

U N I V E R S I D A D N A C I O N A L D E L A P L A T A

FACULTAD DE CIENCIAS EXACTAS

ESTUDIO CINETICO Y DE ACTIVIDAD EN LA HIDROGENACION  
DE DIOXIDO DE CARBONO SOBRE CATALIZADOR COMERCIAL  
DE NIQUEL - ALUMINA

ANA MARIA ALVAREZ

Tesis presentada para optar al título de  
"DOCTOR EN CIENCIAS QUIMICAS"  
(Orientación Tecnología Química)

-1982-

*Autor*  
700.000  
15/3/83  
71394      51825

Esta tesis ha sido realizada en el Centro de Investigación y Desarrollo en Procesos Catalíticos (CINDECA), bajo la dirección de los Dres. Norberto O. Lemcoff y Avedis A. Yeramian, a quienes deseo expresar mi más sincero agradecimiento por la constante orientación y ayuda recibidas.

Asimismo, expreso mi gratitud al Dr. Enrique Pereira, Director del CINDECA por las facilidades que en todo momento me han sido proporcionadas.

Igualmente, agradezco a la Dra. María A. Apecetche, su valiosa colaboración en la caracterización de los catalizadores empleados y a todas las personas que de alguna forma han contribuído a la realización de este trabajo.

Finalmente, deseo hacer constar mi agradecimiento al Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas por la ayuda económica recibida, sin la cual no hubiera sido posible la concreción de la misma.

A mi esposo

A mi madre

A la memoria de mi padre.

## I N D I C E

<u>CAPITULO I : INTRODUCCION GENERAL</u>	
I.1. INTRODUCCION	1
I.2. ANTECEDENTES BIBLIOGRAFICOS	3
<u>CAPITULO II: PARTE EXPERIMENTAL</u>	
II.1. REACTIVOS UTILIZADOS	12
II.2. EQUIPO EXPERIMENTAL	13
II.3. CATALIZADORES	17
II.4. OPERACION DEL EQUIPO	23
II.5. ENSAYOS PREVIOS	24
II.6. ANALISIS CROMATOGRAFICO	25
II.7. CALCULOS	28
<u>CAPITULO III: RESULTADOS OBTENIDOS</u>	
III.1. RANGO DE LAS VARIABLES ANALIZADAS	30
III.2. RESULTADOS OBTENIDOS	31
III.3. ANALISIS DE LOS RESULTADOS	
III.3.1. Reacción (1)	48
III.3.2. Reacción (2)	52
III.3.3. Comparación de actividad de los catalizadores	56
<u>CAPITULO IV: ESTRUCTURA DE LOS CATALIZADORES Y SU RELACION CON LA ACTIVIDAD CATALITICA</u>	58
<u>CAPITULO V : CONCLUSIONES</u>	73
<u>APENDICE I : ANALISIS CROMATOGRAFICO</u>	
A-I.1. DATOS BIBLIOGRAFICOS	75
A-I.2. CALIBRACION DEL DETECTOR DE CONDUCTIVIDAD TERMICA	77

<u>APENDICE II</u>	
A-II.1. REACTOR DIFERENCIAL	81
A-II.2. EFECTOS DIFUSIONALES	83
A-II.3. EFECTOS TERMICOS	87
<u>APENDICE III : ANALISIS ESTADISTICO DE LOS RESULTADOS</u>	89
<u>REFERENCIAS</u>	92
<u>BIBLIOGRAFIA</u>	96

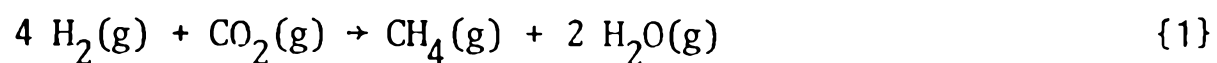
## I. I N T R O D U C C I O N G E N E R A L

### I.1. I N T R O D U C C I O N

La reacción de metanación es de real interés industrial en varios procesos. En la producción de hidrógeno a partir de gas natural es necesario la eliminación de los óxidos de carbono. Similarmente, en la síntesis de amoníaco a partir de gas natural o nafta se deben eliminar los óxidos de carbono que son venenos para el catalizador utilizado en la etapa de síntesis. Por otra parte, a raíz de la creciente demanda mundial de gas combustible y en base al conocimiento existente sobre la fabricación de gas a partir del carbón, en los últimos años se fueron intensificando los estudios y desarrollos de procesos para la producción de gases de alto poder calorífico. La gasificación del carbón, produce una mezcla gaseosa consistente fundamentalmente de metano, hidrógeno, monóxido de carbono, dióxido de carbono, sulfuro de hidrógeno y amoníaco. Este gas debe ser enriquecido desde el punto de vista energético. Ello se efectúa mediante la transformación catalítica del monóxido y dióxido de carbono en metano, lo cual implica un aumento en la capacidad calorífica de 3000-4000 kcal/m<sup>3</sup> a 9000-9500 kcal/m<sup>3</sup>.

El presente trabajo tiene por objeto:

- 1.- La determinación de los parámetros cinéticos de la llamada reacción de Sabatier (1).



llevada a cabo sobre un catalizador comercial de Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

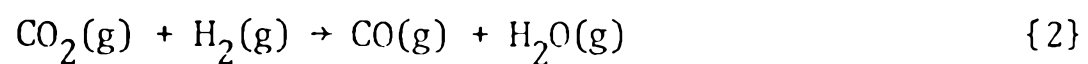
- 2.- La comparación de actividades de distintos catalizadores comerciales a base de níquel y su relación con las propiedades estructurales de los mismos.

Si analizamos las composiciones de equilibrio para mezclas de CO<sub>2</sub> e H<sub>2</sub> a 1 atm de presión (2), resulta que la formación de monóxido de carbono es

termodinámicamente posible por encima de los 370°C y la deposición de carbón se favorece a temperaturas cada vez más bajas cuando la relación H<sub>2</sub> : CO<sub>2</sub> es menor de 3,5.

Teniendo en cuenta estas consideraciones termodinámicas se trabajó en un rango de temperaturas de 440-640°C, a presión atmosférica y a relaciones de H<sub>2</sub> : CO<sub>2</sub> superiores a 3,5.

En estas condiciones no se forma carbón pero tiene lugar la producción simultánea de CO según la conocida reacción de "gas de agua":



## I.2. ANTECEDENTES BIBLIOGRAFICOS

La reacción de hidrogenación de monóxido de carbono ha sido investigada extensivamente desde el descubrimiento, por parte de Sabatier y Senderens (1) en 1902, de la producción de metano sobre un catalizador de níquel. Este sistema ha vuelto a cobrar interés en los últimos años, por lo cual han aparecido un buen número de trabajos de investigación básica sobre cinética y mecanismos de la hidrogenación de CO sobre metales del grupo VIII.

Por el contrario, la hidrogenación de CO<sub>2</sub> ha sido bastante poco estudiada hasta el presente.

La mayoría de los estudios cinéticos de la metanación de CO<sub>2</sub> sobre Ni han sido realizados en un amplio rango de condiciones experimentales pero utilizando catalizadores pobremente caracterizados, lo cual hace que la comparación de resultados obtenidos por diferentes autores sea, sino imposible, muy difícil.

A continuación se presentará una breve reseña de los trabajos científicos publicados hasta el presente, sobre este tema de investigación.

En 1969 V.M. Vlasenko y G.E. Yuzefovich (3) realizaron un review sobre el mecanismo de la hidrogenación catalítica de óxidos de carbono a metano. Con respecto a la reacción de CO<sub>2</sub> con H<sub>2</sub> sobre catalizadores a base de níquel encontraron, que de acuerdo a los estudios realizados por otros autores se podían postular dos esquemas distintos para el mecanismo de formación de metano. Uno de ellos que considera que la reducción de CO<sub>2</sub> con H<sub>2</sub> es acompañada por la formación de CO como intermediario (4) y el otro sostiene que el CO<sub>2</sub> reacciona sin la formación de CO como intermediario (5,6). Ambas teorías suponen que el CO<sub>2</sub> se adsorbe sobre la superficie del catalizador en la primera etapa de la reacción.

Thon y Taylor (7) supusieron, para interpretar el mecanismo de la hidrogenación de CO<sub>2</sub>, que el mismo no se adsorbe sobre el catalizador sino que



los átomos de hidrógeno adsorbidos son los que reaccionan con el  $\text{CO}_2$  de la fase gaseosa. Ha sido demostrado (8-13) que en presencia de catalizadores de Ni o Co, el  $\text{CO}_2$  es convertido solamente a metano y no a hidrocarburos superiores como el CO.

De los estudios cinéticos realizados sobre la hidrogenación de  $\text{CO}_2$ , se han encontrado las siguientes expresiones para la velocidad de reacción:

$$r = \frac{a B p}{1 + B p} \quad (1.1)$$

donde a y B son constantes;

válida para varias presiones parciales de reactivos y con cambio en la presión total de 0,1 a 1 atm y entre 180°C y 300°C para la reacción llevada a cabo sobre catalizador de níquel-kieselguhr. El valor de energía de activación encontrado fue de 13,1 kcal/mol (14).

Binder y White (11) estudiaron la cinética a presión atmosférica en el rango de 260-400°C también sobre catalizador de Ni-kieselguhr con una relación estequiométrica de  $\text{H}_2/\text{CO}_2$  igual a 2 y también en exceso de  $\text{CO}_2$  y concluyeron que el paso determinante de la velocidad era la reacción entre una molécula de  $\text{CO}_2$  adsorbida y dos moléculas de  $\text{H}_2$  disociadas.

Dew y White (15) estudiaron este sistema pero a presiones superiores a las 30 atm en presencia de Ni sobre kieselguhr y encontraron que una molécula de  $\text{CO}_2$  reacciona con cuatro moléculas disociadas de hidrógeno sobre la superficie del catalizador. La energía de activación hallada fue de 13,1 a 13,9 kcal/mol.

Sols (16) estudió la reacción de metanación de  $\text{CO}_2$  sobre un catalizador a base de Ni-Cr a presión atmosférica y entre 160 y 180°C y encontró la siguiente expresión de velocidad de reacción:

$$r = k p_{\text{CO}_2}^{0,5} \quad (1.2)$$

con una energía de activación de 20,5 kcal/mol.

Vlasenko y col. (17,18) efectuaron un estudio cinético de la síntesis

de metano en presencia de un catalizador de Ni-Cr por un método que permite seguir directamente el cambio de peso del catalizador durante la reacción (19). La expresión que correlacionó los resultados experimentales fue:

$$r = k p_{\text{CO}_2}^1 p_{\text{H}_2}^0 \quad (1.3)$$

Se concluye que tanto el  $\text{CO}_2$  como los productos de la reacción no se adsorben sobre la superficie y que la reacción ocurre entre el hidrógeno adsorbido y disociado con el  $\text{CO}_2$  en fase gaseosa.

En 1970, Rehmat y col. (20) estudiaron la metanación selectiva de CO en una mezcla gaseosa conteniendo  $\text{H}_2$ ,  $\text{CO}_2$  y CO (3000 p.p.m.) en el rango de temperatura de 125°C a 300°C utilizando varios catalizadores, con el objeto de disminuir la concentración de CO a 50-100 p.p.m. sin afectar considerablemente la concentración de los otros componentes. Se eligió el mencionado rango de temperaturas para evitar la reacción {2} y favorecer la reacción de metanación de CO, lo cual no es posible a temperaturas más altas. En este estudio, el catalizador más activo resultó ser el de Ru. Cuando CO y  $\text{CO}_2$  están presentes junto al  $\text{H}_2$ , CO se adsorbe fuertemente y reacciona en primer lugar. El  $\text{CO}_2$  comienza a reaccionar más rápidamente cuando la temperatura es mayor de 225°C. La investigación mostró que alguno de los catalizadores de Ni tuvieron también una buena performance sobre todo los de tipo Ni Raney mientras que los catalizadores de Ni soportados, a pesar de tener un contenido en fase activa igual o mayor a los anteriores, resultaron con una muy baja actividad catalítica en la metanación selectiva de CO.

En 1973, Van Herwijmen y col. (21) investigaron la cinética de la metanación de CO y  $\text{CO}_2$  sobre un catalizador comercial de Ni, a presiones parciales de  $\text{CO}_2$  por debajo de 0,02 atm y a temperaturas entre 200-230°C. Los autores propusieron una cinética de tipo Langmuir-Hinshelwood y utilizaron una técnica de medición de velocidades iniciales. Este método combina las ventajas del método diferencial y del integral, midiendo varios puntos de la curva de conversión vs. velocidad espacial y extrapolando la misma hasta el origen. También se computó la posible influencia de los productos de reacción.

Se llegó a una expresión para la velocidad de hidrogenación de CO<sub>2</sub>:

$$r_{\text{CO}_2} \left( \frac{\text{mol}}{\text{h gr}} \right) = \frac{1,36 \cdot 10^{12} \exp(-25300/RT) p_{\text{CO}_2}}{(1 + 1270 p_{\text{CO}_2})} \quad (1.4)$$

Se demostró que concentraciones mayores de 200 p.p.m. de CO actúan como veneno en la hidrogenación de CO<sub>2</sub> y que tanto el agua como el metano, no tienen efecto sobre la velocidad de reacción.

Mills y Steffgen (22) realizaron una revisión sobre lo establecido hasta ese momento respecto de la metanación catalítica. Se hace referencia a los dos mecanismos de formación de metano a partir de CO<sub>2</sub>: 1) el que fue propuesto por Bahr (3) que considera la formación de CO como intermediario. Esto fue corroborado por estudios hechos sobre catalizadores de Ru (23) y sobre hierro (24); 2) aquel en el cual el CO<sub>2</sub> es convertido solamente a metano sin la formación intermedia de CO, en presencia de catalizadores de Ni y Co (8,13). También fue demostrado que el CO<sub>2</sub> no se hidrogena en presencia de CO (15). Esta revisión no aporta demasiadas evidencias adicionales a las ya presentadas por Vlasenko y col. (3).

Lunde y Kester (25) realizaron un estudio de la metanación de CO<sub>2</sub> sobre catalizador de Ru. Se determinó una expresión empírica para la velocidad de reacción entre CO<sub>2</sub> e H<sub>2</sub> sobre un catalizador de 0,5% de Ru sobre alúmina en el rango de temperatura que va entre 200 y 350°C, a relaciones de alimentación de H<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub> entre 2:1 a 4:1 y a presión atmosférica. La velocidad de reacción fue correlacionada por la siguiente expresión:

$$-\frac{d p_{\text{CO}_2}}{dt} = k^0 \exp(-E_a/RT) p_{\text{CO}_2}^n p_{\text{H}_2}^{4n} - \frac{p_{\text{CH}_4}^n p_{\text{H}_2\text{O}}^{2n}}{K (T)^n} \quad (1.5)$$

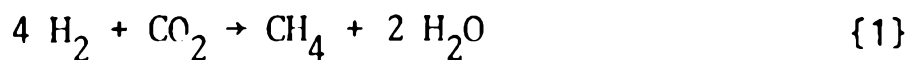
dando los siguientes valores para n, E<sub>a</sub> y k:

$$n = 0,225$$

$$k^0 = 0,1769 \cdot 10^{10} \text{ h}^{-1} \text{ at}^{-0,125}$$

$$E_a = 16,8 \text{ kcal/mol}$$

En el rango de condiciones experimentales utilizadas sólo se produjo la reacción:



pues la formación de CO a partir de la reacción de "gas de agua":



no es termodinámicamente posible.

Moeller y col. (26) realizaron un estudio de la reacción de metanación en una escala de planta piloto sin formación de carbón y obtuvieron gas natural sintético con menos de 1% de hidrógeno residual y menos de 0,1% de CO residual, ambas en volumen. Desarrollaron además, un catalizador de metanación especial para este proceso. El gas de síntesis contiene también CO<sub>2</sub> que reacciona con el H<sub>2</sub> de acuerdo a las reacciones (4) y (2). El 48% del metano en el gas natural sintético es producido durante la gasificación bajo presión y el 52% restante resulta de la metanación de CO y CO<sub>2</sub>. Estas dos reacciones son fuertemente exotérmicas, por lo tanto para que en un reactor adiabático la temperatura no supere los 250°C se disminuye la concentración de entrada de reactivos, por reciclo del gas emergente en la reacción. También se deseaba evitar la deposición de carbón que puede provenir de la descomposición del metano o de la reacción de Boudouard. La primera es despreciable en el rango de temperaturas de trabajo y como la velocidad de metanación es mucho más elevada que la de Boudouard, ésta también resulta despreciable. Se compararon dos catalizadores: uno convencional de 20% de Ni sobre alúmina y otro diseñado para este proceso con un alto contenido de Ni. Ambos eran activados por reducción con H<sub>2</sub>. Las condiciones de operación fueron: relación H<sub>2</sub> : CO de 5,8; presión = 18 kg/cm<sup>2</sup>. Después de las 1500 horas de trabajo la relación H<sub>2</sub> : CO se bajó a 3,8. De la comparación surge, que el catalizador comercial se desactiva más rápidamente para una relación de reactivos constante y además se produce una marcada caída de la actividad con la disminución de dicha relación. Esto último no fue observado en el catali

zador diseñado para este proceso. La vida del catalizador en una planta comercial se calcula a partir de la variación en el tiempo del perfil de temperatura en el reactor. La desactivación por sinterizado y por envenenamiento se pueden estudiar por separado pues la primera decrece exponencialmente con el tiempo, por lo cual puede caracterizarse durante las primeras 500 horas de trabajo, mientras que la segunda es constante en el tiempo y por lo tanto puede seguirse al finalizar el ensayo.

Sexton y Somorjai (27) estudiaron las reacciones de CO y CO<sub>2</sub> con H<sub>2</sub> sobre láminas de Rh de escasa área superficial, a presiones de  $1,3 \cdot 10^{-7}$  atm y a 0,92 atm y a temperaturas entre 250-370°C. Las velocidades de reacción y la distribución de productos fueron estudiados por espectrometría de masa y cromatografía respectivamente y la composición superficial fue determinada por espectroscopía Auger. A bajas presiones, la presión parcial de hidrocarburo a partir de la reacción entre CO e H<sub>2</sub> y CO<sub>2</sub> e H<sub>2</sub> era lo suficientemente baja como para no ser detectado. A presiones altas la reacción de CO<sub>2</sub> con H<sub>2</sub> producía exclusivamente metano, con una energía de activación de 16 kcal/mol, lo cual es comparable con la obtenida en presencia de catalizador de Rh soportado. A bajas temperaturas ( $\leq 250^\circ\text{C}$ ) la velocidad de metanación de CO<sub>2</sub> es un orden de magnitud más elevada que la de CO.

En 1978, Dwyer y col. (28) investigaron la hidrogenación de CO y CO<sub>2</sub> sobre láminas de Fe en condiciones altamente controladas (6 atm, 300°C, relación H<sub>2</sub>:CO de 3:1). La composición superficial antes y después de la reacción a alta presión fue determinada por espectroscopía Auger. La reacción de H<sub>2</sub> y CO<sub>2</sub> produce casi exclusivamente metano (97% moles) y a una velocidad más alta que la de H<sub>2</sub>-CO. En ambas reacciones la superficie activa fue eventualmente envenenada por una excesiva deposición de carbón. El Fe sin promotores constituye un catalizador de metanación que se envenena rápidamente con multicapas de carbón. Es interesante notar que la desactivación del catalizador ocurre casi a la misma velocidad para las dos reacciones. La energía de activación para la metanación de CO<sub>2</sub> fue de 17 kcal/mol.

Falconer y col. (29) realizaron un estudio de adsorción y metanación de

CO<sub>2</sub> sobre un catalizador de Ni soportado sobre sílice, utilizando las técnicas de desorción con temperatura programada y reacción con temperatura programada. La adsorción del CO<sub>2</sub> resultó ser un proceso activado, además no encontraron adsorción a temperatura ambiente pero sí un gran cubrimiento entre 190-235°C. Los resultados indican que el CO<sub>2</sub> se disocia después de la adsorción a temperaturas elevadas para producir CO y O atómico en la superficie. Estos átomos de O reaccionan con el H<sub>2</sub> a temperatura ambiente de manera que los picos de metano y agua observados durante el calentamiento programado en flujo de H<sub>2</sub> son idénticos para CO adsorbido que para CO<sub>2</sub> adsorbido. Los autores concluyen que la metanación de CO y CO<sub>2</sub> procede por el mismo mecanismo, pero la adsorción activada del CO<sub>2</sub> puede crear una más elevada relación H<sub>2</sub> : CO superficial durante la hidrogenación. Esto origina una mayor formación de metano con respecto a hidrocarburos más pesados, lo cual explicaría la formación selectiva del mismo en la hidrogenación del CO<sub>2</sub>.

Maatman y Hiemstra (30) efectuaron un estudio cinético de la metanación de CO<sub>2</sub> sobre catalizador de Ni-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, a presión de 1 atm y entre 210 y 315°C. Utilizaron un reactor diferencial y una amplia variación de la relación H<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub>. La velocidad de reacción resultó ser de orden 1/2 para cada reactivo. Los autores sugieren un mecanismo en el cual existen dos etapas lentas, cualquiera de las cuales puede ser la determinante de la velocidad de la reacción. Las energías de activación para las mezclas de reactivos de 30, 50 y 70% en H<sub>2</sub> (sin diluyente) encontrado a partir de los gráficos de Arrhenius fueron 21,4; 19,1 y 21,9 kcal/mol, respectivamente.

Zagli y col. (31) efectuaron también un estudio similar al anterior (29) pero ahora sobre catalizador de Ru soportado sobre sílice. La adsorción de CO<sub>2</sub> nuevamente resultó ser un proceso activado; dicha adsorción se incrementó significativamente cuando la temperatura se aumentó desde temperatura ambiente hasta 217°C. Durante la adsorción, algo del CO<sub>2</sub> se disoció a CO y O atómico, que luego con el H<sub>2</sub> produjo H<sub>2</sub>O. Nuevamente, la metanación de CO y CO<sub>2</sub> mostró seguir un mismo mecanismo después de la adsorción. Los espectros de desorción y reacción para el catalizador de Ru/SiO<sub>2</sub> fueron similares

al obtenido usando Ni/SiO<sub>2</sub> pero, tanto la formación de CO como la de metano resultaron más veloces en el primero. Además, las etapas de desorción de CO y los cambios en las desorciones de CO y CO<sub>2</sub> con el cubrimiento inicial fueron distintos sobre ambos metales.

