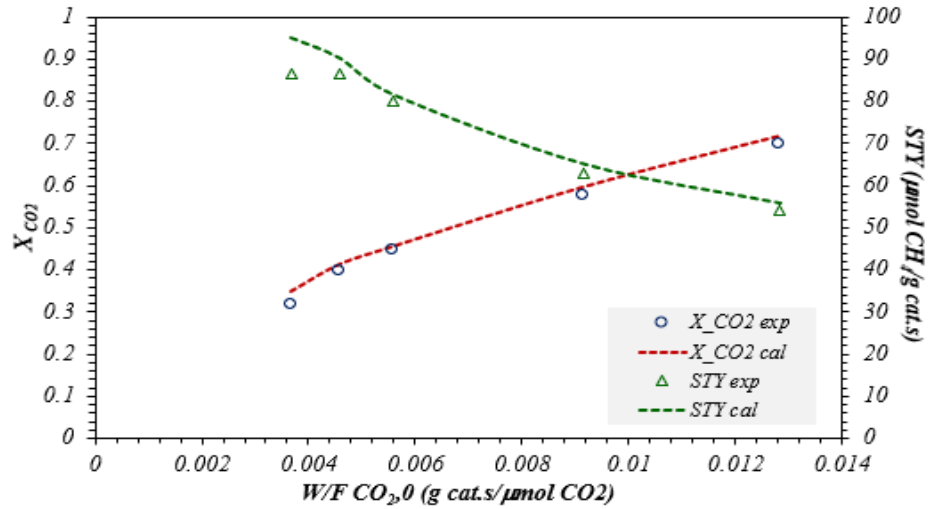


Figura 16- Influencia de la $w_{\text{cat}}/F_{\text{CO}_2,0}$ en la conversión y productividad. Símbolos: Datos experimentales; líneas discontinuas: predicciones del modelo. Temp. de reacción: 275°C.