



UNIVERSIDAD NACIONAL DEL LITORAL
FACULTAD DE INGENIERÍA QUÍMICA

Tesis presentada como parte de los requisitos de la UNL para la obtención del grado
académico de

DOCTOR EN ENERGÍA Y MATERIALES AVANZADOS
en el campo de ingeniería de reacciones químicas

*Aplicación de catalizadores basados en fibras a
reacciones en fase gas – Modelado y Experimentación*

Autora

Ing. Agustina Sánchez

Lugar de trabajo

INCAPE, UNL – CONICET (Santa Fe, Argentina)

Institut für Chemieingenieurwesen, Universität Ulm (Ulm, Alemania)

Directora argentina: Dr. Viviana Guadalupe Milt (INCAPE)

Director alemán: Prof. Dr. Robert Güttel (Universität Ulm)

Miembros del Jurado

Dr. Daniel Oscar Borio

Dr. María Alicia del Huerto Ulla

Prof. Dr. Dirk Ziegenbalg

“Man muss noch Chaos in sich haben, um einen tanzenden Stern gebären zu können.”

Friedrich Nietzsche – *Also sprach Zarathustra.*
Ein Buch für Alle und Keinen.

“But one thing is certain. When you come out of the storm you won't be the same person who walked in. That's what this storm's all about.”

Haruki Murakami – *Kafka on the shore.*

Resumen

Los materiales fibrosos son algunas de las estructuras catalíticas que han despertado gran interés científicos en los últimos años, debido a su potencial para la intensificación de procesos. Estas estructuras proporcionan porosidades elevadas, lo que puede contribuir a mantener bajas caídas de presión en reactores de lecho fijo. Adicionalmente, el pequeño diámetro de las fibras que conforman estos materiales puede proporcionar grandes áreas superficiales para la deposición de diversos materiales activos, que a su vez pueden ayudar a desacoplar la actividad catalítica y los fenómenos de transporte en el reactor catalítico. Varios estudios realizados a escala de laboratorio han reportado que los catalizadores fibrosos presentan un mejor rendimiento en comparación con los catalizadores de pellets típicos, pero muy pocos autores abordan el potencial real de los materiales a escala técnica. Los resultados publicados sugieren que los catalizadores fibrosos son estructuras prometedoras para aplicaciones en sistemas de reacción que presentan limitaciones de transferencia de calor y masa. Para abordar estos problemas, se propone aplicar un catalizador con estructura fibrosa a la reacción de metanación de dióxido de carbono, como reacción de prueba, con velocidades relativamente rápidas y de naturaleza altamente exotérmica. Este sistema de reacción es de gran importancia para las tecnologías Power-to-Gas, que se consideran una herramienta importante para el almacenamiento de energía eléctrica excedente y la incorporación de fuentes renovables a las redes energéticas.

Se prepararon papeles cerámicos catalíticos usando una técnica estándar de fabricación de papel celulósico. Se propusieron diferentes métodos para incorporar materiales activos a los soportes de papel cerámico. El desempeño de los catalizadores en la reacción de metanación de dióxido de carbono fue estudiado a escala de laboratorio. Los resultados de los experimentos de reacción se replicaron utilizando un modelo de reactor 1D1D, y la actividad de los catalizadores se describió utilizando expresiones cinéticas establecidas. El modelo de reactor incorpora la información disponible en la literatura sobre soportes fibrosos para describir el comportamiento de transporte de los catalizadores de papel cerámico. Se encontró que la caída de presión y la transferencia de calor son factores limitantes que obstaculizan el desempeño de los catalizadores para su aplicación a escala técnica. Mediante simulaciones, se exploraron fibras de diferentes materiales, y diferentes disposiciones de las capas de papel cerámico en el lecho del reactor, como alternativas para mejorar el comportamiento de transferencia de calor y el control de temperatura. Se encontró que la actividad de la capa catalítica puede incrementarse en un orden de magnitud mientras se mantienen perfiles de temperatura moderados. Las características geométricas (diámetro, recubrimiento, porosidad) de los materiales fibrosos se consideraron como variables para mejorar el rendimiento del reactor. Se deben encontrar soluciones de compromiso con respecto a la caída de presión y la eliminación de calor de reacción, dado que ambos se ven afectados por la geometría del soporte.