Un trabajo reciente de Solymosi y col. (32) sobre la síntesis de metano a partir de CO<sub>2</sub> e H<sub>2</sub> sobre catalizador de Rh soportado mostró la utilización de la espectroscopía de infrarrojo para la caracterización de las especies adsorbidas. La hidrogenación de CO<sub>2</sub> sobre Rh/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ocurrió a una velocidad medible por encima de los 222°C produciendo solamente metano. La velocidad de formación de metano fue descrita por la siguiente ecuación:

$$r = 2,69 \cdot 10^6 \exp(-16200/RT) p_{H_2}^{0,61} \cdot p_{CO_2}^{0,26} \quad (1.6)$$

Si se compara la velocidad de reacción entre el CO<sub>2</sub> y el H<sub>2</sub> con la de la mezcla CO e H<sub>2</sub>, la primera resultó mucho más elevada. El soporte tiene una gran influencia sobre la actividad. Así el TiO<sub>2</sub> resultó el más activo y el SiO<sub>2</sub> el menos. La opinión de los autores al respecto es que la diferencia de actividades puede atribuirse a la diferente interacción electrónica entre el Rh y el soporte lo cual produce diferencias en los enlaces y por lo tanto en la reactividad de las especies quimisorbidas. Se propone que las etapas determinantes en esta reacción son la disociación del CO<sub>2</sub>, la subsecuente disociación del CO y la hidrogenación posterior.

Weatherbee y col. (33) estudiaron la hidrogenación de CO<sub>2</sub> sobre catalizador del grupo VIII y determinaron la velocidad específica de hidrogenación de CO<sub>2</sub> sobre Ni/SiO<sub>2</sub> en condiciones de control químico. Analizaron la dependencia con la temperatura de la velocidad de reacción y los efectos de la presión, temperatura y velocidad espacial sobre la velocidad específica y sobre la conversión. Las mediciones se efectuaron en un reactor de lecho fijo a una presión de 1,38 atm entre 250-275°C y a velocidades espaciales entre 4000-50000 h<sup>-1</sup>. En estas condiciones calcularon la constante específica de velocidad de reacción expresada en moles de metano producido por unidad de área metálica y por segundo y la dependencia de la misma con la temperatura,

que arroja un valor de energía de activación igual a 19,3 kcal/mol.

Con respecto a la reacción (2), Shchibrya y col. (34) estudiaron la cinética y el mecanismo de la reacción catalítica entre monóxido de carbono y vapor de agua sobre un catalizador de 93%  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  + 7%  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  y a presión atmosférica en un reactor continuo. Las mediciones se efectuaron a 390, 420 y 450°C y a varias relaciones  $\text{CO}:\text{H}_2\text{O}$ . En estas condiciones se obtuvo la siguiente expresión cinética que ajustó bien los datos experimentales:

$$r = \frac{k p_{\text{H}_2\text{O}} p_{\text{O}} - K^{-1} p_{\text{CO}_2} p_{\text{H}_2}}{A p_{\text{H}_2\text{O}} + p_{\text{CO}_2}} \quad (1.7)$$

Estos mismos autores estudiaron también la reacción de CO con vapor de  $\text{H}_2\text{O}$ , pero ahora sobre catalizadores de  $\text{ZnO-Cr}_2\text{O}_3\text{-CuO}$  (35) a 300°C. La velocidad de reacción respondió a una ecuación coincidente con la encontrada para el catalizador de  $\text{Fe}_2\text{O}_3 - \text{Cr}_2\text{O}_3$  (34).



## II. P A R T E E X P E R I M E N T A L

### II.1. REACTIVOS UTILIZADOS

El hidrógeno utilizado fue hidrógeno especial provisto por la compañía "La Oxígena S.A." que posee una pureza del 99,9%.

El dióxido de carbono que se utilizó fue de una pureza del 99,9% suministrado por la empresa "Liquid Carbonic", siendo nitrógeno su principal impureza.

El helio empleado como gas portador en el análisis cromatográfico y como diluyente del sistema de reacción, al igual que el monóxido de carbono utilizado para la calibración de las áreas fue marca Matheson del 99,99% de pureza.

El metano empleado en la calibración cromatográfica fue un patrón cromatográfico provisto por Philips Petroleum Company.

## II.2. EQUIPO EXPERIMENTAL

Las mediciones cinéticas de este trabajo fueron realizadas en un equipo de laboratorio cuyo esquema de flujo puede observarse en la Figura II.1. El mismo fue totalmente construido en vidrio Pyrex con excepción del reactor que lo fue en vidrio de sílice. A continuación se describen las distintas partes del mismo.

1.- Línea de  $H_2$ : Este gas fue utilizado como reactivo y para la reducción de los catalizadores para llevarlos a su forma activa (Ni metálico). El caudal fue regulado con una válvula aguja y otra caudalostática que aseguraba la constancia del mismo. La medición del caudal se realizó utilizando un manómetro que registraba la caída de presión del gas al fluir a través de un capilar de diámetro y de longitud apropiados para el rango de caudales utilizados. Como líquido manométrico se usó ftalato de dioctilo. La calibración de este caudalímetro se hizo mediante uno de burbuja colocado en serie con aquél.

2.- Línea de He y  $CO_2$ : El He y el  $CO_2$  fueron alimentados como diluyente y reactivo respectivamente. La regulación y medición de sus caudales fue efectuada de la misma manera que en el caso anterior.

3.- Pre calentador y reactor: Los gases de alimentación previamente mezclados, fluían a través de un tubo de cuarzo calefaccionado a  $150^\circ C$  mediante una cinta calefactora de 500 watts de potencia e ingresaban al reactor tubular de cuarzo de 10 mm de diámetro interno. El catalizador estaba soportado por una placa de cuarzo con orificios. Se construyó una vaina, también de cuarzo, para la termocupla a fin de medir la temperatura del lecho de catalizador. El extremo de la misma coincidía con el centro del lecho. Tanto a la entrada como a la salida del reactor se utilizaron uniones de tipo cuarzo-vidrio (Figura II.2.).

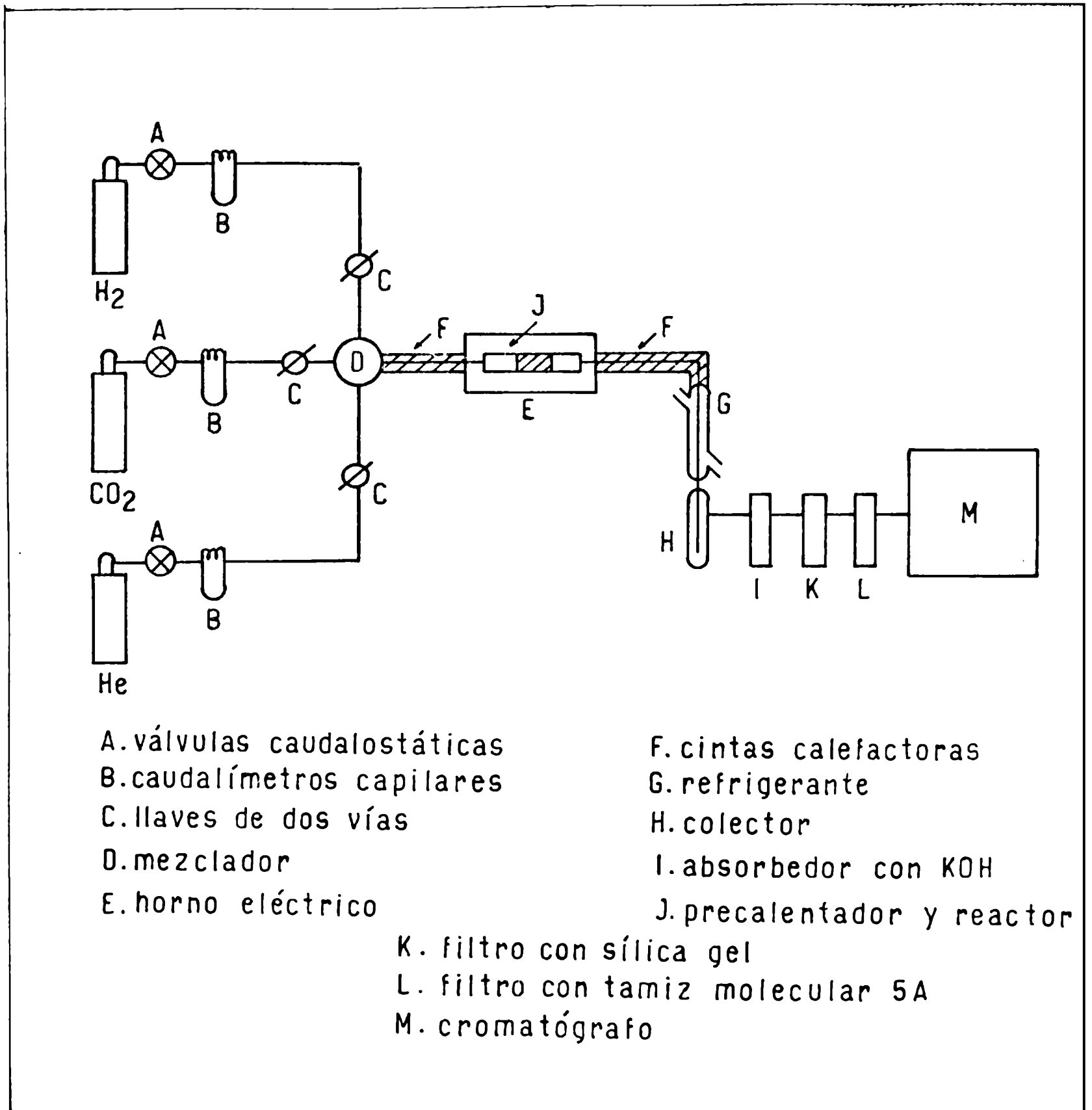
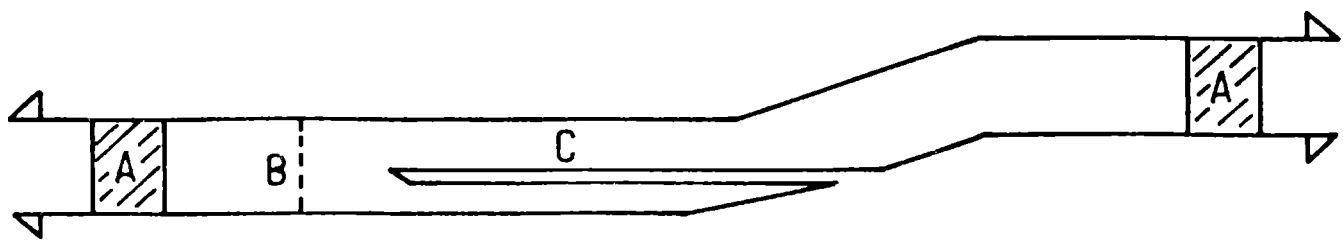


Figura II.1



- A - Uniones vidrio de sílice - vidrio Pyrex
- B - Placa de vidrio de sílice perforada
- C - Vaina para la termocupla

Figura II.2

4.- Horno: La temperatura de reacción fue lograda mediante un horno eléctrico cuyo diseño permitía alcanzar temperaturas de hasta 800°C en aproximadamente 1 hora. La regulación y medición de esta temperatura se realizó mediante un controlador automático marca Gaynor.

5.- Sistema de toma de muestra: La mezcla de gases, luego de abandonar el reactor, era conducida por un tubo de vidrio calefaccionado mediante una cinta calefactora hasta un refrigerante vertical donde condensaba la mayor parte del agua. El dióxido de carbono era retenido en un absorbedor conteniendo solución saturada de KOH. A continuación, un filtro de sílica-gel eliminaba la humedad de los gases y, por último, otro filtro relleno con tamiz molecular 5A, era el responsable de retener los restos de agua y CO<sub>2</sub> que pudiera aún contener la mezcla gaseosa. Luego de este tren de purificación, los gases entraban al tomamuestras del cromatógrafo mediante el cual se efectuaba su análisis cuantitativo.

### II.3. CATALIZADORES

Con el objeto de determinar las propiedades físicas y físico-químicas de los catalizadores a utilizar se realizaron diversos ensayos sobre los mismos que proporcionaron datos de porosidad, diámetro medio de poro, superficie específica y composición.

#### 1.- Determinación de porosidad y diámetro medio de poro.

Este ensayo se realizó con un porosímetro de mercurio, marca Aminco, de American Instrument Co. Inc. Con este instrumento se puede trabajar a presiones de hasta  $4200 \text{ kg/cm}^2$ , lo que equivale a poros cilíndricos y rectos de radio no menor de  $30 \text{ \AA}$ .

El método se fundamenta en medir el volumen de Hg que penetra en la muestra a distintas presiones. El diámetro del poro cilíndrico en el que ha penetrado Hg, está dado por:

$$\pi \cdot r_p = -2 \gamma \cos \theta \quad (2.1)$$

donde  $\gamma$  es la tensión superficial del Hg y  $\theta$  el ángulo de contacto que se considera igual a  $130^\circ$  con ángulo promedio, de donde:

$$D = \frac{121800}{P} \quad (2.2)$$

Si  $p$  se da en  $\text{kg/cm}^2$ ,  $D$  se obtiene en  $\text{\AA}$ .

#### 2.- Determinación de superficie específica.

Para la determinación de la superficie específica de los catalizadores se ha utilizado una balanza termogravimétrica marca Perkin-Elmer modelo TGS-1. Esta permite registrar las variaciones de peso que sufre el sólido a ensayar, cuando se aumenta la presión de vapor de un gas en contacto con él. Este aumento de peso se debe a la adsorción de las moléculas de gas sobre la superficie del sólido por dos mecanismos: i) fuerzas de Van der Waals;

ii) por mecanismo químico: fisisorción o quimisorción.

Los mecanismos de fisisorción fueron explicados por Brunauer, Emmett y Teller, quienes desarrollaron una ecuación que relaciona la cantidad adsorbida con la presión del gas:

$$\frac{p/p_0}{V_{ad} (1 - \frac{p}{p_0})} = \frac{1}{V_m C} + \frac{C - 1}{V_m C} \frac{p}{p_0} \quad (2.3)$$

donde:

$p$  = presión del gas;

$p_0$  = presión de saturación a la temperatura de trabajo;

$V_{ad}$  = volumen adsorbido;

$V_m$  = volumen de la monocapa;

$C$  = constante que depende del calor de adsorción.

Gráficamente se determina  $V_m$  a partir de la pendiente y la ordenada al origen, y se calcula:

$$S_g = V_m \frac{S_0}{W_0} \quad (2.4)$$

donde:

$S_g$  = superficie específica;

$S_0$  = superficie que cubriría un mol de vapor condensado sobre la misma;

$W_0$  = peso de la muestra al vacío.

### 3.- Análisis de difracción de rayos X.

Se utilizó un equipo marca Philips, modelo PW 1010 con el objeto de obtener las características del soporte y compuestos de níquel depositados sobre el mismo en los catalizadores frescos. El anticátodo era de Cu, usándose la línea  $K_\alpha$  del mismo.

### 4.- Análisis por fluorescencia de rayos X.

Se realizó la determinación cuantitativa del contenido de Ni mediante la utilización de esta técnica. Las mediciones se hicieron en el mismo equipo mencionado en el apartado anterior.

5.- Estudio por reducción con temperatura programada.

Se utilizó para este estudio un equipo de análisis diferencial con programación lineal de temperatura fabricado por la firma Gebrüder Netzch, acoplado al detector de conductividad térmica del cromatógrafo como se muestra en la Figura II.3. De esta manera, se pudo registrar el consumo de H<sub>2</sub> producido en las distintas etapas de reducción en función de la temperatura. Esto permitió corroborar la existencia de distintas especies de iones Ni dentro de la estructura sólida del catalizador, que fueron también detectados por otras técnicas.

6.- Estudio por espectroscopía de fotoelectrones.

Los espectros fueron obtenidos en un equipo Vacuum Generators ESCA 2, con radiación excitadora Al<sub>Kα</sub> (hν = 1486,6 eV) siendo la energía de análisis de 90 eV. Un acumulador de señal Tracor Northern NS 560 fue usado para mejorar la relación señal/ruido.

Esta técnica está basada en la medición, con alto poder de resolución, de la energía cinética de los electrones emitidos por los átomos de un material irradiado por un haz monocromático de rayos X blandos. A partir de la ecuación de Einstein del Efecto Fotoeléctrico (1905), se puede calcular la energía de enlace de dicho electrón:

$$h\nu = E_c + E_e \quad (2.5)$$

Con este análisis puede obtenerse información sobre el estado de oxidación y el entorno químico de los elementos estudiados, lo cual es sumamente importante en catalizadores si pensamos que se trata de una técnica esencialmente de superficie.

Para efectuar las mediciones, las muestras fueron espolvoreadas sobre una cinta adhesiva de doble faz. Se registraron los espectros de los niveles Ni<sub>2p3/2</sub>, O<sub>1s</sub>, Al<sub>2s</sub>, como así también, el espectro general de cada muestra con lo cual se obtuvo un análisis cualitativo de las mismas. Las energías de enlace fueron referidas a la línea C<sub>1s</sub> a 285,0 eV. Las áreas de los picos



son consideradas las intensidades de los mismos y fueron medidas por planimetría y normalizadas por los factores de escala del registro, y por unidad de tiempo de acumulación de la señal. La intensidad del pico de Ni fue la suma de la línea principal y la de su satélite.

#### 7.- Estudio por Espectroscopía de Reflectancia Difusa UV-visible.

Los espectros de ERD fueron obtenidos en un espectrómetro Beckman Acta M IV usando MgO como referencia.

La teoría del campo cristalino permite calcular la diferencia de energía entre los niveles d incompletos de los iones de transición, a partir de las propiedades de simetría del campo eléctrico en el cristal. Esta teoría supone que el campo activo depende sólo de los iones que constituyen la primera esfera de coordinación del ión central. La posición y el número de bandas de absorción que identifican las transiciones electrónicas nos permiten conocer la estructura del campo de ligandos del ión central y por lo tanto inferir de ella ciertas propiedades del sólido que tienen relación directa con la actividad catalítica del mismo.

Las muestras se introdujeron en el espectrómetro en forma de pastillas compactadas a una presión de  $2 \text{ Ton/cm}^2$ . Las medidas se realizaron en el rango de longitudes de onda comprendido entre 800 y 230 nm.

Para efectuar las determinaciones de los parámetros cinéticos de la metanación a partir de  $\text{CO}_2$  e  $\text{H}_2$  se utiliza un catalizador comercial y para la comparación de actividades se dispuso de otros dos también comerciales, fabricados por distintas compañías. En adelante los denominaremos G, T y C, respectivamente. Los tres son a base de níquel sobre distintos soportes.

Los resultados obtenidos a partir de las cinco primeras técnicas mencionadas se muestran en la Tabla II. 1.

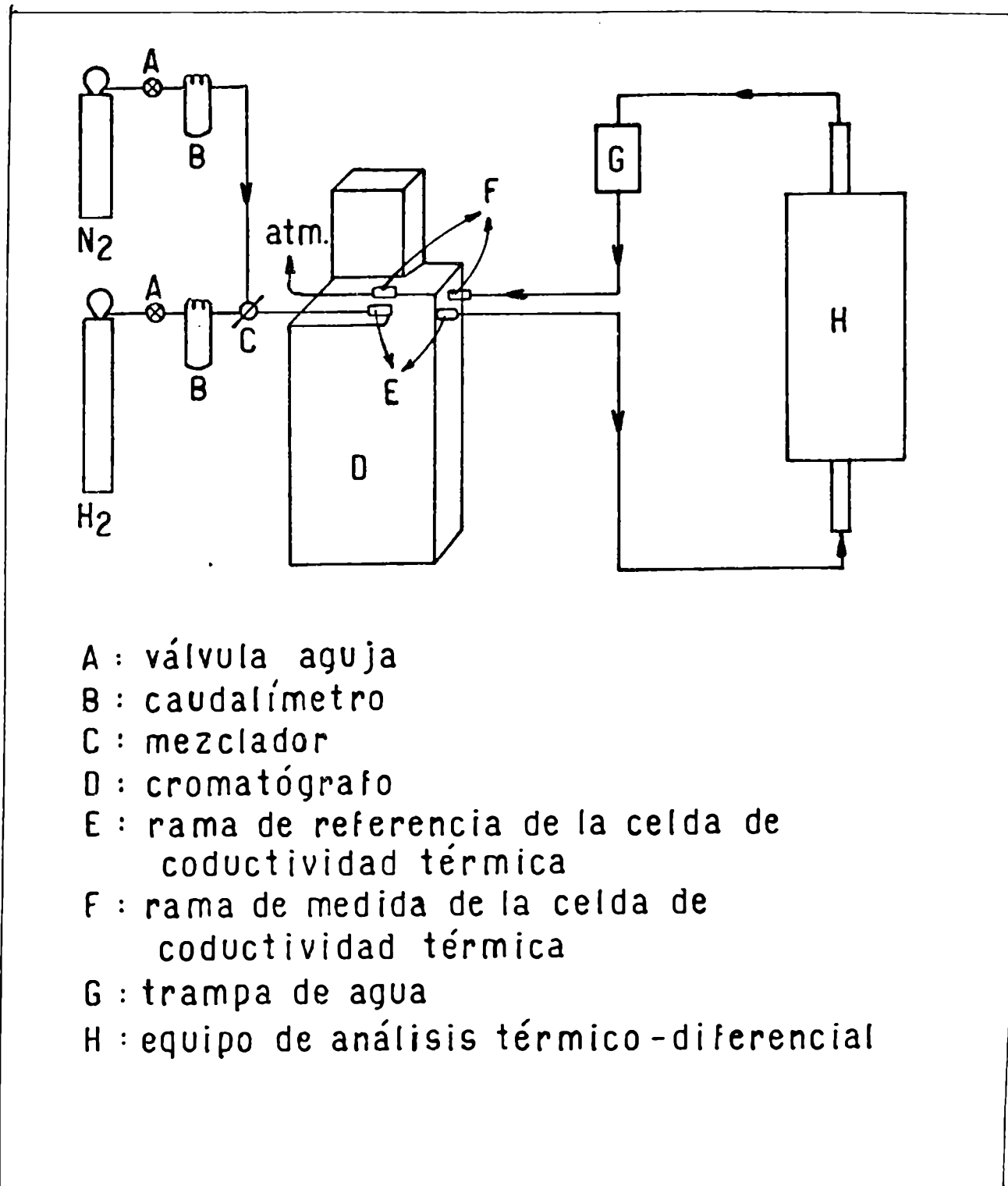


Figura II.3

TABLA II-1

Catal.	% NiO	Sup. Especif. (m <sup>2</sup> /g)	Porosidad	Densidad (g/cm <sup>3</sup> )	Vol. Poros (cm <sup>3</sup> /g)	Color
G	24,1	83	0,30	2,94	0,149	Gris oscuro
T	19,0	5	0,42	3,29	0,224	Gris pálido
C	30,8	30	0,43	3,96	0,186	Celeste

#### II.4. OPERACION DEL EQUIPO

El reactor se cargaba con una cantidad pesada de catalizador. Este era colocado sobre una capa de partículas de  $\alpha$ -alúmina. Por encima del lecho de catalizador se colocaba una nueva capa de partículas de  $\alpha$ -alúmina de tamaño similar al de aquél. El extremo de la vaina donde iba ubicada la termocupla quedaba en el centro del lecho catalítico.

Cuando se colocaba una carga fresca de catalizador se lo reducía durante 4 horas con hidrógeno a 650°C.

Para la puesta en marcha del equipo, se realizaban las siguientes operaciones: se hacía circular hidrógeno por la línea con el fin de eliminar todo el aire del sistema. Al cabo de 20 minutos se procedía a encender las cintas calefactoras y el horno. La temperatura en el reactor iba aumentando a razón de 10°C por minuto hasta alcanzar la temperatura de trabajo. Se mantenía el reactor durante aproximadamente media hora a esta temperatura y siempre en corriente de hidrógeno con el fin de asegurar la reducción del catalizador. Al cabo de este tiempo, el sistema ya estaba preparado para dar comienzo a la reacción. Toda la línea, desde el reactor hasta el refrigerante estaba a aproximadamente 200°C. Se comenzaba entonces a alimentar dióxido de carbono y helio, además del hidrógeno según los caudales previamente estipulados. Al finalizar las corridas diarias se barría el sistema con  $H_2$  y se mantenía en atmósfera reductora hasta comenzar las nuevas experiencias. De esta manera se evitaba la reoxidación del catalizador. Al finalizar la jornada se repetía la primer corrida del día para corroborar que la actividad del catalizador estaba intacta. Si los resultados no eran repetitivos se procedía a renovar el mismo.

## II.5. ENSAYOS PREVIOS

Estas experiencias se realizaron con el objeto de analizar el comportamiento del sistema en funcionamiento y así poder determinar las condiciones operativas apropiadas.

En estos ensayos exploratorios se hicieron corridas a 600°C y en base al análisis de las muestras extraídas, se pudo determinar la cantidad de catalizador a utilizar y los caudales adecuados para obtener conversiones menores del 50%, lo cual permitía asegurar que el reactor se comportaba como diferencial (Ver Apéndice II).

Además con estas experiencias se pudo determinar el tiempo necesario para que el sistema alcance el estado estacionario, que fue de 1 hora. El método para establecer este período de tiempo consistió en tomar muestras cada quince minutos desde el momento en que se comenzaba a alimentar el reactor. Se comprobó que después de 1 hora de funcionamiento se obtenía una conversión constante en el tiempo.

Se realizó un ensayo en blanco, con el reactor relleno de partículas de  $\alpha$ -alúmina. Se introdujeron los reactivos a 600°C y no se observó conversión alguna de los mismos.

## II.6. ANALISIS CROMATOGRAFICO

Los efluentes del reactor, después de eliminar el agua y el dióxido de carbono, se analizaban por cromatografía en fase gaseosa. La selección de la columna y de las condiciones de trabajo se realizó en base a la información obtenida de bibliografía (Ver Apéndice I.).

Se utilizó una columna de acero inoxidable de 2 m de longitud y 2 mm de diámetro interno, rellena con tamiz molecular 5 A de tamaño de partícula de 40-80 Mesh. Esta columna tiene la propiedad de retener componentes como agua y dióxido de carbono desactivándose con el tiempo. Esto trajo como consecuencia la necesidad de proceder periódicamente a la reactivación de la misma por calentamiento a 350°C durante un período de 3 horas en corriente de nitrógeno.

Se utilizó un cromatógrafo Carlo Erba modelo Fractovap G.V. con detector de conductividad térmica a filamentos. Se empleó He como gas portador a un caudal de 50 cm<sup>3</sup>/min. La temperatura del horno fue de 45°C y la del detector de 160°C.

Con estas condiciones de trabajo se lograron los siguientes tiempos de retención: para el hidrógeno: 24 seg; para metano 2 min 30 seg y para monóxido de carbono 7 min. Un cromatograma típico puede observarse en la Figura II.4.

Se utilizó un registrador Sargent Welch provisto de integrador mecánico de áreas Disc, modelo 204 con el cual se midió la superficie de los picos.

A fin de poder realizar las medidas cuantitativas se procedió a calibrar el detector.

El detector de conductividad térmica responde de manera distinta según los gases debido a las diferencias de sus conductividades térmicas. Así es que cantidades iguales de sustancias distintas generan picos de áreas distintas. Esto se resuelve en base a factores de respuesta que pueden ser relati-

ivos o absolutos.

Para la calibración relativa se utiliza un patrón, al que se le asigna un factor unitario. En nuestro caso podría ser el nitrógeno pero su tiempo de retención es bastante similar al del metano (2 min). Se recurrió entonces a la calibración absoluta. El factor de respuesta absoluto se define como el área de pico por milimol de sustancia inyectada. Es decir, se determinan las áreas de pico en función de los moles de sustancia inyectada para los distintos componentes de interés.

Para este fin se construyeron tomamuestras de distintas capacidades. El volumen de éstos se determina pesándolos vacío primero, y luego llenos con agua destilada (este procedimiento se realizó varias veces para disminuir el error en la determinación); conociendo la masa y la densidad del agua a la temperatura de trabajo se calculó el volumen de cada tomamuestra. A cada volumen así medido, se le adicionó el volumen muerto de la válvula de inyección. Suponiendo válida la ley de los gases ideales pueden conocerse los moles de gas inyectado.

Para dosar pequeñas cantidades de sustancia y obtener así puntos cercanos al origen se trabajó con el tomamuestra de menor volumen y se analizaron mezclas de la sustancia a determinar con otro gas, en proporciones perfectamente conocidas. En este caso se utilizó nitrógeno como diluyente.

Cuando se analizó hidrógeno se observó que para bajas concentraciones, los picos cromatográficos adoptaban una forma especial, que dificultaba la medición de las áreas correspondientes. Este es un problema que se presenta siempre que se analiza  $H_2$  con He como gas portador. Castello y col. (36) demuestran que en las condiciones de este trabajo, si se asegura la constancia de la temperatura del detector, temperatura de columna e intensidad de corriente que circula por el detector, puede medirse la altura de pico en lugar del área. Además también se muestra de qué forma deberá medirse dicha altura para que la curva que resulta de graficar dicho parámetro vs. número de moles, sea válida.

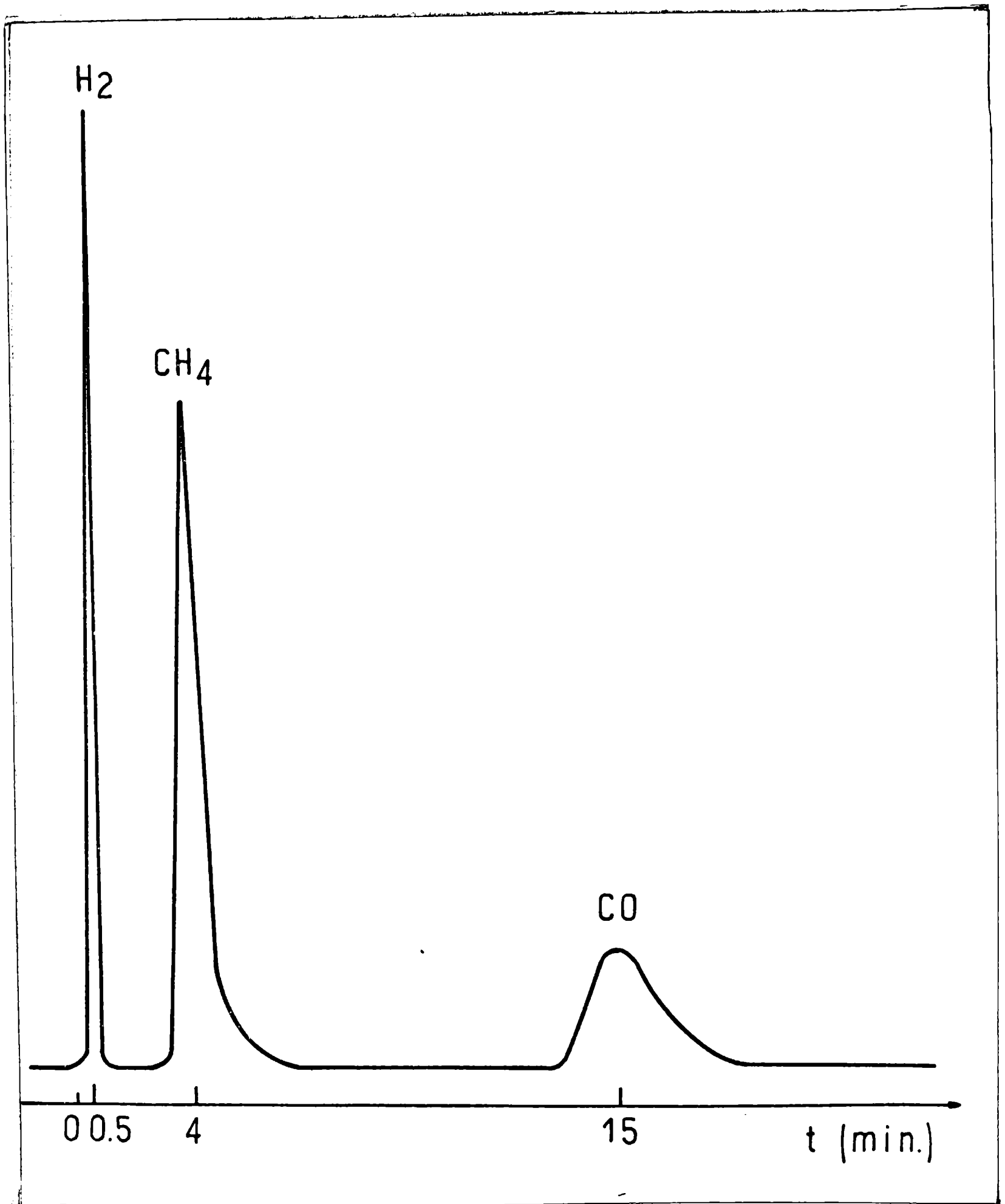


Figura II.4

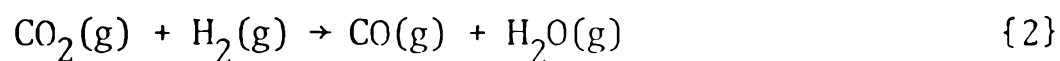
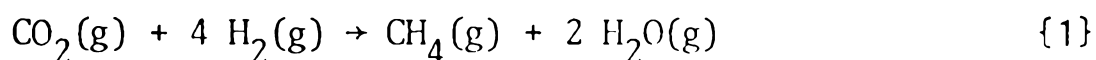


## II.7. CALCULOS

El cálculo de la velocidad de reacción se realizó sobre la base de que el reactor utilizado se comportaba como diferencial y que tanto los efectos difusionales como térmicos podían considerarse despreciables (Ver Apéndice II).

En cada experiencia se conocía el número de moles de CO y de H<sub>2</sub> midiendo las áreas de los respectivos picos cromatográficos.

Nuestro sistema puede considerarse constituido por solamente dos reacciones linealmente independientes. Ellas son:



y llamando  $X_1$  y  $X_2$  a los avances de las reacciones {1} y {2}, respectivamente, podemos calcular el número de moles iniciales de CO<sub>2</sub> en función de los mismos. Si además definimos la conversión de CO<sub>2</sub>:

$$x_{\text{CO}_2} = \frac{C_{\text{CO}_2}^{\circ} - C_{\text{CO}_2}}{C_{\text{CO}_2}^{\circ}} \quad (2.6)$$

resulta:

$$x_{1\text{CO}_2} = \frac{X_1}{C_{\text{CO}_2}^{\circ}} \quad x_{2\text{CO}_2} = \frac{X_2}{C_{\text{CO}_2}^{\circ}} \quad (2.7)$$

La ecuación de balance de materia para el componente de referencia en un reactor tubular flujo pistón, en estado estacionario es:

$$F_V dx_i = \hat{r}_i d m_c \quad (2.8)$$

lo cual es equivalente a:

$$C_{i0} dx_i = \hat{r}_i \rho_b dt_R \quad (2.9)$$

donde

$$t_R = \frac{m_c C_{i0}}{F_v \rho_b} \quad (2.10)$$

Donde la velocidad de reacción se puede calcular de:

$$\hat{r}_1 = \frac{x_1 Q_{CO_2} P_{CO_2}}{m_c RT} \quad (2.11)$$

$$\hat{r}_2 = \frac{x_2 Q_{CO_2} P_{CO_2}}{m_c RT} \quad (2.12)$$

### III. RESULTADOS OBTENIDOS

#### III.1. RANGO DE VARIABLES ANALIZADAS

Se llevaron a cabo mediciones experimentales utilizando el catalizador G, en las cuales se variaron la presión parcial de entrada de dióxido de carbono entre 58 y 210 mm de Hg, la relación de  $H_2 : CO_2$  entre 2,5 y 11 y el caudal de  $CO_2$  entre 16 y 55  $cm^3/min$ , a temperaturas de 441, 535, 574, 608 y 644°C.

Con el fin de comparar las actividades de los catalizadores G, T y C se realizaron también medidas de velocidad de reacción a 574°C sobre los catalizadores T y C.

### III.2. RESULTADOS OBTENIDOS

En las Tablas III.1 a III.6 se muestran los resultados de conversión y velocidad de reacción para los tres catalizadores.

El objetivo es, entonces, establecer la ecuación cinética que mejor ajuste los resultados experimentales y obtener los valores de los parámetros correspondientes.

Para ésto, se efectuó una regresión no lineal siguiendo el método de Marquardt (63), el cual a partir de valores iniciales de los parámetros calcula mediante un procedimiento iterativo, los mejores valores de los mismos (Apéndice III). Se utilizó un programa realizado por Marquardt, que aplica su método, el que además de proporcionar los valores de los parámetros, también estima el error standard de éstos, y el de la correlación.

TABLA III-1  
(Catalizador G)

N°	T <sub>A</sub> (°K)	P <sub>A</sub> (mm Hg)	V (cm <sup>3</sup> )	A <sub>CH<sub>4</sub></sub> (U.A.)	A <sub>CO</sub> (U.A.)
1	292	766,5	6,7183	1945	4657
2	292	766,5	6,7183	1320	3520
3	292	766,5	6,7183	1398	4647
4	295	767,4	6,7183	2123	6047
5	295	765,0	6,7183	1873	4207
6	297	757,0	6,7183	2752	16453
7	296	760,0	6,7183	4880	18507
8	295	765,0	6,7183	2467	16720
9	294	762,0	6,7183	5272	12928
10	297	762,0	6,7183	2463	8924
11	292	767,0	6,7183	2613	13157
12	294	759,5	6,7183	3000	7613
13	291	772,0	6,7183	3067	8907
14	291	765,3	6,7183	46976	35568
15	291	765,3	6,7183	39808	20909
16	291	765,3	6,7183	29296	9880
17	291	765,3	6,7183	31360	9474
18	291	761,6	6,7183	28800	8838
19	291	761,6	6,7183	29248	9024

TABLA III-1  
(Continuación)

Nº	$Q_{CO_2}$ (cm <sup>3</sup> /min)	$Q_{H_2}$ (cm <sup>3</sup> /min)	$Q_{He}$ (cm <sup>3</sup> /min)	$X_1 \cdot 10^5$	$X_2 \cdot 10^5$
1	17,5	165,0	0	0,267	0,647
2	17,5	120,0	45,0	0,231	0,558
3	17,5	100,0	65,0	0,236	0,646
4	17,4	118,9	46,1	0,278	0,755
5	17,5	143,1	21,8	0,263	0,612
6	45,0	130,3	24,6	0,316	1,532
7	27,5	83,5	18,5	0,452	1,680
8	55,0	129,0	16,0	0,298	1,551
9	19,5	78,0	5,5	0,479	1,274
10	27,5	134,0	0	0,298	0,974
11	20,1	160,6	19,3	0,307	1,291
12	16,0	170,0	0	0,331	0,875
13	16,0	186,0	5,7	0,335	0,973
14	40,0	120,0	0	4,695	2,846
15	28,0	120,0	10,0	3,915	1,851
16	21,0	120,0	25,0	2,740	1,047
17	20,8	120,6	18,7	2,969	1,016
18	20,0	125,0	21,0	2,685	0,968
19	20,0	135,0	11,0	2,734	0,982

TABLA III-1  
(Continuación)

N°	$P_{CO_2}^O$ (mm Hg)	$P_{CO_2}^S$ (mm Hg)	$P_{H_2}^C$ (mm Hg)	$P_{He}^O$ (mm Hg)	$x_1$	$x_2$
1	73,5	52,5	692,9	0	0,118	0,183
2	73,5	55,4	503,9	188,9	0,096	0,155
3	73,5	53,1	419,9	272,9	0,103	0,184
4	73,5	49,5	500,0	193,9	0,123	0,227
5	73,5	53,3	600,0	91,5	0,114	0,175
6	170,3	134,4	493,2	93,4	0,041	0,187
7	161,4	120,3	490,0	108,5	0,068	0,215
8	210,4	177,5	493,2	61,2	0,029	0,143
9	144,3	110,2	577,0	40,7	0,082	0,184
10	129,7	103,3	632,2	0	0,054	0,163
11	77,0	40,0	616,0	74,0	0,098	0,398
12	65,3	37,0	694,1	0	0,132	0,313
13	58,9	28,0	685,4	27,6	0,146	0,391
14	191,3	107,0	573,9	0	0,314	0,207
15	135,4	53,4	581,2	48,4	0,492	0,278
16	96,4	31,3	553,2	115,2	0,495	0,196
17	99,5	32,8	575,7	89,7	0,497	0,180
18	91,8	27,9	573,5	96,3	0,498	0,191
19	91,8	26,9	619,4	50,5	0,546	0,194

TABLA III-1  
(Continuación)

N°	T <sub>A</sub> (°K)	P <sub>A</sub> (mm Hg)	V (cm <sup>3</sup> )	A <sub>CH<sub>4</sub></sub> (U.A.)	A <sub>CO</sub> (U.A.)
20	292	767,0	6,7183	5300	12300
21	292	765,0	6,7183	12300	34100
22	292	767,0	6,7183	2464	11553
23	292	765,0	6,7183	2740	12320
24	292	765,0	6,7183	15500	44000
25	292	770,0	6,7183	6200	18320
26	294	759,5	6,7183	5800	-----
27	292	765,0	6,7183	3453	-----
28	292	763,0	6,7183	18720	39360
29	292	770,0	6,7183	18520	50220
30	294	759,5	6,7183	3886	-----
31	292	765,0	6,7183	3553	-----



TABLA III-1  
(Continuación)

N°	$Q_{CO_2}$ (cm <sup>3</sup> /min)	$Q_{H_2}$ (cm <sup>3</sup> /min)	$Q_{He}$ (cm <sup>3</sup> /min)	$X_1 \cdot 10^{-5}$	$X_2 \cdot 10^{-5}$
20	20,1	160,6	19,3	0,481	1,226
21	20,0	91,2	0	1,032	2,745
22	16,0	170,0	0	0,298	1,16
23	16,1	187,6	5,7	0,453	1,223
24	20,0	91,2	0	1,310	3,386
25	20,0	160,0	20,0	0,540	1,666
26	16,0	170,0	0	0,516	-----
27	16,1	187,6	5,7	0,359	-----
28	20,1	90,9	0	1,610	3,092
29	19,9	90,2	0	1,501	3,772
30	16,0	170,0	0	0,387	-----
31	16,1	187,6	5,7	0,365	-----

TABLA III-1  
(Continuación)

Nº	$P_{CO_2}^O$ (mm Hg)	$P_{CO_2}^S$ (mm Hg)	$P_{H_2}^O$ (mm Hg)	$P_{He}^O$ (mm Hg)	$x_1$	$x_2$
20	77,0	48,15	616,0	74,0	0,144	0,369
21	138,2	93,3	628,8	0	0,152	0,398
22	65,9	42,08	701,0	0	0,136	0,423
23	58,9	45,26	685,4	20,9	0,129	0,498
24	138,2	60,1	628,8	0	0,187	0,500
25	77,0	31,2	616,0	77,0	0,162	0,497
26	65,3	31,7	694,1	0	0,187	-----
27	58,9	23,5	685,4	21,0	0,147	--- --
28	138,2	67,4	624,8	0	0,220	0,485
29	138,2	51,8	631,8	0	0,210	0,499
30	65,3	28,7	694,1	0	0,142	- - - -
31	58,9	21,8	685,4	20,9	0,149	-----

TABLA III-2  
(Catalizador G)

N°	T <sub>R</sub> (°K)	H <sub>2</sub> /CO <sub>2</sub>	m <sub>C</sub> (g)	$\hat{r}_1 \cdot 10^4$ (mol/min g)	$\hat{r}_2 \cdot 10^4$ (mol/min g)
1	714	9,4	0,2106	0,290	0,703
2	714	6,8	0,2106	0,253	0,609
3	714	5,7	0,2106	0,257	0,705
4	714	6,8	0,2106	0,301	0,818
5	714	8,2	0,2106	0,287	0,667
6	714	3,0	0,2106	0,752	3,651
7	714	3,0	0,2106	0,660	2,452
8	714	2,3	0,2106	0,814	4,236
9	714	4,0	0,2106	0,509	1,354
10	714	4,9	0,2106	0,465	1,522
11	847	8,0	0,2106	0,379	1,595
12	847	10,6	0,2106	0,330	0,873
13	847	11,6	0,2106	0,338	0,982
14	847	3,0	1,0000	1,400	0,848
15	847	4,3	1,0000	0,949	0,448
16	847	5,7	1,0000	0,579	0,221
17	847	5,8	1,0000	0,608	0,208
18	847	6,2	1,0000	0,547	0,197
19	847	6,7	1,0000	0,554	0,199

TABLA III-2  
(Continuación)

N°	T <sub>R</sub> (°K)	H <sub>2</sub> /CO <sub>2</sub>	m <sub>C</sub> (g)	$\hat{r}_1 \cdot 10^4$ (mol/min g)	$\hat{r}_2 \cdot 10^4$ (mol/min g)
20	808	8	0,2106	0,581	1,489
21	808	4,5	0,2106	1,099	2,842
22	808	10,6	0,2106	0,375	1,4639
23	808	11,6	0,2106	0,320	1,231
24	881	4,5	0,2106	1,348	3,837
25	881	8	0,2106	0,649	2,057
26	881	10,6	0,2106	0,506	-----
27	881	11,6	0,2106	0,363	-----
28	917	4,5	0,2106	1,601	3,521
29	917	4,6	0,2106	1,510	4,243
30	917	10,6	0,2106	0,384	-----
31	917	11,6	0,2106	0,369	-----

TABLA III-3  
(Catalizador C)

N°	T <sub>A</sub> (°K)	P <sub>A</sub> (mm Hg)	V (cm <sup>3</sup> )	A <sub>CH<sub>4</sub></sub> (U.A.)	A <sub>CO</sub> (U.A.)
32	300	761,0	0,6718	900	5527
33	299	761,0	0,6718	767	8790
34	300	759,0	0,6718	1517	19667
35	300	759,0	0,6718	783	7580

TABLA III-3  
(Continuación)

N°	$Q_{CO_2}$ (cm <sup>3</sup> /min)	$Q_{H_2}$ (cm <sup>3</sup> /min)	$Q_{He}$ (cm <sup>3</sup> /min)	$X_1' 10^5$	$X_2' 10^5$
32	16,3	189,1	4,6	0,208	0,715
33	17,6	100,7	64,0	0,200	0,964
34	20,2	87,74	2,9	0,242	1,763
35	16,0	170	0	0,202	0,872

TABLA III-3  
(Continuación)

N°	$P_{CO_2}^o$ (mm Hg)	$P_{CO_2}^s$ (mm Hg)	$P_{H_2}^o$ (mm Hg)	$P_{He}^o$ (mm Hg)	$x_1$	$x_2$
32	58,9	36,3	685,4	16,6	0,076	0,277
33	73,5	45,4	419,9	267,5	0,054	0,324
34	138,2	95,0	600,0	20,8	0,036	0,287
35	65,0	38,8	694,0	0	0,061	0,327

TABLA III-4  
(Catalizador C)

N°	T <sub>R</sub> (°K)	H <sub>2</sub> /CO <sub>2</sub>	m <sub>C</sub> (g)	$\hat{r}_1 \cdot 10^5$ (mol/min g)	$\hat{r}_2 \cdot 10^5$ (mol/min g)
32	847	11,6	0,3267	0,139	0,477
33	847	5,7	0,3267	0,142	0,684
34	847	4,3	0,3267	0,178	1,292
35	847	10,6	0,3267	0,131	0,568



TABLA III-5  
(Catalizador T)

N°	T <sub>A</sub> (°K)	P <sub>A</sub> (mm Hg)	V (cm <sup>3</sup> )	A <sub>CH<sub>4</sub></sub> (U.A.)	A <sub>CO</sub> (U.A.)
36	300	757,5	0,6718	389	5600
37	300	757,5	0,6718	1032	16027
38	299	766,0	0,6718	315	6587
39	299	766,0	0,6718	290	13040
40	299	766,0	0,6718	440	21547
41	299	766,0	0,6718	340	16348
42	299	766,0	0,6718	244	5700

TABLA III-5  
(Continuación)

N°	$Q_{CO_2}$ (cm <sup>3</sup> /min)	$Q_{H_2}$ (cm <sup>3</sup> /min)	$Q_{He}$ (cm <sup>3</sup> /min)	$X_1 \cdot 10^5$	$X_2 \cdot 10^5$
36	15,9	170,0	0	0,180	0,720
37	20,2	87,9	2,8	0,215	1,501
38	16,2	187,9	5,9	0,176	0,796
39	39,2	117,5	43,3	0,175	1,282
40	49,6	148,8	1,6	0,183	1,896
41	44,4	133,2	22,4	0,178	1,524
42	20,6	150,5	28,9	0,173	0,728

TABLA III-5  
(Continuación)

N°	$P_{CO_2}^O$ (mm Hg)	$P_{CO_2}^S$ (mm Hg)	$P_{H_2}^O$ (mm Hg)	$P_{He}^O$ (mm Hg)	$x_1$	$x_2$
36	65,0	43,0	692,5	0	0,069	0,276
37	138,2	101,3	600,0	19,3	0,035	0,241
38	58,9	34,8	685,4	21,6	0,075	0,340
39	150,0	119,2	450,0	166,0	0,025	0,187
40	190,0	148,9	570,0	6,0	0,019	0,204
41	170,0	135,3	510,0	86,0	0,022	0,189
42	78,8	57,4	576,3	110,8	0,054	0,225

TABLA III-6  
(Catalizador T)

N°	T <sub>R</sub> (°K)	H <sub>2</sub> /CO <sub>2</sub>	m <sub>C</sub> (g)	$\hat{r}_1 \cdot 10^5$ (mol/min g)	$\hat{r}_2 \cdot 10^4$ (mol/min g)
36	847	10,6	0,5632	0,679	0,271
37	847	4,3	0,5632	0,918	0,640
38	847	11,6	0,5632	0,684	0,309
39	847	3,0	0,5632	1,432	1,048
40	847	3,0	0,5632	1,770	1,832
41	847	3,0	0,5632	1,593	1,365
42	847	7,3	0,5632	0,828	0,349

### III.3. ANALISIS DE LOS RESULTADOS

#### III.3.1. REACCION (1)

De acuerdo a la bibliografía se propone una ecuación cinética del tipo

$$\hat{r}_1 = k_1 p_{\text{CO}_2}^m p_{\text{H}_2}^n \left\{ 1 - \frac{1}{K_1} \frac{p_{\text{CH}_4} p_{\text{H}_2\text{O}}^2}{p_{\text{H}_2}^4 p_{\text{CO}_2}} \right\} \quad (3-1)$$

Como se trabajó lejos del equilibrio, el segundo término resulta despreciable de manera tal que esta ecuación se reduce a

$$\hat{r}_1 = k_1 p_{\text{CO}_2}^m p_{\text{H}_2}^n \quad (3-2)$$

Se realizó una regresión no lineal (Ver Apéndice III) de los datos obtenidos a 441°C y se registraron los siguientes valores:

$$m = 0,97 \pm 0,08$$

$$n = -0,29 \pm 0,27$$

De acuerdo a esto, como el valor de  $\underline{n}$  no es significativamente diferente de 0 y además  $\underline{m}$  es próximo a 1, se adoptaron dichos valores para  $m$  y  $n$  con lo cual la expresión de  $\hat{r}_1$  resulta:

$$\hat{r}_1 = k_1 p_{\text{CO}_2} \quad (3-3)$$

La Figura III.1 muestra la variación de  $\hat{r}_1$  con  $p_{\text{CO}_2}$ . El valor de  $\hat{k}_1$  obtenido es:

$$\hat{k}_1 = 0,426 \cdot 10^{-6} \pm 0,010 \cdot 10^{-6} \left( \frac{\text{mol}}{\text{min g mmHg}} \right)$$

Realizando a continuación, una regresión lineal de los resultados obtenidos a las diferentes temperaturas, se determinan los valores de  $k_1$  que se muestran en la Tabla III.7.

En la Figura III.2. se puede observar la variación de  $\hat{k}_1$  con la temperatura.

TABLA III-7

T (°C)	$k_1$
441	$0,426 \times 10^{-6}$
535	$0,796 \times 10^{-6}$
574	$0,840 \times 10^{-6}$
608	$1,119 \times 10^{-6}$
644	$1,219 \times 10^{-6}$

Se ha representado el  $\log \hat{k}_1$  en función de la inversa de la temperatura. De la pendiente de la recta se obtuvo el valor de E de activación de acuerdo a la ley de Arrhenius que resultó ser igual a:

$$E_a = 6,8 \text{ kcal/mol}$$

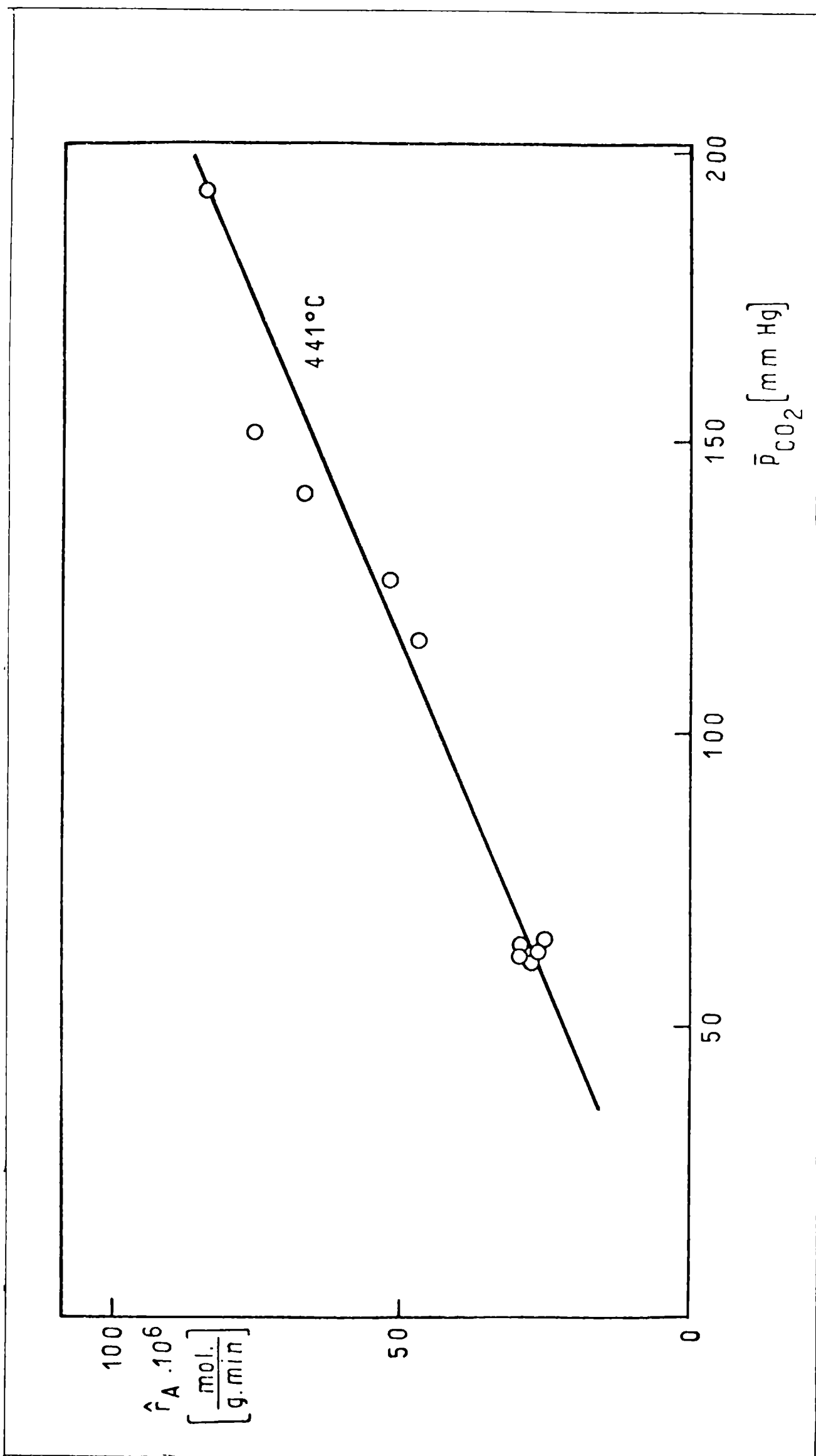


Figura III-1

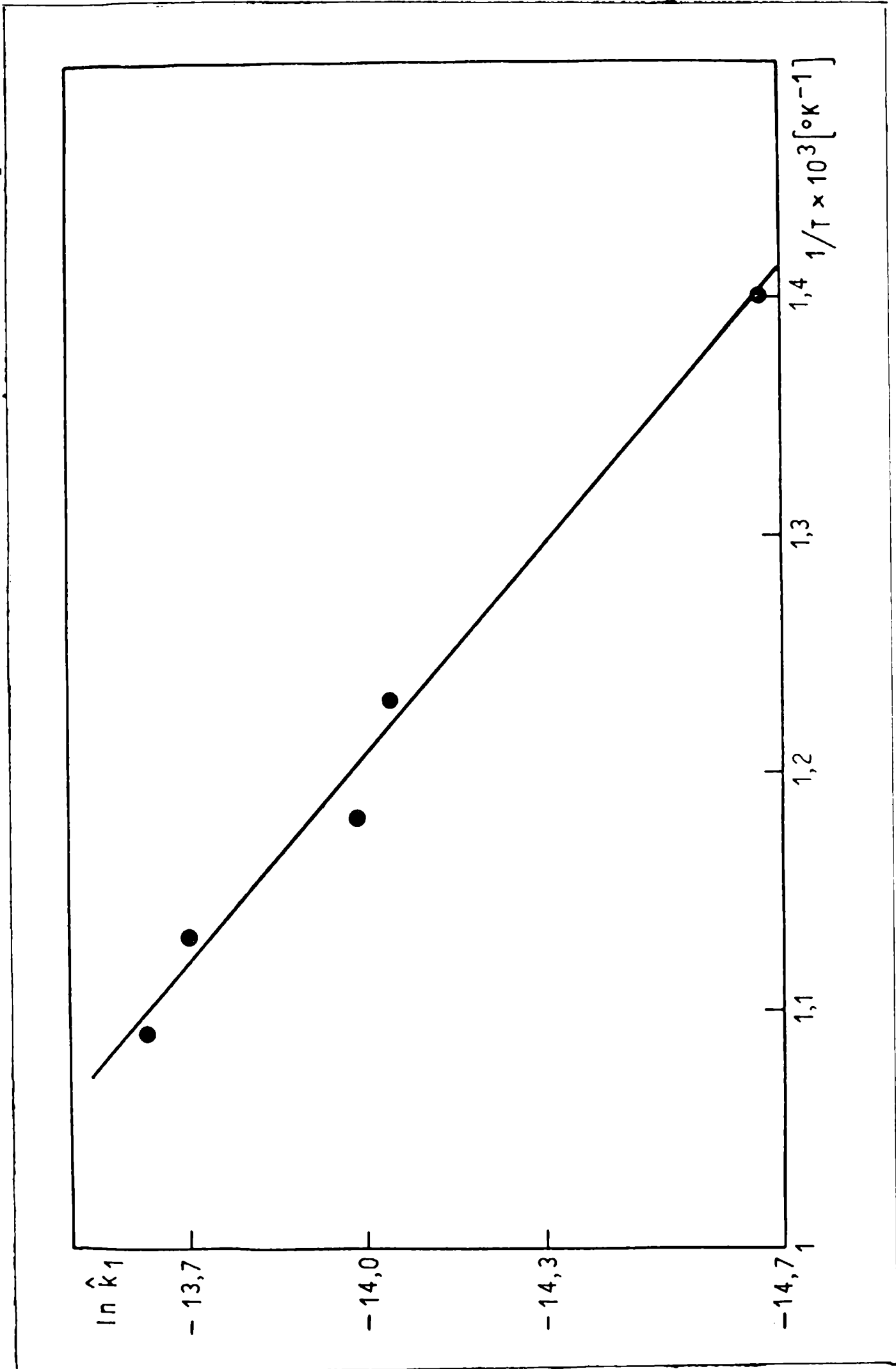


Figura III-2



### III.3.2. REACCION (2)

De acuerdo con las expresiones cinéticas encontradas en bibliografía para esta reacción, se pensó proponer una cinética tipo Langmuir-Hinshelwood suponiendo adsorción del dióxido de carbono y del agua sobre centros activos del catalizador. La expresión cinética resultante sería pues:

$$\hat{r}_2 = \frac{\hat{k}_2 p_{CO_2} p_{H_2} \left(1 - \frac{p_{CO} p_{H_2O}}{K_2 p_{CO_2} p_{H_2}}\right)}{1 + K_{CO_2} p_{CO_2} + K_{H_2O} p_{H_2O}} \quad (3-4)$$

Se correlacionaron los datos experimentales a 441°C con esta expresión y además con otra más sencilla correspondiente a una ley de tipo potencial (cinética homogénea):

$$\hat{r}_2 = \hat{k}_2 p_{CO_2} p_{H_2} \left(1 - \frac{p_{CO} p_{H_2O}}{K_2 p_{CO_2} p_{H_2}}\right) \quad (3-5)$$

Se compararon las sumas de los cuadrados de los residuos para ambas correlaciones (pHI) y se observó que utilizando el modelo de Langmuir-Hinshelwood, el pHI resultó igual a  $0,88 \cdot 10^{-7}$  mientras que para el modelo homogéneo, el pHI fue de  $0,60 \cdot 10^{-7}$ , lo cual indicó que la introducción de dos parámetros más ( $K_{CO_2}$  y  $K_{H_2O}$ ) no mejoró en lo absoluto la correlación.

Por lo tanto, se adoptó la expresión (3-5) y la constante cinética hallada resultó

$$\hat{k}_{II}(441^\circ C) = 0,248 \cdot 10^{-8} \pm 0,046 \cdot 10^{-8} \left(\frac{\text{mol}}{\text{g min mmHg}}\right)$$

La Figura III-3 muestra la variación de  $\hat{r}_2$  con la fuerza impulsora, en este caso:

$$p_{CO_2} p_{H_2} \left(1 - \frac{p_{CO} p_{H_2O}}{K_2 p_{CO_2} p_{H_2}}\right)$$

La dependencia de  $k_2$  con la temperatura se muestra en la Tabla III-8.

En la Figura III-4 se ha representado la expresión de Arrhenius en forma logarítmica. De la pendiente de la recta se ha calculado la energía de activación de la reacción (2) cuyo valor es:

$$E_a = 7,4 \text{ kcal/mol}$$

TABLA III-8

T (°C)	$k_2$ ( $\frac{\text{mol}}{\text{min g m}^2}$ )
441	$2,488 \times 10^{-9}$
535	$3,951 \times 10^{-9}$
574	$4,252 \times 10^{-9}$
608	$6,849 \times 10^{-9}$
644	$7,891 \times 10^{-9}$

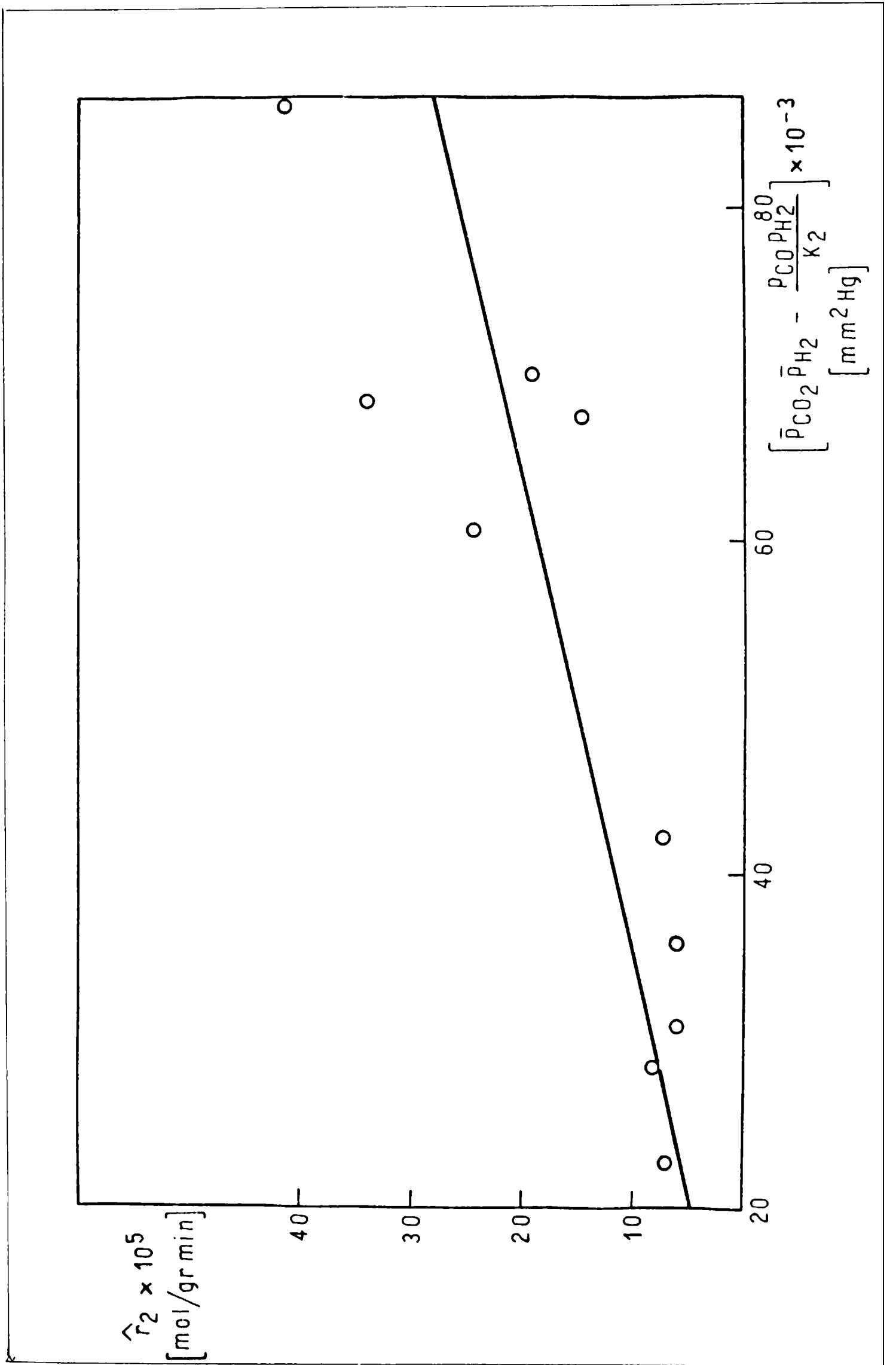


Figura III-3

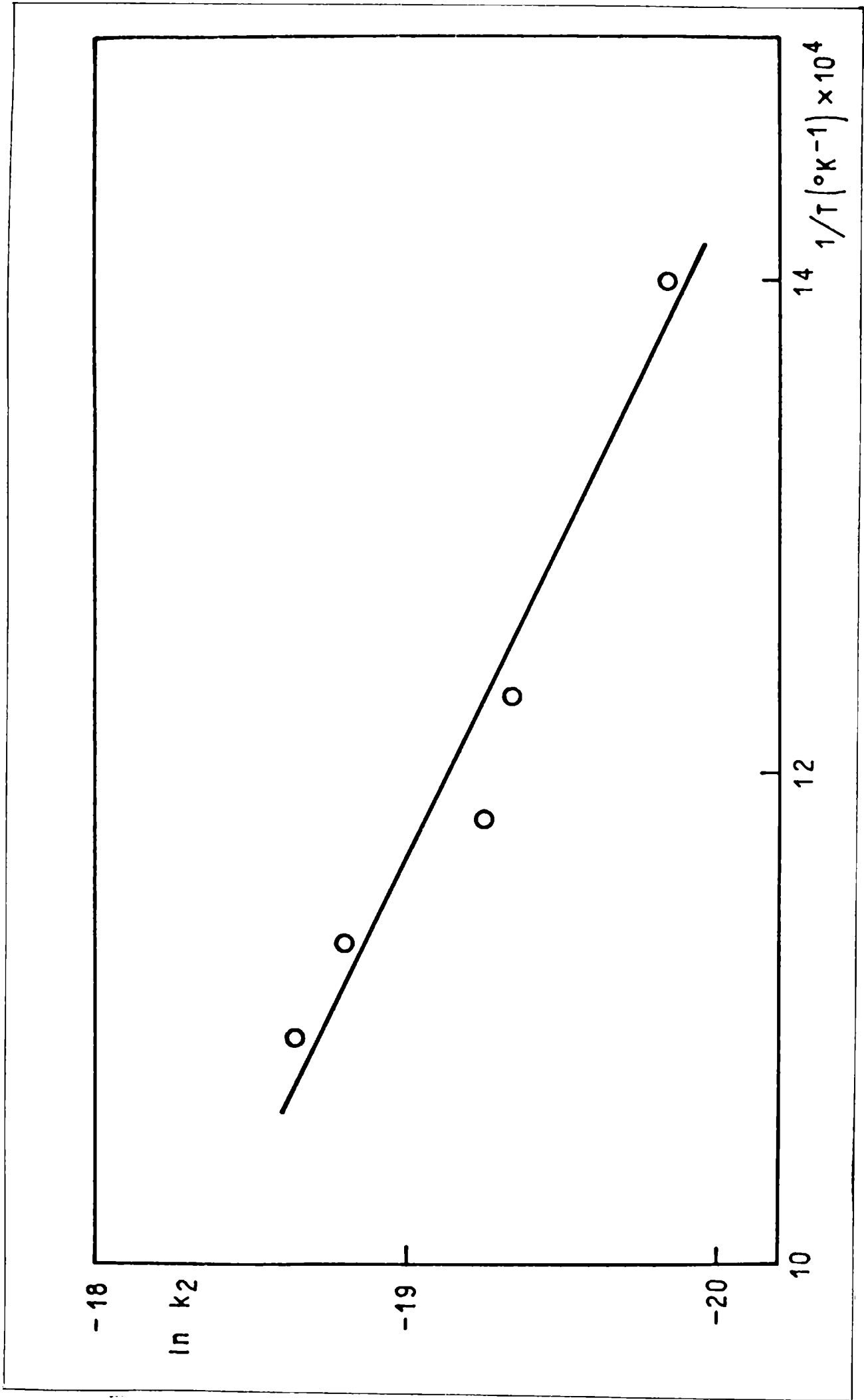


Figura III-4

### III.3.3. COMPARACION DE ACTIVIDAD DE LOS CATALIZADORES

En las Tablas III-3 a III-6 se muestran los valores de conversión y de velocidad de reacción para los catalizadores C y T a 574°C. En la Figura III-5 se representa el logaritmo de la velocidad de reacción  $\hat{r}_1$  en función de la presión parcial de CO<sub>2</sub> para los catalizadores T y C. En este gráfico se puede observar nuevamente que dicha variación es lineal con la presión parcial de CO<sub>2</sub> para los catalizadores T y C. Esto permitiría suponer que la reacción (1) es también de orden uno con respecto al CO<sub>2</sub> para estos catalizadores.

Como se puede observar la velocidad de reacción (1) por unidad de masa de catalizador es bastante más elevada para el catalizador G que para los otros dos, lo cual conduciría a pensar en una mayor actividad del mismo. Sin embargo, la comparación directa de velocidades de reacción para tres catalizadores de propiedades tan diferentes como los estudiados y cuyos métodos de preparación se desconocen por ser ellos comerciales, no nos permite determinar en forma simple cuál es en realidad el más activo.

Para poder extraer una conclusión más fundamentada a este respecto, se efectuó un estudio más profundo de los sólidos ya que la actividad de un catalizador para una reacción dada está íntimamente relacionada con la estructura sólida del mismo. Este es, pues, el contenido del capítulo IV.

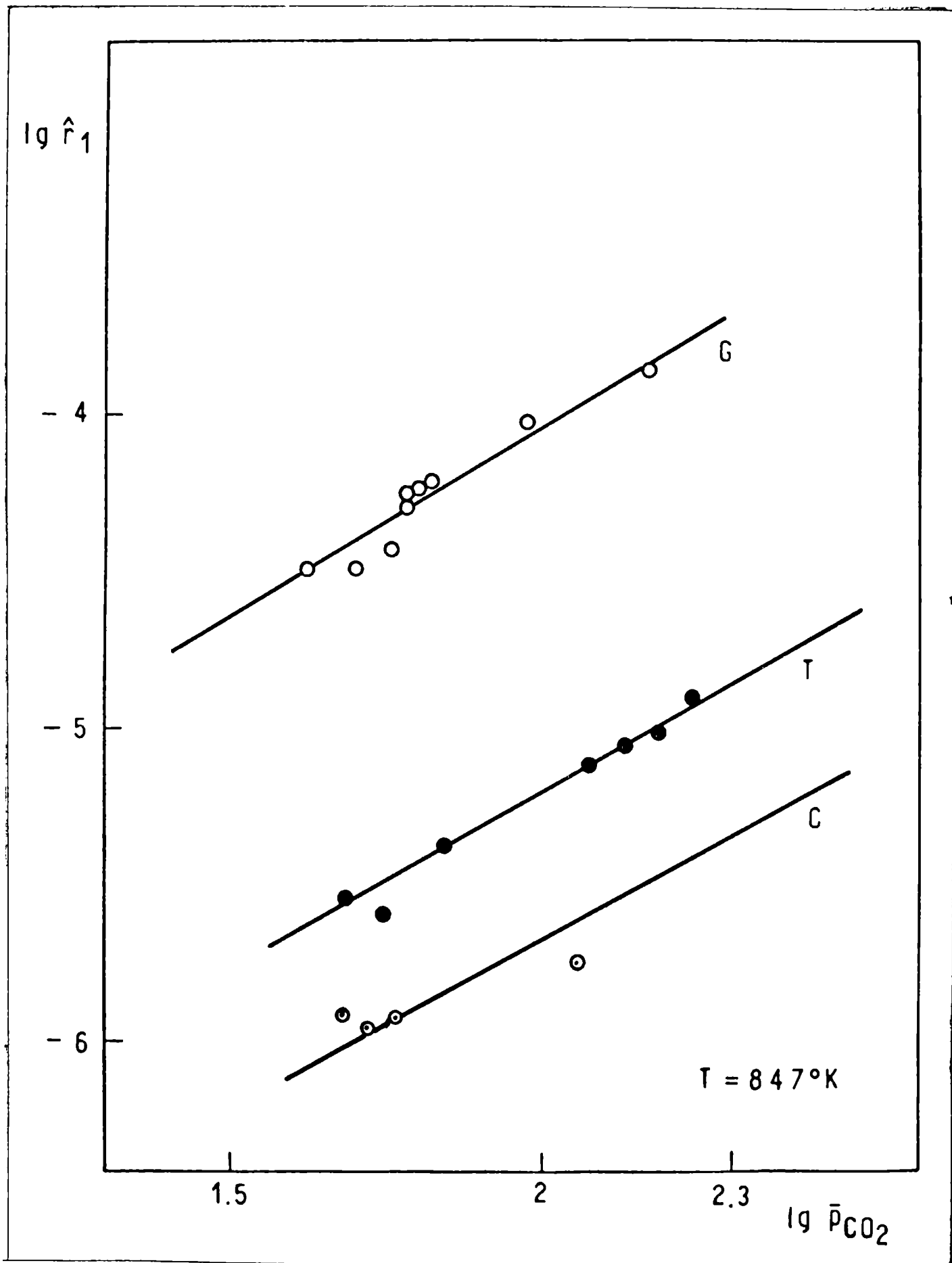


Figura III-5

#### IV. ESTRUCTURA DE LOS CATALIZADORES Y SU RELACION CON LA ACTIVIDAD CATALITICA

Como se ha visto en el capítulo III, el catalizador G fue utilizado para determinar los parámetros cinéticos de la reacción de metanación. Se eligió la temperatura de 574°C para comparar las actividades de los restantes catalizadores T y C (Tablas III.3-6). Se explicarán las diferencias encontradas a través de un estudio de los sólidos mediante el uso de técnicas espectroscópicas. A continuación se hará una descripción y discusión de los resultados obtenidos a partir de las mismas.

##### Compuestos modelos

Con la finalidad de comparar resultados, fue necesario preparar compuestos modelos tales como NiO y NiAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>. El primero fue obtenido por descomposición térmica de Ni(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> · 6 H<sub>2</sub>O (Merck p.a.), el que fue calentado a 300°C durante 2 horas, y posteriormente calcinado a 500°C durante 12 horas. El aluminato de níquel se preparó a partir de soluciones de NiSO<sub>4</sub> · 6 H<sub>2</sub>O (Merck p.a.) y de Al<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> · 18 H<sub>2</sub>O (Merck extrapuro), siguiendo la técnica usada en la referencia (37).

##### Difracción de rayos X

Los análisis por difracción de rayos X mostraron en el catalizador T, la presencia de NiO y NiAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>.

El catalizador G, por su parte, exhibió bandas correspondientes al NiO y a una mezcla de alúminas.

La presencia de diversas alúminas fue determinada en el espectro del catalizador C, el que además mostró bandas pertenecientes al NiO y al NiAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (Figura IV.1).

##### Espectroscopía de reflectancia difusa (ERD)

La Figura IV.2 muestra los espectros de reflectancia difusa de los cata

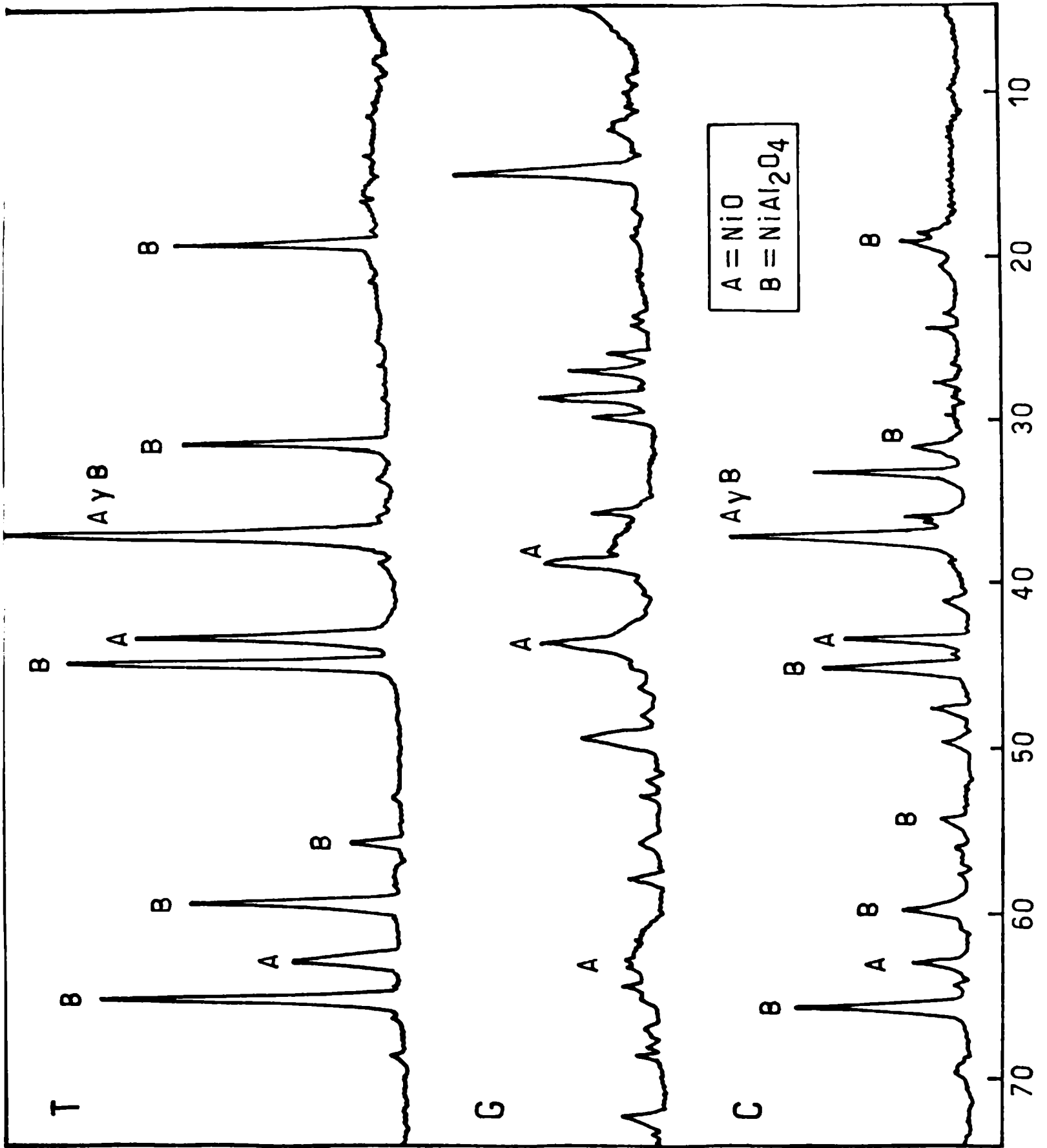


Figura IV-1



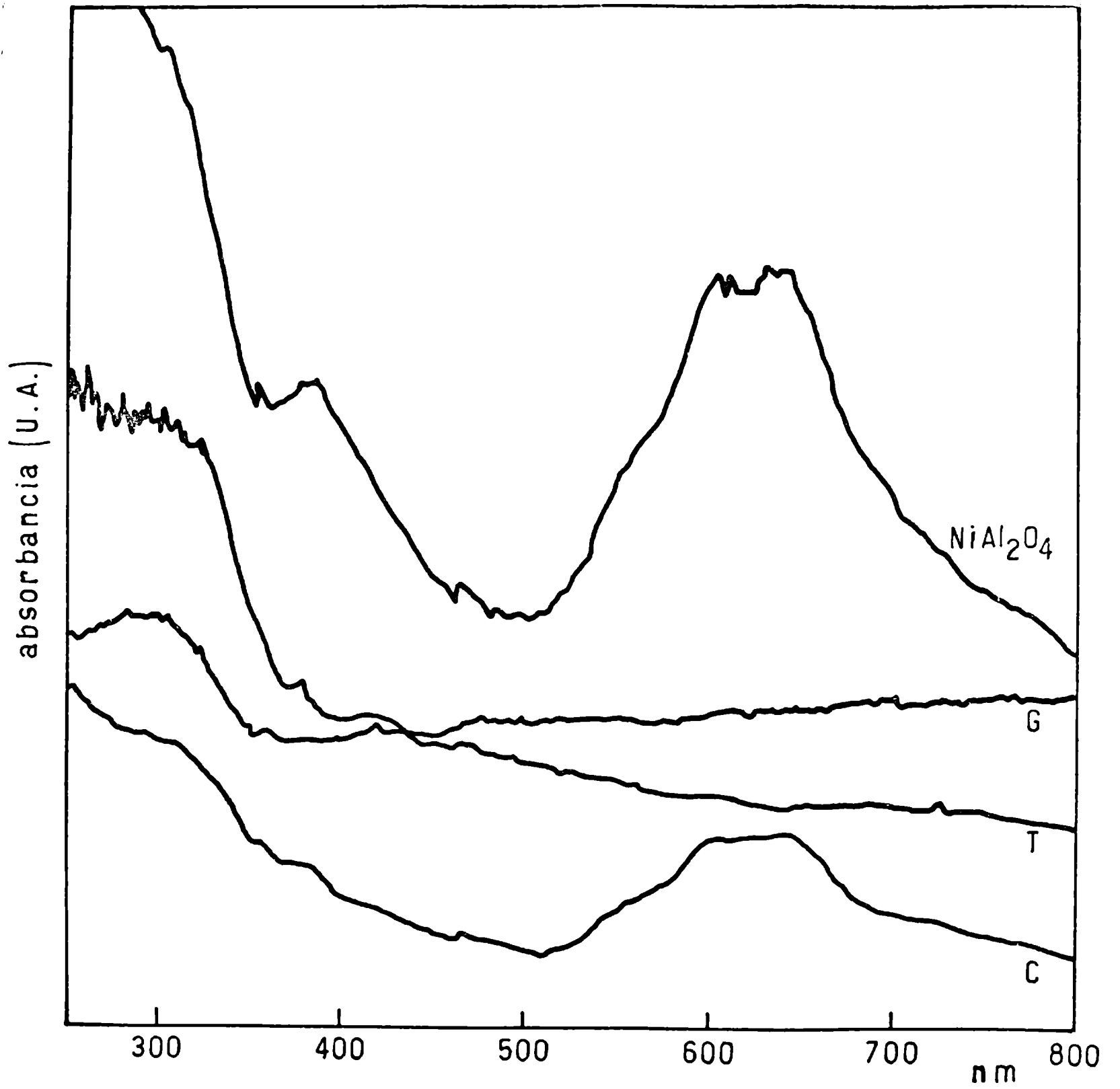


Figura IV-2

talizadores C, G y T y del compuesto modelo  $\text{NiAl}_2\text{O}_4$ . El espectro del catalizador C exhibe las bandas típicas a 550, 600 y 630 nm del ión  $\text{Ni}^{+2}$  en simetría tetraédrica en un entorno de iones  $\text{O}^{-2}$  (38 a), similares a las mostradas por el  $\text{NiAl}_2\text{O}_4$ . Los catalizadores G y T, por su parte, muestran una absorción fuerte y continua en la región del visible, la cual puede atribuirse a la presencia de especies de  $\text{Ni}^{+3}$ , las que estarían asociadas a un exceso de oxígeno en el NiO. Ha sido demostrado que un bajo cubrimiento (5%) de la superficie del NiO por oxígeno, es suficiente para eliminar toda estructura fina en el espectro de reflectancia del NiO (39). Se produciría así una quimisorción de oxígeno en vacancias aniónicas, que a temperatura ambiente estaría limitada a una o dos capas atómicas, originando especies  $\text{Ni}^{+3}$  y  $\text{O}^{-2}$  adsorbidas (40). Los espectros de los catalizadores T y G, muestran además, una banda a 370 nm asignada a  $\text{Ni}^{+2}$  en simetría octaédrica, la cual se genera por la presencia de NiO. No obstante, esta banda se presenta también en el  $\text{NiAl}_2\text{O}_4$  puro y en el catalizador C, dado que el ión  $\text{Ni}^{+2}$  forma espinelas con un 80% de inversión, ocupando preferencialmente sitios octaédricos (se recordará que en una espinela normal, el catión bivalente ocupa sitios tetraédricos). La menor intensidad observada de la banda octaédrica con respecto a la tetraédrica es debida al mayor coeficiente de extinción en esta última simetría. Mientras las intensidades relativas de la banda octaédrica y la tetraédrica (a 550 nm) es  $I_o/I_t = 0,87$  en el  $\text{NiAl}_2\text{O}_4$ , un valor de 0,56 es obtenido para esta relación en el catalizador C, lo que estaría indicando la presencia de una espinela más normal en este último sólido.

#### Espectroscopía de fotoelectrones (ESCA)

Las Figuras IV-3a y IV-3b muestran los espectros de los niveles  $\text{Ni}_{2p3/2}$  y  $\text{O}_{1s}$  de los compuestos modelos y de los catalizadores. La compleja estructura que la línea  $2p_{3/2}$  del níquel exhibe en el NiO, revela la existencia de dos especies a energía de enlace 854,2 y 856,0 eV, respectivamente, y de un pico satélite próximo a 861,0 eV. A su vez el espectro del nivel  $\text{O}_{1s}$  muestra también dos picos a 529,3 y 531,4 eV. Brundle y Carley (41) aso-

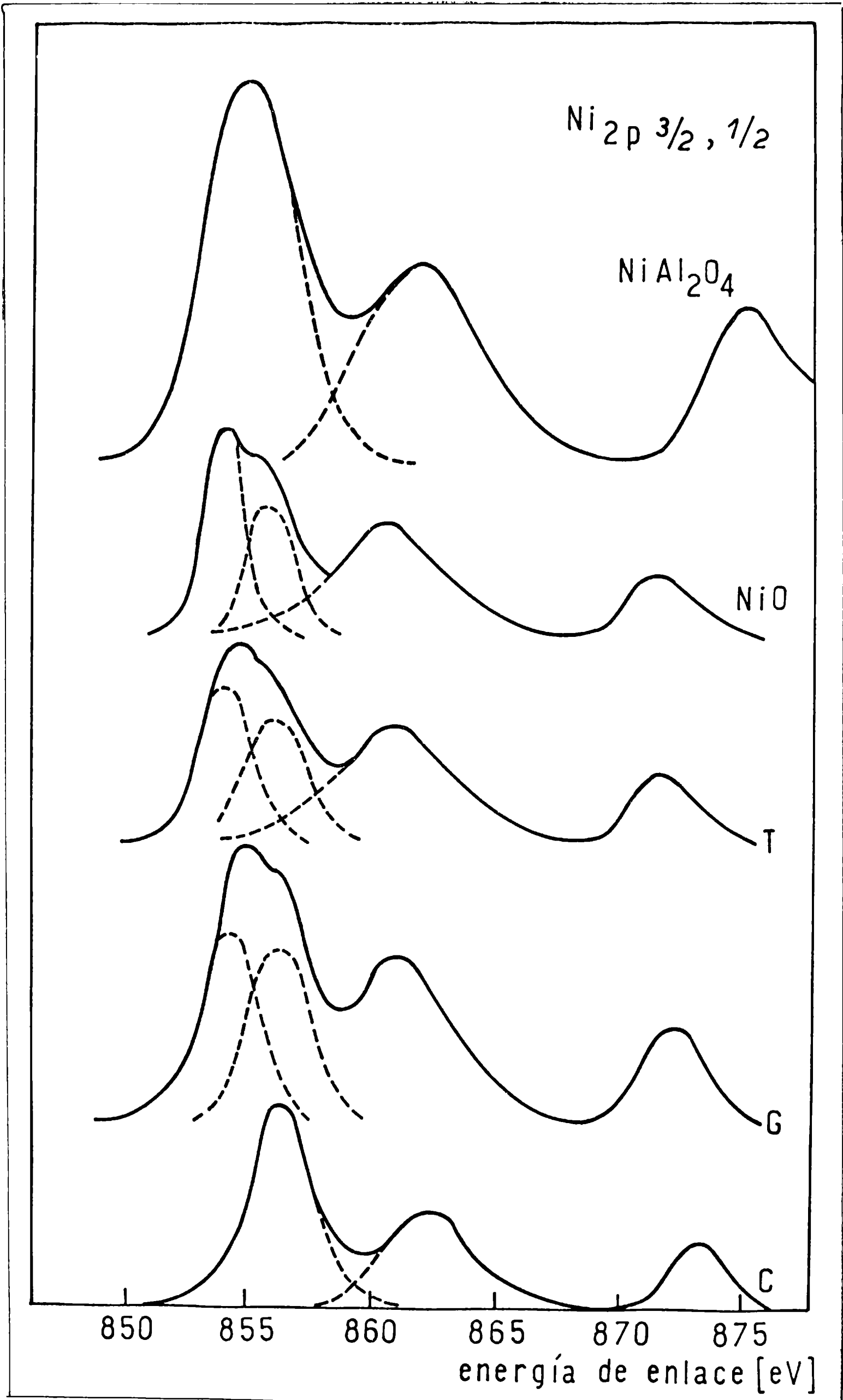
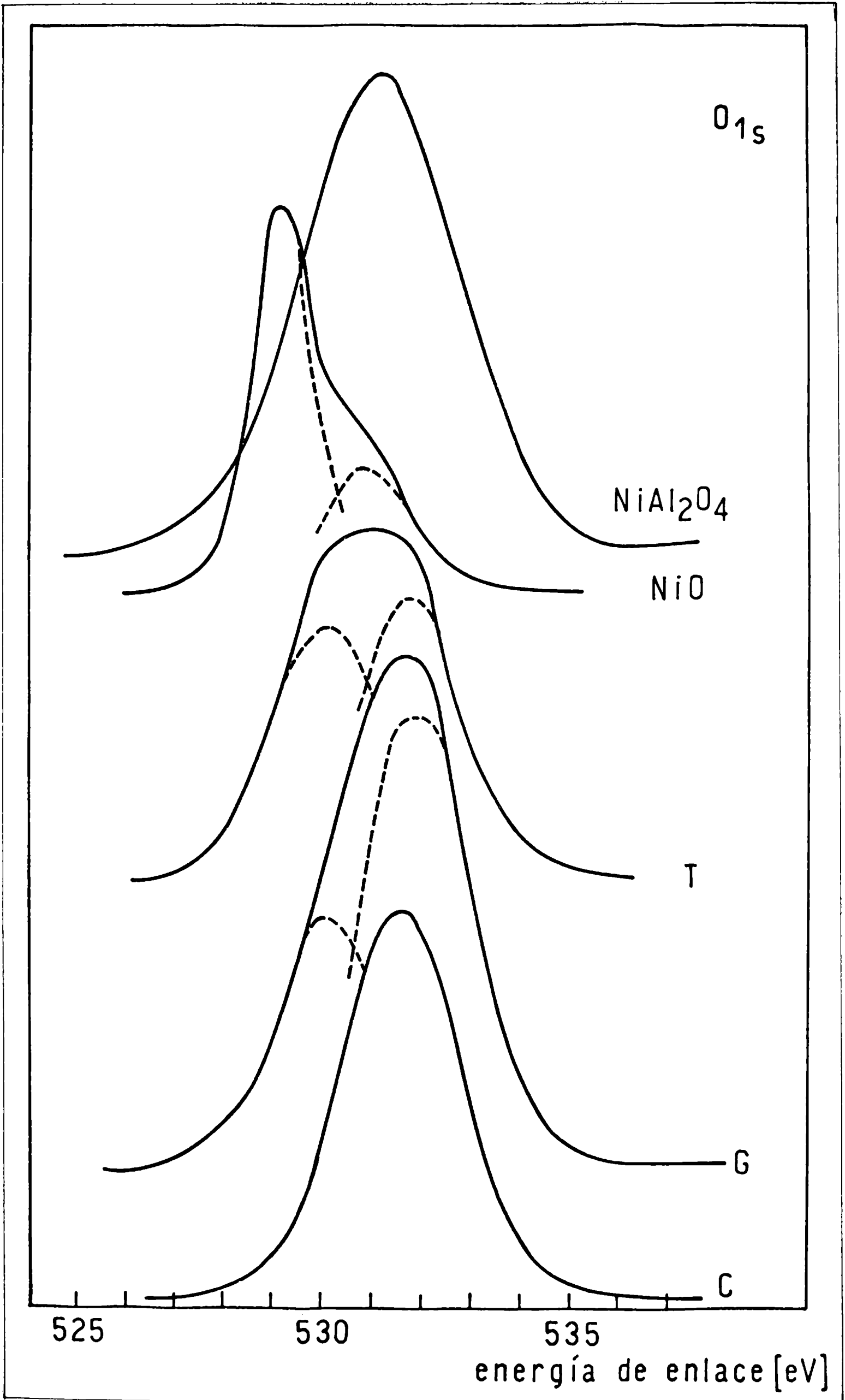


Figura IV-3.a

Figura IV-3.b



ciaron la especie oxígeno a menor energía de enlace con iones  $\text{Ni}^{+2}$  a 854,2 eV, asignando la especie a mayor energía a oxígeno quimisorbido, admitiendo una fase ONi con defectos que generarían iones  $\text{Ni}^{+3}$  en una estructura del tipo  $\text{Ni}_2\text{O}_3$ . Resultados similares fueron encontrados por Kim y Winograd (42). La comparación de los espectros reunidos en la Figura IV-3 muestra claramente que los correspondientes a los catalizadores G y T son similares a los de ONi, en tanto el catalizador C exhibe espectros similares al del  $\text{NiAl}_2\text{O}_4$ .

La Tabla IV-1 reúne los parámetros obtenidos para los niveles  $\text{Ni}_{2p_{3/2}}$  y  $\text{O}_{1s}$ . Los valores de dichos parámetros son una función de la covalencia de la unión metal-ligando, la cual se verá modificada según el grado de interacción fase activa-soporte. Así se puede decir, que un alto grado de carácter covalente se acompaña de una menor energía de enlace, un aumento del ancho a la mitad de la altura del pico principal, una línea satélite más intensa y más cercana a la línea principal y una menor separación del doblete  $2p_{3/2} - 2p_{1/2}$  del espectro del nivel  $\text{Ni}_{2p}$ . En base a lo expuesto, el análisis de los parámetros de la Tabla IV-1 permite afirmar que una fase con características similares al ONi existe sobre la superficie de los catalizadores G y T. El marcado decrecimiento del carácter covalente de la unión Ni-O, evidenciado por los valores de los parámetros del catalizador C, con respecto al G y al T, se acompaña de una pérdida de identidad de la fase ONi como tal. Este efecto es consistente con la mayor interacción de la fase activa con el soporte mostrada por el catalizador C en el cual una estructura de espinela similar a la del  $\text{NiAl}_2\text{O}_4$  aparece sobre su superficie.

Numerosos ejemplos dados en la literatura (43-45) demuestran que de la medida de las intensidades relativas obtenidas por ESCA, se obtiene una valiosa información en cuanto a la composición superficial del sólido en estudio, y a la dispersión de la fase activa sobre el soporte. Desafortunadamente, en nuestro caso, esta información está restringida por tratarse de catalizadores de diferentes procedencias y cuyos métodos de preparación se ignoran. No obstante, a pesar de esta limitación, las intensidades relativas  $\text{INi}/\text{IAI}$  pudieron ser interpretadas coherentemente a la luz de algunos modelos

que representan eficazmente la superficie de un catalizador (46,47). En este aspecto comenzaremos por recordar que la intensidad de la señal ESCA debida a electrones provenientes de un orbital interno de un átomo dado, es función de los siguientes parámetros: Sección eficaz electrónica ( $\sigma_i$ ) camino libre medio de los electrones emitidos, el que es función de la energía cinética  $\{\lambda_i(E_{ci})\}$ , densidad atómica del elemento en estudio ( $\rho_i$ ), y eficiencia del detector ( $D(E_{ci})$ ).

En el caso del catalizador C en el que se comprobó la formación de  $NiAl_2O_4$ , se calculó la relación  $INi/IAI$  mediante la expresión propuesta por Penn (46) para sólidos en los que se asume composición homogénea:

$$\frac{INi}{IAI} = \frac{\rho_{Ni}}{\rho_{Al}} \frac{\sigma_{Ni}}{\sigma_{Al}} \frac{\lambda_{Ni}}{\lambda_{Al}} \frac{D(E_{cNi})}{D(E_{cAl})} \quad (4-1)$$

Donde la relación atómica  $\rho_{Ni}/\rho_{Al} = 0,29$  fue calculada a partir del análisis químico del sólido. Para la sección electrónica eficaz se utilizaron los valores calculados por Scofield (48) siendo  $\sigma_{Ni} = 12,95$  y  $\sigma_{Al} = 0,68$  y para los caminos libres medios, los estimados por Penn (46)  $\lambda_{Ni} = 7,5 \text{ \AA}$  y  $\lambda_{Al} = 25 \text{ \AA}$ . El cociente  $D(E_{cNi})/D(E_{cAl}) = 2,24$  fue determinado a partir de la determinación experimental de  $INi/IAI$  hecha para el  $NiAl_2O_4$  puro, en cuyo caso la relación  $\rho_{Ni}/\rho_{Al}$  es bien conocida.

De este modo se obtuvo una relación  $(INi/IAI)_{calc}$  en perfecta concordancia con la hallada experimentalmente (Tabla IV-2).

Para el catalizador G, el cálculo de  $INi/IAI$  se realizó mediante el modelo propuesto por Kerkhof y Moulijn (47) para un recubrimiento en monocapa de la fase activa sobre el soporte:

$$\frac{INi}{IAI} = \frac{\rho_{Ni}}{\rho_{Al}} \frac{\sigma_{Ni}}{\sigma_{Al}} \frac{\beta_2}{2} \left( \frac{1 - e^{-\beta_1}}{1 + e^{-\beta_1}} \right) \quad (4-2)$$

Siendo

$$\beta_2 = t/\lambda_{Al} \quad y \quad \beta_1 = t/\lambda_{Ni} \quad (4-3)$$

a su vez  $t = 2/\rho_s S_g$  (donde  $\rho_s$  es la densidad y  $S_g$  la superficie específica del catalizador) es el espesor de las partículas del catalizador. En muchos cata

lizadores ese espesor es del orden del camino libre medio de los electrones analizados, por lo que deja de ser válido el tratamiento de un sólido como un medio semifinito.

La suposición de la existencia de una monocapa de fase activa sobre el soporte en el catalizador G es correcta si se tiene en cuenta el contenido de ONi y la superficie específica de este sólido, y asumiendo como área de un sitio de Ni el valor de  $6,5 \text{ \AA}^2$  dado en la referencia (49). Nuevamente la concordancia entre INi/IAI calculada y experimental es muy buena (Tabla IV-2)

El catalizador T posee la mayor relación de concentración de fase activa a superficie específica del soporte, por lo que es de esperar aglomerados discretos de partículas de ONi cubriendo totalmente la superficie del catalizador. El cálculo de la relación INi/IAI requiere la aplicación de modelos que contemplan la formación de agregados cristalinos en la superficie (47) para lo cual se debería contar con el conocimiento del tamaño de los mismos.

El elevado valor de la relación INi/IAI exhibido por el catalizador T justifica las consideraciones realizadas en cuanto a la dispersión de la fase activa. Teniendo en cuenta la baja superficie del soporte, el contenido de ONi que posee es suficiente para formar un recubrimiento de varios  $\text{\AA}$  de espesor, lo que provoca una atenuación de la señal proveniente de los átomos de Al del soporte, cuyos electrones internos tienen un recorrido libre medio aproximado de  $25 \text{ \AA}$  en las condiciones de análisis.

En el catalizador C la relación INi/IAI es baja si se la compara con el catalizador G, tomando en consideración que el primero tiene una mayor contenido de fase activa y una menor superficie específica. En el catalizador C, los átomos de Ni se encuentran dispersados cuasi atómicamente, no obstante, por hallarse formado la espinela  $\text{NiAl}_2\text{O}_4$ , gran parte de los mismos migraron al interior de la red del soporte, justificándose así la menor intensidad de la señal proveniente del níquel en ese caso.

Reducción con temperatura programada (RTP)

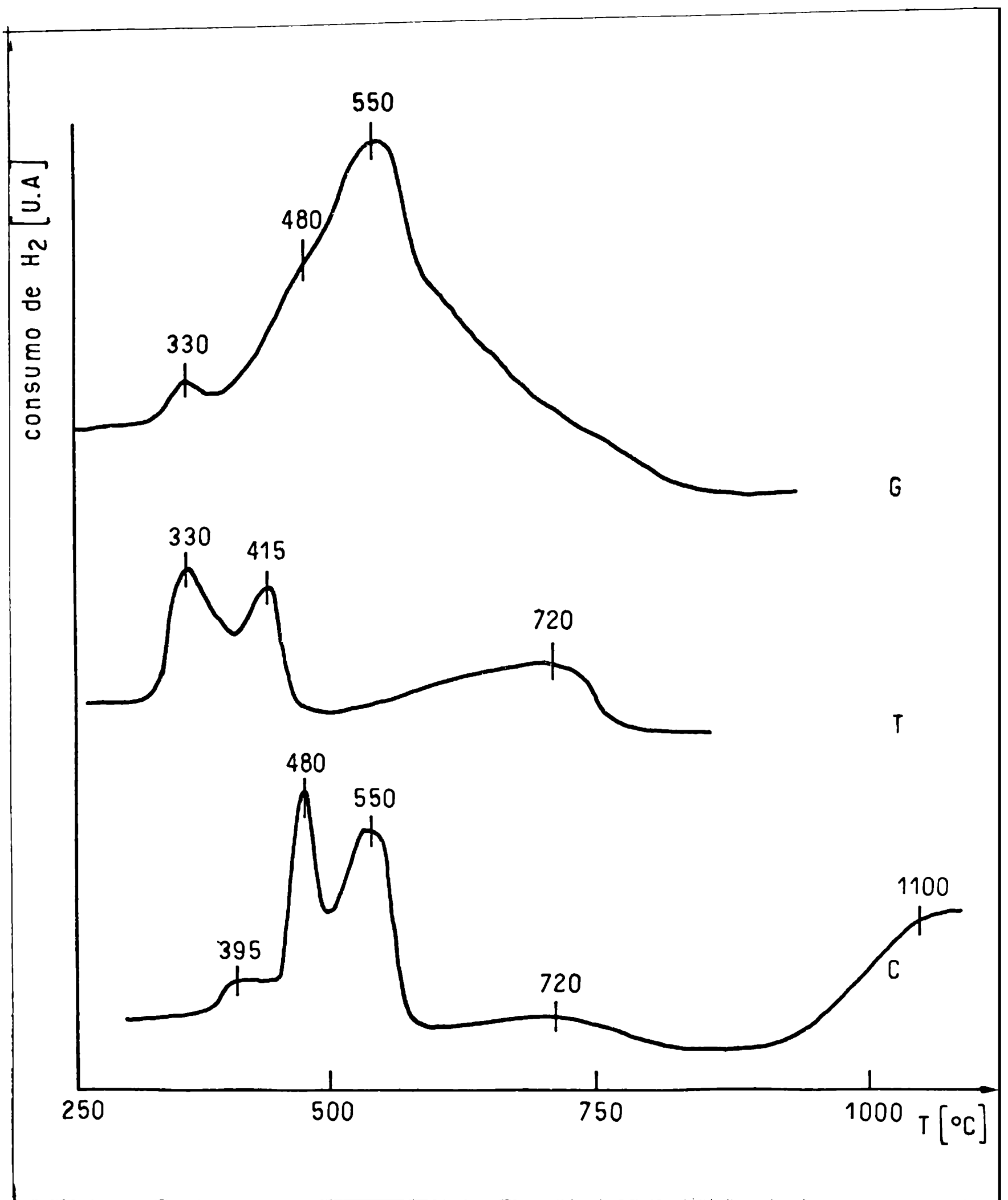


Figura IV-4.a



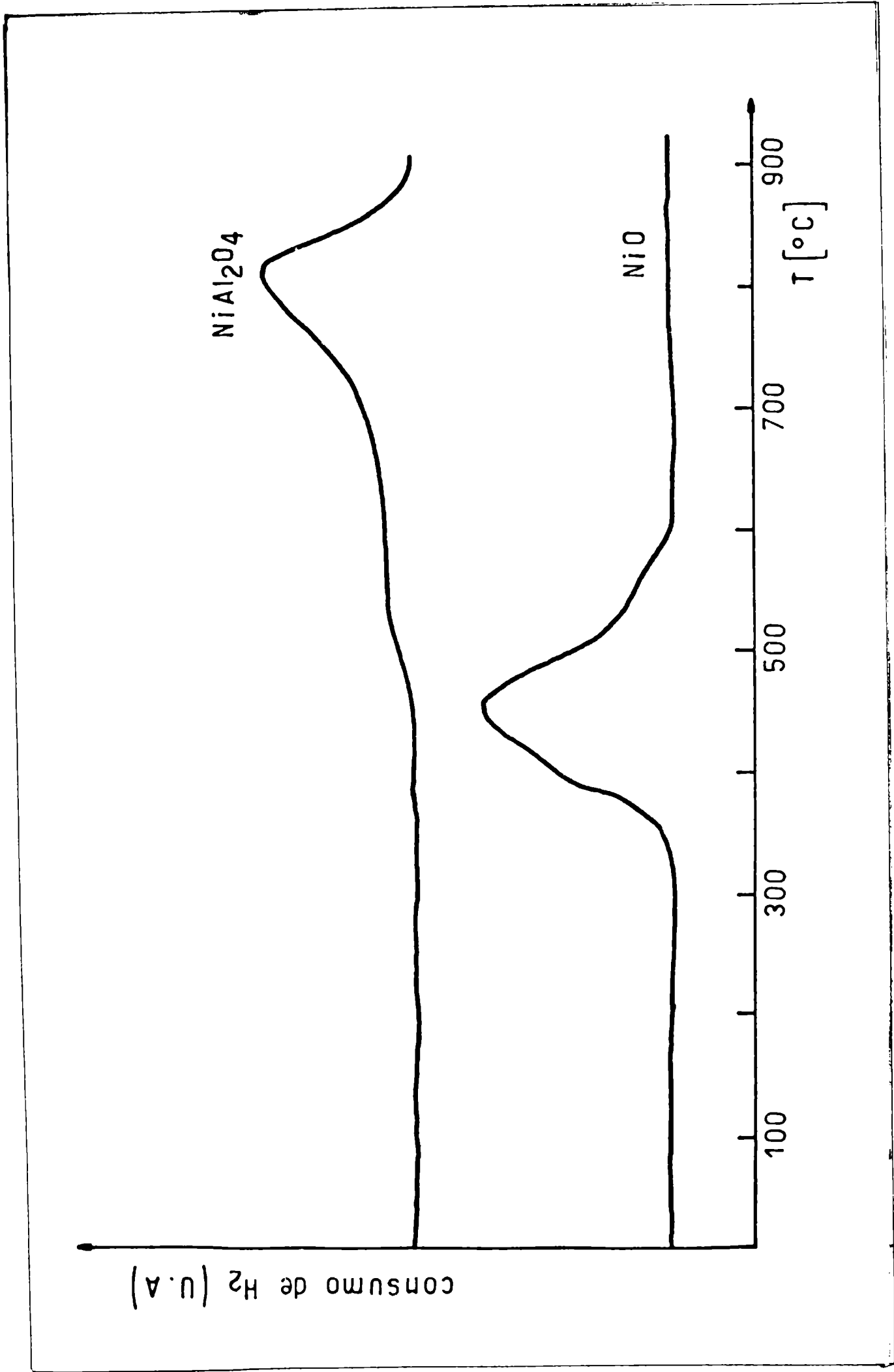


Figura IV-4.b

Ha sido demostrado que la reducibilidad del óxido de níquel soportado depende del tipo de soporte utilizado, siendo siempre más difícil de reducir que el óxido de níquel puro (50,51).

Las Figuras IV-4a y IV-4b muestran las curvas obtenidas en las experiencias de reducción con temperatura programada, de los catalizadores, y de los compuestos modelo NiO y NiAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>. Las mismas, que representan el consumo de H<sub>2</sub> a diferentes temperaturas, permitieron detectar la presencia de distintas fases de óxido de níquel sobre la superficie de los catalizadores. Así, en el catalizador G, se observan consumos máximos de H<sub>2</sub> a 330, 480 y 550°C, demostrando un comportamiento muy similar al del ONi puro. Este hecho estaría indicando la presencia de especies de níquel con escasa interacción con el soporte y en consecuencia, reducibles a temperaturas moderadas. Los catalizadores T y C, exhiben curvas de reducción que además de demostrar la presencia de ONi fácilmente reducible (presente en menor grado que en el catalizador G) muestra la existencia de una fase más refractaria la cual se reduce a 720°C. Por su parte, en el catalizador C se verificó además un considerable consumo de H<sub>2</sub> a temperatura superior a 1000°C. Estas especies resistentes a la reducción estarían asociadas a la estructura de espinela del NiAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (el cual se reduce en estado puro a 800°C) encontrada en los catalizadores T y C por R-X, ERD y ESCA, y que es indicativa de un alto grado de interacción fase activa-soporte.

#### Estructura y actividad catalítica

En la Tabla IV-3 se agrupan los valores de las constantes cinéticas intrínsecas correspondientes a las reacciones (1) y (2) para los tres catalizadores. Las medidas fueron hechas a 574°C, previa reducción con H<sub>2</sub> de los catalizadores a 650°C. Siendo el comportamiento de primer orden para el CO<sub>2</sub> se estimaron los valores de las constantes cinéticas, las que a los fines comparativos, fueron normalizadas teniendo en cuenta las diferentes características de los catalizadores, de la siguiente manera:

$$k_{\text{intrínseca}} = \frac{k_{\text{obs}}}{S_g w} \quad (4-4)$$

Siendo  $S_g$  la superficie específica ( $\text{m}^2/\text{g}$ ) y  $w$  la fracción de fase activa p/p como NiO. Lo correcto hubiera sido expresar la  $k_{\text{intrínseca}}$  en función del área metálica de los catalizadores, pero debido a la imposibilidad experimental de medir dicha propiedad, se consideró que, ya que tanto la superficie específica, como la cantidad inicial del precursor óxido están directamente ligados al área metálica que expondrá el catalizador reducido, expresar la  $k_{\text{intrínseca}}$  a través de la relación 4-4 sería igualmente útil a los fines comparativos de la actividad de los catalizadores.

Puede observarse que la mayor actividad corresponde al catalizador T, lo cual es coherente con el alto contenido de ONi libre por  $\text{m}^2$  que posee, lo que conduciría a un alto contenido de Ni metálico, siempre deseable, aún cuando durante la reducción pudiera producirse una redispersión originando aglomerados de cristalitos de gran tamaño. La menor actividad mostrada por el catalizador C es explicable considerando el bajo contenido de ONi libre y de la apreciable cantidad de níquel bajo la forma de  $\text{NiAl}_2\text{O}_4$  el cual probablemente no se encontraba reducido en las condiciones de reacción. Aún cuando todo el níquel presente en el espinela estuviera reducido es probable que este catalizador continuara siendo el menos activo, pues parte de ese níquel reveló estar tetraédricamente coordinado, habiéndose demostrado que catalizadores de  $\text{ONi}/\text{Al}_2\text{O}_3$  conteniendo  $\text{Ni}^{+2}$  en esa simetría tienen menor actividad (38 b).

TABLA IV-1

Muestras	Energías de Enlace (eV)		$\Delta E_{\text{sat.}}$ (eV)	$\Delta E_{2p_{1/2}2p_{3/2}}$ (eV)	H (eV)	$\frac{I_{\text{ps}}}{I_{\text{ps}} + I_{\text{pp}}}$
	Ni <sub>2p3/2</sub>	O <sub>1s</sub>				
NiO	854,2	529,31	4,8	15,5	3,76	0,48
	856,2	531,4				
NiAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	856,0	531,2	6,6	17,9	2,35	0,38
Cat. G	854,4	530,2	4,8	15,8	3,76	0,45
	856,2	532,0				
Cat. T	854,2	530,2	5,0	15,6	3,92	0,48
	856,0	531,9				
Cat. C	856,6	531,7	6,0	16,8	2,90	0,40

TABLA IV-2

Muestra	$\frac{I_{\text{Ni}}}{I_{\text{Al}}}$ exp	$\frac{I_{\text{Ni}}}{I_{\text{Al}}}$ calc.
NiAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	6	---
Cat. G	3,48	3,50
Cat. C	11,00	14,00
Cat. T	32,00	---

TABLA IV-3

Cat.	$k_{1_{int}}$ (cm/min)	$k_{2_{int}}$ (cm <sup>4</sup> /mol min)
G	$2,23 \cdot 10^{-4}$	59,55
T	$6,20 \cdot 10^{-4}$	390,55
C	$0,132 \cdot 10^{-4}$	5,98

## V. C O N C L U S I O N E S

En este trabajo se determinaron los parámetros cinéticos correspondientes a la hidrogenación de dióxido de carbono sobre catalizador comercial de  $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$  encontrándose, para la formación de metano una variación lineal de la velocidad de reacción con la presión parcial de dióxido de carbono. Se supuso una relación de tipo potencial entre la velocidad de reacción y la composición de la fase fluída, sin pretender discernir acerca de un probable mecanismo mediante el cual tiene lugar la reacción química y el fenómeno de adsorción que lo acompaña.

Se compararon también las actividades de tres catalizadores comerciales que se utilizan frecuentemente en las industrias que desarrollan este proceso y se observó que uno de ellos, el G resultó con una actividad del orden aproximadamente 10 veces mayor con respecto a los otros dos. Estos resultados podrían utilizarse junto a un estudio económico, con el fin de seleccionar un catalizador adecuado.

El hecho de que los catalizadores posean actividades diferentes está íntimamente relacionado con la estructura misma de los sólidos. Buscando una explicación respecto del comportamiento de los catalizadores durante el trabajo catalítico, se efectuó un estudio de caracterización fisicoquímica de los mismos a través de diferentes técnicas espectroscópicas que permitieron determinar las especies presentes en la superficie de los mismos. Un perfecto acuerdo se encontró entre los resultados obtenidos por rayos X, ERD y ESCA, estableciéndose la presencia de una fase  $\text{NiO}$  con defectos en la que coexisten especies  $\text{Ni}^{+2}$  y  $\text{Ni}^{+3}$  en una simetría octaédrica en dos de los catalizadores analizados, en tanto una estructura espinela similar al  $\text{NiAl}_2\text{O}_4$ , con iones  $\text{Ni}^{+2}$  tetraédricamente coordinadas fue detectada en el sólido restante. Experiencias de RTP permitieron determinar que las especies identificadas como  $\text{NiO}$  y  $\text{NiAl}_2\text{O}_4$  se reducen a diferentes temperaturas revelando dis

tintos grados de interacción de los mismos con el soporte. En cuanto al comportamiento catalítico de los sólidos estudiados se observó que los catalizadores que poseen NiO libre en su superficie mostraron mayor actividad que el que contiene  $\text{NiAl}_2\text{O}_4$ .

En los últimos años, los trabajos científicos realizados sobre cinética de reacciones heterogéneas sólido catalítico-gas han sido acompañadas, cada vez más frecuentemente, por una buena caracterización de los catalizadores utilizados. Esto ha sido impulsado por el auge de diversas técnicas espectroscópicas que permiten correlacionar la actividad catalítica con la estructura misma de la superficie del sólido catalizador.

Este ha sido, pues, el espíritu del presente trabajo que permitió así tener un conocimiento más completo del sistema de reacción estudiado con la consecuente aproximación a la realidad.

A handwritten signature in black ink, appearing to read "Amélie", written in a cursive style with a horizontal line underneath.

A P E N D I C E I

ANALISIS CROMATOGRAFICO

A-I.1. DATOS BIBLIOGRAFICOS

Con el objeto de poder seleccionar la columna cromatográfica adecuada para la separación cuantitativa de los productos de reacción, se realizó un estudio bibliográfico sobre el sistema en cuestión.

Guiochon y Pommier (52), analizaron la separación de mezclas de hidrógeno, oxígeno, monóxido y dióxido de carbono y metano. Se muestran aquí los resultados obtenidos utilizando una columna de tamiz molecular 5A, He como gas carrier y detector de conductividad térmica a una temperatura de columna de 40°C y un caudal de helio de 50 cm<sup>3</sup>/min. La separación es muy buena mientras que la columna esté exenta de agua. Se muestra que el agua influye considerablemente sobre los tiempos de retención observados. Cuando el tenor de agua aumenta, los tiempos de retención para CH<sub>4</sub> y CO disminuyen notoriamente mientras que el de hidrógeno prácticamente no varía.

Aubean, Champeix y Reiss (53) estudiaron la separación de Kr y de Xe de mezclas gaseosas. Una de ellas estaba constituida por Kr, Xe, H<sub>2</sub>, O<sub>2</sub>, Ar, N<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub> y CO. Encontraron que una columna de tamiz molecular 5A de 2 mm de longitud y 3 mm de diámetro interno a 50°C permitía dicha separación. El gas portador fue He a 50 cm<sup>3</sup>/min. Se utilizó un cromatógrafo con detector de conductividad térmica con filamentos de Pt por el cual circulaba una corriente de 90 mA. Los autores recomiendan trabajar a 40°C de temperatura de columna para que la separación sea total aunque el CO y el Xe posean tiempos de retención elevados (14 min y 24 min, respectivamente). Si la mezcla no contiene CH<sub>4</sub>, los diferentes componentes son bien separados a 100°C.

J. Purcell (54) diseñó una columna capilar capaz de separar gases tales como H<sub>2</sub>, O<sub>2</sub>, N<sub>2</sub> y CH<sub>4</sub>. Se trata de una columna rellena con tamiz molecular 5A de 23 m de longitud y 1 mm de diámetro interno. El tamaño de partícula



del relleno fue de aproximadamente 20  $\mu$ . Se utilizó una celda de conductividad térmica a termistores. La temperatura de análisis fue de 26°C. Se utilizó He como gas portador.

Castello y col. (36) estudiaron la determinación cuantitativa de hidrógeno en gases por cromatografía usando helio como gas carrier. Para las mezclas de H<sub>2</sub> y He, la conductividad térmica no varía monótonamente con la composición. La misma presenta un mínimo para una fracción molar de H<sub>2</sub> de 0,13. Esta propiedad de la mezcla provoca la aparición de picos anormales y hace que se deba emplear un método particular de calibración. Los autores demuestran que para el caso en que alguno de los componentes de la mezcla tenga un alto tiempo de retención (que es el caso de CO sobre T.M. 5Å), la concentración de H<sub>2</sub> puede medirse a través de la medición de la altura de pico. Dicha altura se mide según el tipo de pico obtenido. En este trabajo se muestran cómo considerar dichas alturas. Además la corriente del detector, la temperatura del mismo y el caudal de carrier deben ser mantenidos exactamente iguales tanto en la calibración como en la medición de la muestra para que lo dicho sea realmente válido.

Obermiller y col. (55) estudiaron la separación de N<sub>2</sub>, O<sub>2</sub>, Ar, CO, CO<sub>2</sub>, SH<sub>2</sub> y SO<sub>2</sub> utilizando dos columnas de Porapak Q con un solo detector de conductividad térmica. Se utilizó una columna caliente a 90°C y otra fría a -70°C, ambas rellenas con Porapak Q 50/80 Mesh. El detector a termistores fue mantenido a temperatura ambiente. El gas portador fue He a 27 cm<sup>3</sup>/min. En estas condiciones los gases mencionados se separaron perfectamente.

A-I.2. CALIBRACION DEL DETECTOR DE CONDUCTIVIDAD TERMICA

Para realizar el análisis cuantitativo de los cromatogramas, se procedió a realizar una calibración absoluta del detector a utilizar como se ha visto en el capítulo II.6.

En las Tablas A-I.1. y A-I.2. se muestran los resultados obtenidos.

TABLA A-I.1.

Monóxido de carbono

V (ml)	P (mm Hg)	T (°K)	$R_g \left( \frac{\text{ml mm Hg}}{^\circ\text{K mol}} \right)$	$N_m \times 10^5$	$A \times 10^{-3}$
1,0280	765,7	288,5	62.363,32	4,35	59,7
1,2073	759,4	291,0	62.363,32	4,37	77,2
1,8087	755,3	291,0	62.363,32	7,52	114,2
1,7638	759,4	291,0	62.362,32	7,38	109,6
2,9551	758,0	291,0	62.363,32	12,34	190,8
3,3464	753,3	291,0	62.363,32	13,89	210,2
0,1207	756,5	292,0	62.363,32	0,50	3,7
0,2414	765,0	292,5	62.363,32	1,01	9,3
0,3138	756,5	292,0	62.363,32	1,30	11,0
0,4106	765,0	292,5	62.363,32	1,72	14,0

TABLA A-I.2.

Metano

V (ml)	P (mm Hg)	T (°K)	$R_g \left( \frac{\text{ml mm Hg}}{^\circ\text{K mol}} \right)$	$N_m \times 10^5$	$A \times 10^{-3}$
0,0802	764,8	292	62.363,32	0,3379	2.289
0,2247	764,8	291	62.363,32	0,9469	9.253
0,5457	764,8	291	62.363,32	2,2997	24.080
0,6741	764,8	291	62.363,32	2,8408	30.720
1,1235	764,8	291	62.363,32	4,7347	52.800
1,6050	764,8	291	62.363,32	6,7639	62.747
1,6459	772,5	292	62.363,32	6,9821	84.480

Estas curvas de calibración se ajustaron con polinomios de la forma:

$$x = b_0 + b_1 x + b_2 x^2 + b_3 x^3 \quad (\text{A-I.1})$$

y lo valores obtenidos para las constantes se muestran en la siguiente tabla:

	$b_0$	$b_1$	$b_2$	$b_3$
CO	$0,28 \times 10^{-5}$	$0,80 \times 10^{-9}$	$-0,25 \times 10^{-14}$	$0,83 \times 10^{-20}$
CH <sub>4</sub>	$0,16 \times 10^{-5}$	$0,52 \times 10^{-9}$	$0,17 \times 10^{-13}$	$-0,16 \times 10^{-18}$

Las Figuras A-I.1. y A-I.2. muestran las curvas de calibración obtenidas.

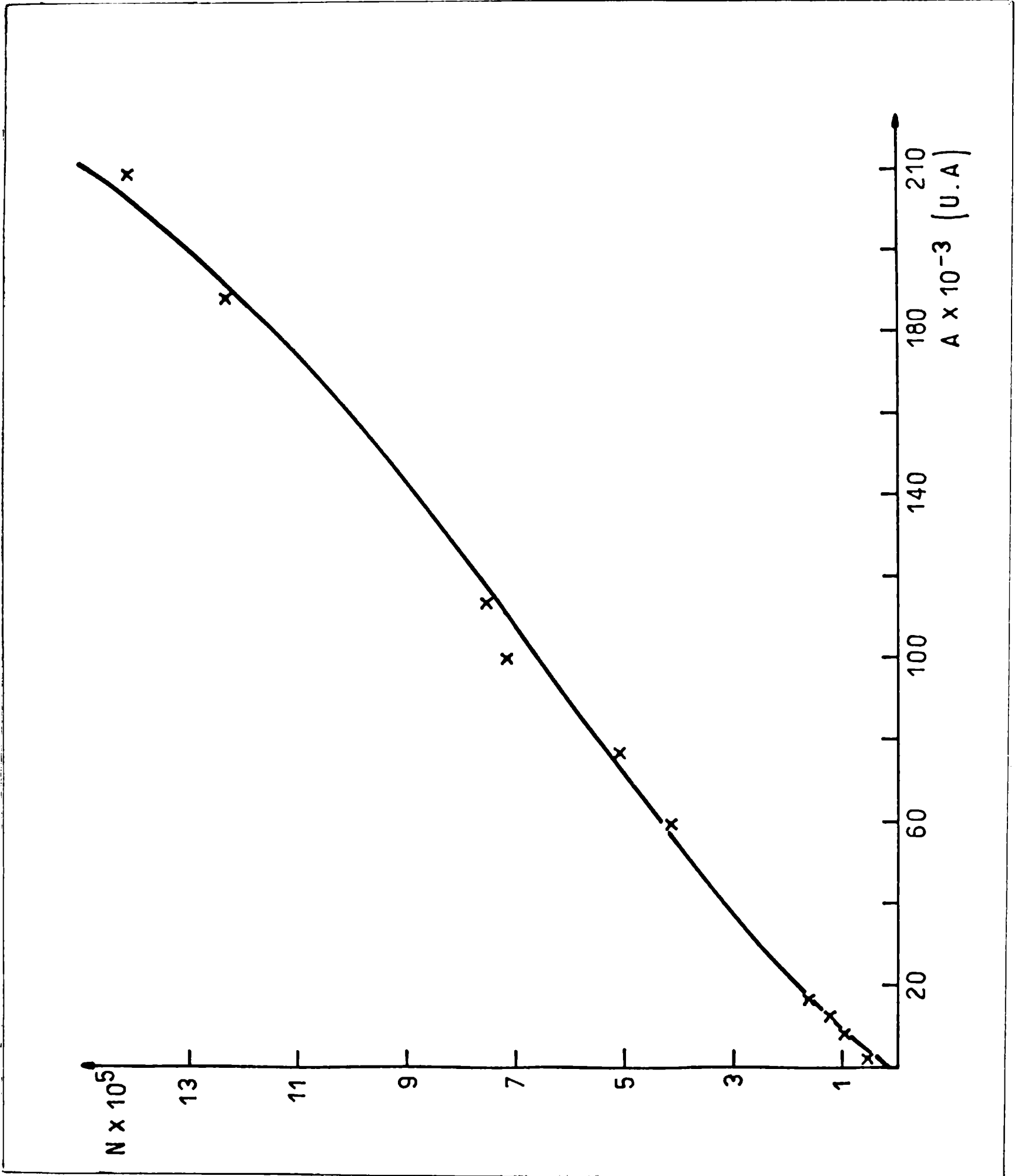


Figura A-I.1

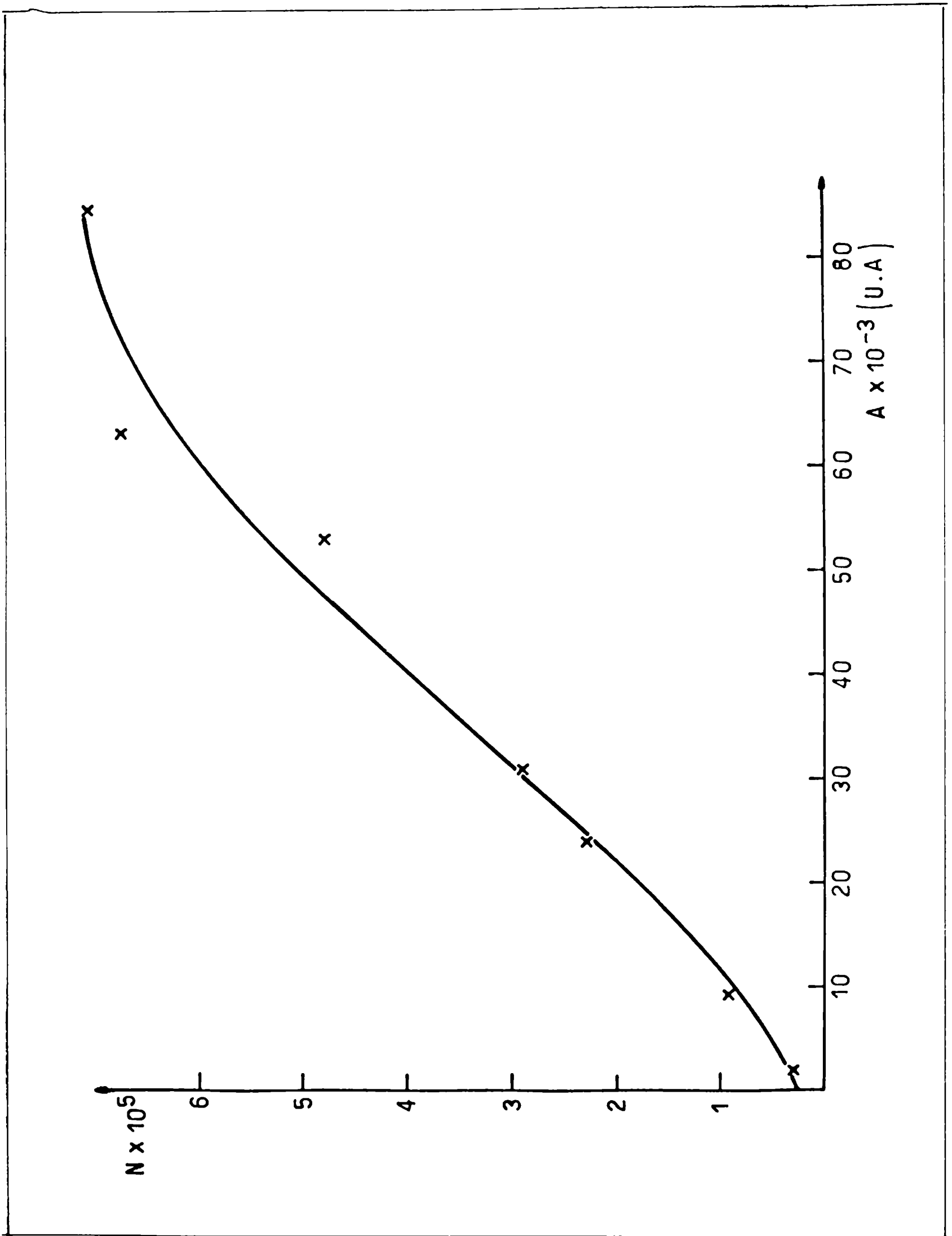


Figura A-I.2

A P E N D I C E    I I

A-II.1. REACTOR DIFERENCIAL

El cálculo de las velocidades de reacción se realizó suponiendo comportamiento diferencial del reactor experimental. Esto es conveniente para simplificar el tratamiento de los resultados obtenidos en las mediciones de velocidad de reacción.

La ecuación de balance de materia para el componente de referencia en un reactor catalítico continuo en estado estacionario, está dada por:

$$F_v dx_i = \hat{r}_i dm_c \quad \text{A-II.1}$$

donde  $F_v$  es el caudal molar total y  $m_c$  la masa de catalizador. La ecuación integrada puede expresarse:

$$\frac{m_c}{F_v} = \int_{x_{i0}}^{x_i} \frac{dx_i}{\hat{r}_i} \quad \text{A-II.2}$$

Considerando reactor diferencial, se puede aproximar la integral entre los límites de conversión fijados, por:

$$\frac{m_c}{F_v} = \frac{x_i - x_{i0}}{\hat{r}_i(x_{im})} \quad \text{A-II.3}$$

donde  $\hat{r}_i(x_{im})$  corresponde a la velocidad de reacción para una composición igual al promedio de las composiciones de entrada y salida.

Vemos entonces que se introduciría un error sistemático toda vez que se haga el tratamiento diferencial a un reactor que opera con una conversión finita. La magnitud de este error fue estudiada por Massaldi y Maymó (56) y un ejemplo de cálculo fue dado por Cunningham y Lombardi (57). El mismo es nulo para reacciones de orden 0 ya que la velocidad de reacción es independiente de la composición, no importando cuan grande sea el salto de composi-

ción en el sistema.

Para reacción de primero, segundo y tercer orden, el error cometido al aplicar el método diferencial, no supera el 4% siempre que las conversiones sean menores del 50%. Se ve así que el reactor diferencial resulta muy práctico ya que se puede calcular fácilmente un valor de velocidad de reacción por cada corrida experimental.

### A-II.2. EFFECTOS DIFUSIONALES

Para el análisis de los resultados experimentales es necesario verificar la ausencia de efectos difusionales. Si ésto es así, la concentración del reactivo y la temperatura en la superficie del catalizador es la misma que en la fase gaseosa. Sin embargo puede ocurrir que haya etapas de transporte muy lentas que modifiquen la velocidad de reacción.

Los gradientes de concentración se pueden generar tanto por la difusión de los reactivos en la capa límite de gas que rodea a la pastilla de catalizador (efectos difusionales externos), como por la difusión de los mismos dentro de la pastilla (efectos difusionales internos).

Cuando esto ocurre, la velocidad de reacción observada no es la que correspondería a la concentración del reactivo imperante en el seno gaseoso. Debe introducirse entonces una corrección y ella está dada por el factor de efectividad global, resultando:

$$r = k f(c) \eta \quad \text{A-II.4}$$

donde  $\eta$  es función del módulo de Thiele ( $h = Da_{II}^{0.5}$ ) en el que se relacionan las velocidades cinéticas y difusionales, y los parámetros de transporte en la película gaseosa.

El factor de efectividad puede, en algunos casos ser calculado a partir de variables observables y en otros casos no es fácil su evaluación. Así es que se han desarrollado criterios que permiten establecer cuándo los efectos difusionales pueden considerarse despreciables.

Para hacer la evaluación del gradiente de concentración en la capa límite se seguirá el razonamiento empleado por Gottifredi (58) y Lemcoff (59) y que se encuentra detallado en el libro de Smith (60).

Cuando el sistema se encuentra en estado estacionario el flujo molecu-



lar hacia la superficie catalítica será igual a la velocidad de reacción:

$$r_A = -D_A S_e \left. \frac{dC_A}{dR} \right|_{\text{sup}} \quad \text{A-II.5}$$

donde  $D_A$  es la difusividad de la especie reaccionante que difunde a través de la distancia  $L$  comprendida entre el seno del fluido y la superficie del catalizador y a lo largo de la cual se produce la caída de concentración.

$S_e$  es la superficie externa del catalizador. La solución de la ecuación A-6 es:

$$C_{A0} - C_{AL} = \frac{1}{S_e} r_A \frac{L}{D_A} \quad \text{A-II.6}$$

Considerando partículas esféricas de radio  $R$ , la superficie por unidad de masa está dada por:

$$S_e = \frac{3}{\rho_s R} \quad \text{A-II.7}$$

Reemplazando en A-7 y expresando las concentraciones en función de la fracción molar resulta:

$$y_{A0} - y_{AL} = \frac{r_A \rho_s R L}{3 D_A C_{A0}} \quad \text{A-II.8}$$

Para sistemas gaseosos suponiendo comportamiento ideal se puede escribir:

$$y_{A0} - y_{AL} = \frac{R}{3} r_A \frac{L}{D_A} \frac{R_g T}{P} \quad \text{A-II.9}$$

Dado que  $L$  no puede ser mayor que el radio de una partícula, se toma la mitad del diámetro como límite superior de confianza, con lo que se tiene:

$$y_{A0} - y_{AL} = \frac{R^2}{3} \frac{r_A}{D_A} \frac{R_g T}{P} \quad \text{A-II.10}$$

expresión con la cual se puede calcular la caída de concentración en la capa límite de fluido que rodea a la partícula de catalizador.

Con respecto al gradiente de concentración intraparticular, existen cri  
terios que permiten determinar su importancia calculando el factor de efecti

vidad correspondiente, y si éste es mayor de 0,95 se puede asegurar que dentro del 5% de error, la difusión interna no es significativa en la determinación de la velocidad de reacción.

Weisz y Prater (61) dan como criterio de  $\eta = 1$  para reacción de primer orden:

$$\phi = \frac{R^2}{\text{Def}_A} \frac{\rho_s}{\rho_{A0}} r_{A,\text{obs}} \leq 1 \quad \text{A-II.11}$$

Para reacciones de segundo orden  $\phi \leq 3$  y para reacciones de orden cero  $\phi \leq 6$ . Dado que el rango va de cero a segundo orden, cubre la mayoría de los casos de interés, los autores sugieren que si  $\phi \leq 6$  los efectos difusionales estarán presentes y si  $\phi \leq 0,3$  estos serán realmente insignificantes.

A continuación se presenta una serie de cálculos que permiten confirmar que los efectos difusionales tanto internos como externos, pueden considerarse poco importantes en las condiciones de trabajo imperantes en las determinaciones experimentales. Para el cálculo se utilizan datos correspondientes a la corrida N° 28 realizada a 644°C.

#### Control difusional externo

$$r_A = 2,66 \cdot 10^{-6} \text{ mol/g seg}$$

$$\rho_s = 2,94 \text{ g/cm}^3$$

$$R = 0,03 \text{ cm}$$

$$C_{A0} = 2,41 \cdot 10^{-6} \text{ mol/cm}^3$$

$$T = 917^\circ\text{K}$$

$$D_{\text{CO}_2} = \frac{0,01858 T^{3/2} (M_1 + M_2/M_1 M_2)^{1/2}}{P \sigma_{1,2}^2 \Omega_D}$$

Donde  $D_{\text{CO}_2}$  ( $\text{cm}^2/\text{s}$ ) que es la difusividad del  $\text{CO}_2$  en  $\text{H}_2$  se obtiene (62) como función de la temperatura  $T$ , de la presión  $P$ , de los pesos moleculares de las dos especies  $M_1$  y  $M_2$ , de  $\Omega_D$ , que es un factor de colisión función a su vez de  $k'T/\epsilon'_{1,2}$ , de  $\sigma_{1,2}$  y  $\epsilon'$ , constantes de fuerza en la ecuación de Lennard-Jones (63) donde  $k'$  es la constante de Boltzmann.

Así, para:

$$T = 917^{\circ}\text{K}$$

$$M_1 = 44,01 \text{ g/gmol}$$

$$M_2 = 2,02 \text{ g/gmol}$$

$$P = 1 \text{ at}$$

$$\sigma_{1,2}^2 = 11,90$$

$$\Omega_D = 0,735$$

$$\frac{k'T}{\epsilon_{1,2}} = 10,79$$

resulta un valor para  $D_{\text{CO}_2}$  igual a:

$$D_{\text{CO}_2} = 4,264 \text{ cm}^2/\text{s}$$

Reemplazando estos valores en la ecuación A-9 se obtiene:

$$y_O - y_L = 2,28 \cdot 10^{-4}$$

Como la fracción molar del  $\text{CO}_2$  fue variada entre 0,07 y 0,30, la caída en la película fluída que rodea a la partícula de catalizador es del orden del 0,2%, por lo cual puede considerarse despreciable.

#### Control difusional interno

Considerando que la difusividad efectiva puede relacionarse con la difusividad molecular según (62):

$$\text{Def}_A = D_A \frac{\epsilon}{\Omega}$$

donde  $\epsilon$  es la porosidad y  $\Omega$  la tortuosidad del catalizador.

Tomando para  $\Omega$  el valor de 2,0 se tiene:

$$\text{Def}_{\text{CO}_2} = 0,639 \text{ cm}^2/\text{s}$$

Reemplazando valores en la ecuación A-10 resulta:

$$\phi = 45,7 \times 10^{-4}$$

Es decir que está dentro de la cota establecida en A-10, con lo que se garantiza la ausencia de efectos difusionales internos.

### A-II.3. EFECTOS TERMICOS

Cuando se planteó la ecuación de la velocidad de reacción A-1, se supuso que el sistema era isotérmico. Como en la práctica esto no es rigurosamente cierto, es necesario fijar una cota para las diferencias de temperaturas en el reactor dentro de la cual sea válido considerar isotermita.

Anderson (64) derivó un criterio que garantiza la escasa importancia de los gradientes de temperatura intraparticular para lo cual partió de la comparación de la velocidad media de reacción observada en la partícula de catalizador con respecto a la velocidad en la superficie de la misma resultando:

$$\frac{r_{Aobs}}{r_{Ac}} = 1 \pm \frac{2 E_a \delta}{5 T_c^2 R_g} \quad \text{A-II.12}$$

donde

$$\delta = \frac{\Delta H_A r_{Aobs} R^2}{\tau k_{ef}} \quad \text{A-II.13}$$

Siendo  $\Delta H_A$  el calor de reacción,  $E_a$  la energía de activación,  $R$  el radio de la partícula y  $k_{ef}$  la conductividad térmica efectiva de la misma. Para tener un comportamiento cuasi-isotérmico de la partícula, la velocidad de reacción observada  $r_{Aobs}$  no debe diferir de la velocidad en la superficie a la temperatura  $T_0$  en más de un 5%, resultando:

$$\frac{2 \Delta H_A r_{Aobs} R^2}{30 k_{ef}} \cdot \frac{E}{R_g T_c^2} \leq 0,05 \quad \text{A-II.14}$$

es decir,

$$Da_{IV} = \frac{\Delta H r_{Aobs} R^2}{T_c k_{ef}} \leq \frac{3}{4} \frac{T_c^2 R_g}{E_a} \quad \text{A-II.15}$$

Este criterio es válido para cualquier cinética, existan o no efectos difusionales.

A fin de evaluar los gradientes de temperatura intranparticulares, se utilizaron los datos correspondientes a la misma corrida experimental que para la determinación de ausencia de efectos difusionales.

Considerando :

$$\Delta H_1 = - 39 \text{ kcal/mol}$$

$$E_a = 6,8 \text{ kcal/mol}$$

$$k_{ef} = 10^{-4} \text{ cal/cm s } ^\circ\text{C}$$

Se obtiene :

$$\frac{2 \Delta H_1 r_1 \rho_s \pi R^2}{3 k_{ef} T} = 0,0089$$

y :

$$\frac{3 R_g T}{4 E_a} = 0,2022$$

Con lo que se cumple :

$$Da_{IV} < \frac{3 R_g T}{4 E_a}$$

Se garantiza de este modo la isotermita en la partícula de catalizador dentro de un error del 0,5%.

A P E N D I C E    I I I

ANALISIS ESTADISTICO DE LOS RESULTADOS

Este apéndice tiene por objeto presentar la forma en que se analizaron los resultados de este trabajo.

Cuando se estudia un sistema reaccionante, se hace necesario el planteo de una ecuación que describa adecuadamente la cinética de reacción. Esto significa poder establecer la relación funcional entre la variable medida (velocidad de reacción) y las variables independientes (concentración de los distintos componentes del sistema). Por lo general, en dicha relación, aparecen parámetros en forma no lineal. Como se ha visto en el capítulo III, de acuerdo a la bibliografía se propone que la velocidad de reacción sigue una ley de tipo potencial. Como resultado de esto se tiene una ecuación no lineal para cada una de las reacciones (1) y (2), debiéndose encontrar los valores de los parámetros (constantes cinéticas, órdenes de reacción) que mejor ajusten los resultados experimentales.

Método de regresión

La medida de ajuste de los resultados depende de la diferencia entre los valores observados de una variable, y los predichos por la ecuación propuesta. Si se tiene un modelo lineal en los parámetros:  $Q = Q(z, \theta)$ , siendo  $Q$  la variable que se desea medir,  $z$  las variables independientes ( $z_i$ ) y  $\theta$  los parámetros a estimar ( $\theta_i$ ) podemos expresar a la variable observada  $q$ , al cabo de un número  $N$  de experiencias como:

$$q_j = q(z_j, \theta) + e_j \quad j = 1, 2, \dots, N \quad \text{A-III.1}$$

siendo  $e_j$  el error experimental, el cual es supuesto frecuentemente como una variable independiente, con un valor esperado igual a 0.

Los mejores estimadores de los parámetros serán aquellos que hagan míni

ma la suma:

$$S(\theta) = \sum_{j=1}^N (q_j - Q(z_j, \theta))^2 \quad \text{A-III.2}$$

y se pueden obtener derivando esta expresión con respecto a cada parámetro, igualando a cero y resolviendo el conjunto de ecuaciones que así resulta.

Expresando en notación matricial:

$$\hat{\theta} = (z' z)^{-1} z' H \quad \text{A-III.3}$$

siendo  $\hat{\theta}$  la matriz de los estimadores de los parámetros de la ecuación lineal;  $z$  la de las variables independientes,  $z'$  su traspuesta y  $H$  la de la variable observada.

Este es el criterio usual de los cuadrados mínimos lineales. El valor estimado para el error standard de los parámetros puede calcularse con la siguiente expresión:

$$\text{est. } \sigma(\hat{\theta}) = \left\{ \frac{1}{N - G} (z' z)^{-1} \right\}^{1/2} \quad \text{A-III.4}$$

siendo  $G$  el número de parámetros a determinar.

Este criterio es también aplicable cuando se desea estimar los parámetros en un modelo no lineal, sin embargo, al derivar la suma de cuadrados de residuos con respecto a cada parámetro, e igualando a cero en cada caso, aparece un conjunto de ecuaciones de la forma:

$$\sum_{d=1}^N (q_j - Q(z_j, \theta)) \left\{ \frac{d Q(z, )}{d \theta_i} \right\}_{\theta = \hat{\theta}} = 0 \quad \text{A-III.5}$$

las cuales no son fáciles de resolver. por lo cual se hace desarrollando distintos métodos que permiten la solución de las mismas.

En este trabajo se utilizó como base del análisis no lineal el método de Marquardt (65). Este consiste en calcular un vector de corrección de los parámetros, dado por:

$$b = (W' W + \lambda I)^{-1} W' H \quad \text{A-III.6}$$

donde  $W$  es la matriz de las derivadas de la función con respecto a cada uno de los parámetros, y que surgen como consecuencia de hacer una expansión en serie de Taylor de la ecuación a optimizar, tomando solo los términos lineales;  $W'$  es la matriz traspuesta;  $I$  es la matriz unitaria y  $H$  es la matriz de la variable observada;  $\lambda$  es un parámetro que decrece continuamente si la iteración es convergente. Este vector de corrección, así calculado, mejora el valor del parámetro en cada paso de iteración

$$\theta_i^1 = b + \theta_i^0 \quad A\text{-III.7}$$



R E F E R E N C I A S

- a : constante
- A : constante
- $A_i$  : área del pico cromatográfico del componente i
- B : constante
- $b_i$  : coeficiente
- c : constante
- $C_i^0$  : concentración inicial del componente i
- $C_i$  : concentración del componente i
- D : diámetro del poro
- $D_i$  : coeficiente de difusión del componente i
- $D(E_{C_i})$  : eficiencia del detector, función de  $E_i$
- $Da_{II}$  : segundo número de Damköhler
- $Da_{IV}$  : cuarto número de Damköhler
- $E_a$  : energía de activación
- $F_{C_i}$  : energía cinética de los electrones
- $E_c$  : energía de enlace
- $e_j$  : error experimental
- $F_v$  : caudal molar
- h : constante de Planck
- I : intensidad de la señal
- k : constante cinética
- $k^0$  : factor preexponencial de Arrhenius
- $k'$  : constante de Boltzman
- $k_{ef}$  : conductividad térmica efectiva
- K : constante de equilibrio
- L : espesor de la película fluida
- m : orden de reacción
- $m_c$  : masa de catalizador
- $M_i$  : peso molecular del componente i

$n$  : orden de reacción

$N_m$  : número de moles

$N$  : número de experiencias

$P_A$  : presión atmosférica

$P$  : presión total

$p^S$  : presión parcial de salida

$p^o$  : presión parcial inicial

$p_i$  : presión parcial del componente  $i$

$O$  : variable a medir

$Q_i$  : caudal volumétrico del componente  $i$

$r$  : velocidad de reacción

$\hat{r}_i$  : velocidad de reacción por unidad de masa de catalizador, referida al componente  $i$

$r_p$  : radio del poro

$r_c$  : velocidad de reacción en la superficie

$R$  : radio de la pastilla

$R_g$  : constante de los gases

$S_g$  : superficie específica

$S_e$  : superficie externa del catalizador

$S_o$  : superficie cubierta por un mol de vapor condensado

$T$  : temperatura absoluta

$T_A$  : temperatura absoluta ambiente

$T_R$  : temperatura absoluta del reactor

$t$  : tiempo

$t_R$  : tiempo de residencia en el reactor

U.A. : unidades arbitrarias

$V$  : volumen de muestra

$V_{ad}$  : volumen adsorbido

$V_m$  : volumen de la monocapa

$w$  : fracción de fase activa  $n/n'$

$W_o$  : peso de la muestra al vacío

$X$  : avance de reacción

$x$  : conversión

$v_i$  : fracción molar del componente  $i$

$z_i$  : variable independiente

Letras griegas

- $\gamma$  : tensión superficial
- $\epsilon$  : porosidad del catalizador
- $\epsilon'$  : constante de fuerza de Lennard-Jones
- $\lambda_j(E_j)$  : camino libre medio de los electrones
- $\eta$  : factor de efectividad
- $\theta$  : ángulo de contacto
- $\theta_j$  : parámetro a estimar
- $\Pi$  : presión de penetración
- $\Omega$  : factor de tortuosidad
- $\Omega_D$  : factor de colisión
- $\rho_b$  : densidad del lecho
- $\rho_s$  : densidad del sólido
- $\rho_i$  : densidad atómica del elemento en estudio
- $\sigma_i$  : sección electrónica eficaz
- $\sigma_{1,2}$  : constante de fuerza de Lennard-Jones
- $\nu$  : frecuencia de la radiación

B I B L I O G R A F I A

- 1.- P. SABATIER, J. SENDERSSENS - Acad. Sci., 134, 689 (1902).
- 2.- D.D. WAGMAN, J.E. KILPATRICK, W.J. TAYLOR, K.S. PITZER, F. ROSSINI - J. Res. Bus. Std, RP 1634, 34, 143 (1945).
- 3.- V.M. VLASENKO, G.E. YUZEFOVICH - Russian Chem. Rev., 38 (9) (1969).
- 4.- H.A. BAHR - Ges. Abhandl Kenntnes Kohle, 8, 219 (1929).
- 5.- S. MEDSFORTH - J. Chem. Soc. 123, 1452 (1923).
- 6.- H. PICHLER - Brennst Chem., 24, 39 (1943).
- 7.- N. THON, H.A. TAYLOR - J. Amer. Chem. Soc., 75, 2747 (1953).
- 8.- W.W. RUSSELL, G.H. MILLER - J. Amer. Chem. Soc. 72, 2446 (1950).
- 9.- H. KOCH, H. KUSTER - Brennst Chem., 14, 245 (1933).
- 10.- F. FISCHER, H. PICHLER - Brennst. Chem., 14, 306 (1933).
- 11.- G.G. BINDER, R.R. WHITE - Chem. Eng. Progr., 46, 563 (1950).
- 12.- F. FISCHER, H. KOCH - Brennst. Chem., 13, 428 (1932).
- 13.- E.J. GIBSON, C.C. HALL - J. Appl. Chem., 4, 464 (1954).
- 14.- J. NICOLAI, M. D'HONT, J.C. JUNGERS - Bull. Soc. Chim. Belg., 55, 160 (1946).
- 15.- J.N. DEW, R.R. WHITE, C.M. SLIEPCEVICH - Ind. Eng. Chem., 47, 140 (1955).
- 16.- E. SOLS - Coll. Chem. Comm. Czech. 27, 2621 (1962).
- 17.- V.M. VLASENKO, M.T. RUSOV, G.E. YUZEFOVICH - Kinetika i Kataliz, 2, 525 (1961).
- 18.- G.I. GODOLETS, V.M. VLASENKO, G.E. YUZEFOVICH - Dokl. Akad. Nauk SSSR, 164, 839 (1965).
- 19.- V.M. VLASENKO, M.T. RUSOV, G.E. YUZEFOVICH - Kinetika i Kataliz, 2, 394 (1961).
- 20.- A. REHMAT, S. RANDHAVA - Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Develop., 9,(4) (1970).
- 21.- T. van HERWIJNEN, H. van DOESBURG, W.A. DEJONG - J. of Catalysis, 28,

- 391-402 (1973).
- 22.- G.A. MILLS, F.W. STEFFGEN - Catalysis Reviews, 8, 159 (1974).
- 23.- F. FISCHER, T. BAHR, A. MENDEL - Brennst. Chem., 16, 466 (1974).
- 24.- L.E. CRATTY, W.W. RUSSELL - J. Amer. Chem. Soc., 80, 767 (1958).
- 25.- P.J. LUNDE, F.L. KESTER - Ind. Eng. Chem., Process. Des. Develop., 13, (1) (1974).
- 26.- F.W. MOELLER, H. ROBERTS, B. BRITZ - Hydrocarbon Processing. 69-74 , abril (1974).
- 27.- B.A. SEXTON, G.A. SOMORJAI - J. of Catalysis, 46, 167-89 (1977).
- 28.- D.J. DWYER, G.A. SOMORJAI - J. of Catalysis, 52, 291-301 (1978).
- 29.- J.L. FALCONER, A.E. ZAGLI - J. of Catalysis, 62, 280-5 (1980).
- 30.- R. MAATMAN, S. HIEMSTRA - J. of Catalysis, 62, 349-54 (1980).
- 31.- A.E. ZAGLI, J.L. FALCONER - J. of Catalysis, 69, 1-8 (1981).
- 32.- F. SOLYMOSI, A. ERDŐHELYI, T. BÁNSÁGI - J. of Catalysis, 68, 371-82 (1981).
- 33.- G.D. WEATHERBEE, C.H. BARTHOLOMEW - J. of Catalysis, 68, 67-76 (1981).
- 34.- G.G. SHCHIBRYA, N.M. MOROZOV, M.I. TEMKIN - Kinetika i Kataliz, 6 (6), 1057-68 (1965).
- 35.- G.G. SHCHIBRYA, N.M. MOROZOV, M.I. TEMKIN - Kinetika i Kataliz, 6 (6) 1115-7 (1965).
- 36.- G. CASTELLO, E. BIAGINI, S. MUNARI - J. of Chromatography, 20, 447-51 (1965).
- 37.- M.A. APECETCHE, J. LEMAITRE, B. DELMON - Bull. Soc. Chim. Belges, 90, (3) (1981).
- 38.- M. LO YACONO, M. SCHIAVELLO, A. CIMINO - a) J. Phys. Chem. 85 (8), 1044 (1971); b) J. Phys. Chem. 85 (8), 1051 (1971).
- 39.- K. KLIER - Kinetika i Kataliz, 3, 65 (1962).
- 40.- A.P. HAGAN, M.G. LOFTHOUSE, F.S. STONE, M.A. TREVETHAN - "Preparation of catalysts", B. Delmon, P. Grange, P. Jacobs, G. Poncelet eds., Elsevier, Amsterdam, 417 (1978).
- 41.- C.R. BRUNDLE, A.F. CARLEY, Chem. Phys. Letters, 31 (3) (1975).

- 42.- K.S. KIM, N. WINOGRAD - Surface Science, 43, 625 (1974).
- 43.- R.B. SHALVOY, P.J. REUCROFT - J. of Electron Spectrosc. Relat. Phenom., 12, 351 (1977).
- 44.- L.H. SHARPEN - Ibid, 5, 369 (1978).
- 45.- D. BRIGGS - Ibid, 9, 487 (1976).
- 46.- D. PENN - Ibid, 9, 129 (1976).
- 47.- F.P.J.M. KERKHOFF, J.A. MOULIJN - J. of Phys. Chem., 83 (12) (1979).
- 48.- J.H. SCOFIELD - J. of Electron Spectrosc. Relat. Phenom., 8, 129 (1976).
- 49.- J.R. ROSTRUP-NIELSEN - J. of Catalysis, 11, 220 (1968).
- 50.- J.C. VEDRINE, G. HOLLINGER, T.M. DUC - J. Phys. Chem., 82 (13) (1978).
- 51.- M.C. HOUALLA - Comunicación privada y en "Preparation of Catalyst".  
B. Delmon, P. Grange, P. Jacobs, G. Poncelet eds., Elsevier, Amsterdam,  
p. (1978).
- 52.- G. GUIOCHON, C. POMMIER - "La chromatographie en phase gazeuse en chimie inorganique" - Editorial Gauthier-Villars. París (1971).
- 53.- R. AUBEAU, L. CHAMPEIX, J. REISS - J. of Chromatography, 6, 209 (1961).
- 54.- J.E. PURCELL - Nature, 201, 1321-2 (1964).
- 55.- E.L. OBERMILLER, G.O. CHARLIER - J. of Gas Chromatography, 6, 446 (1968).
- 56.- H.A. MASSALDI, J.A. MAYMO - J. of Catalysis, 16, 61 (1969).
- 57.- R.E. CUNNINGHAM, J.L. LOMBARDI - "Fundamento del diseño de reactores".  
Editorial Universitaria de Buenos Aires (1972).
- 58.- J.C. GOTTIFRIDI, A.A. YERAMIAN, R.E. CUNNINGHAM - J. of Catalysis, 12  
257 (1968).
- 59.- N.O. LEMCOFF, R.E. CUNNINGHAM - J. of Catalysis 23 (1), 81 (1972).
- 60.- J.M. SMITH - "Chemical Engineering Kinetics", Ch. 6,9, Mc Graw Hill,  
N.Y. (1956).
- 61.- P.B. WEISZ, C.D. PRATER - "Advances in Catalysis" - 6, 143; Academic  
Press, N.Y. (1954).
- 62.- C. SATTERFIELD, T.K. SHERWOOD - "The role of diffusion in catalysis",  
Ch. 1,3; Addison-Wexley Mass. (1963).
- 63.- J.O. HIRSCHFELDER, C.F. CURTISS, R.B. BIRD - "Molecular theory of gases

and liquids"; J. Wiley & Sons; N.Y. (1954).

64.- J.B. ANDERSON - Chem. Eng. Sci., 18, 147 (1963).

65.- D. MARQUARDT - J. Soc. Ind. Appl. Math, 2, 227 (1964).



FE DE ERRATAS

Pag. 4.- En la ecuación (1.1) debe decir P en lugar de p.

En la ecuación (1.2) debe decir :

$$r = p_{\text{CO}_2}^{0,5}$$

Pag. 6.- En la ecuación (1.5) falta paréntesis. Debe decir :

$$-\frac{d p_{\text{CO}_2}}{dt} = k^{\circ} \exp(-E_a/RT) (p_{\text{CO}_2}^n p_{\text{H}_2}^{4n} - \frac{p_{\text{CH}_4}^n p_{\text{H}_2\text{O}}^{2n}}{K (T)^n})$$

Pag. 10.- En el renglón 21 debe decir "sobre catalizadores".

Pag. 17.- En el renglón siguiente a la ecuación (2.2) debe decir  $\Pi$  en lugar de p.

Pag. 75.- En el renglón 15 debe decir 2m en lugar de 2 mm.