El rendimiento de un catalizador fibroso con características seleccionadas se comparó con lechos empacados con pellets convencionales, utilizando parámetros de reactor a escala técnica. Los

resultados muestran que, dado un diseño adecuado, los catalizadores fibrosos exhiben ventajas en comparación con los catalizadores de pellets, proporcionando una operación casi isotérmica y mejorando la utilización del catalizador. Los catalizadores fibrosos permitirían el uso de reactores más compactos con caídas de presión aceptables y reducirían los costos de inversión en catalizador, ya que una menor cantidad de material activo sería necesaria para lograr la misma producción. La variedad de técnicas que reportan síntesis y preparación de diversos materiales fibrosos es prometedora, y abre las puertas al diseño de soportes catalíticos para síntesis química optimizados para los requerimientos de cada proceso.

Abstract

Fibrous materials are some of the structures that have attracted scientific interest in recent years, due to their potential for process intensification. These structures provide elevated porosities, which can help maintain low pressure drops in fixed-bed reactors. Additionally, the small diameter of the fibers that conform them can provide large surface areas for the deposition of diverse active materials, which can in turn help decouple the catalytic activity from the transport phenomena in the catalytic reactor. Several studies performed in lab-scale have reported that fibrous catalysts present enhanced performances compared to typical pellet catalysts, but very few authors address the real potential of the materials on a technical scale. The published results suggest that fibrous catalysts are promising structures for applications in reaction systems which present heat and mass transfer limitations. In order to address these issues, it is proposed to apply a ceramic paper fibrous catalyst to the methanation of carbon dioxide, as a test reaction with relatively fast rates, and of highly exothermic nature. This reaction system is of great importance for Power-to-Gas technologies, which are regarded as an important tool for energy storage of surplus electricity, and incorporation of renewable sources to the energy grids.

Catalytic ceramic papers were prepared with a papermaking technique and tested in carbon dioxide methanation reaction on a lab scale. Different methods for incorporating the active materials were proposed as well. The results of the reaction experiments were replicated using a 1D1D reactor model, and the activity of the catalysts was fitted using established kinetic expressions. The model makes use of the available information on fibrous supports for describing the transport behavior of ceramic paper catalysts. Pressure drop and heat transfer were found to be limiting factors which hinder the performance of the catalysts for their application on a technical scale. Different fiber materials and arrangements of the ceramic paper layers in the reactor bed were explored as alternatives to improve the heat transfer behavior and the temperature control. It was found that the activity of the catalytic layer can be incremented in one order of magnitude while still maintaining moderate temperature profiles. Variations in the geometric characteristics (diameter, coating, porosity) of the fibrous materials were considered as variables for improving the reactor performance. Trade-off points have to be found regarding pressure drop and heat removal, as they are affected by the geometry of the support.

The performance of fibrous catalyst with selected characteristics were compared to conventional packed beds of pellets using technical-scale reactor parameters. The results show that, given a tailored design, fibrous catalysts exhibit advantages in comparison to pellet catalysts, yielding a close-to-isothermal operation, and improving catalyst utilization. The fibrous catalysts would enable the use of more compact reactors with acceptable pressure drops, and reduce the catalysts costs, as a smaller amount of active material is needed for achieving the same production. The variety of techniques reporting synthesis and preparation of diverse fibrous materials is promising, as it opens the door for designing catalyst supports for chemical synthesis, optimized for the requirements of specific processes.

Contenido

1.	Introducción	1
1.1.	Aspectos generales sobre catálisis y catalizadores heterogéneos	1
1.2.	Catalizadores estructurados	2
1.3.	Catalizadores basados en fibras.....	4
1.3.1.	Fabricación y aplicaciones de materiales fibrosos.....	4
1.3.2.	Materiales fibrosos como catalizadores	5
1.3.3.	Papeles cerámicos catalíticos	8
1.3.4.	Transferencia de masa y calor, y caída de presión.....	11
1.4.	Metanación de CO ₂	16
1.4.1.	Tecnologías Power-to-gas y reducción de las emisiones de CO ₂	16
1.4.2.	Termodinámica de la metanación	18
1.4.3.	Catalizadores, mecanismos y expresiones cinéticas.....	20
1.4.4.	Conceptos de reactores y estudios publicados.....	22
1.5.	Objetivos de esta tesis	24
1.6.	Estructura de esta tesis.....	26
1.7.	Referencias.....	27
2.	Experimental: Catalizadores y evaluación catalítica.....	39
2.1.	Preparación de papeles cerámicos	39
2.1.1.	Materiales	40
2.1.2.	Adherencia del ligante	40
2.1.3.	Formulación del papel cerámico.....	42
2.1.4.	Caracterización morfológica y textural de los papeles cerámicos.....	48
2.2.	Incorporación de material activo.....	51
2.2.1.	Impregnación de papel cerámico con precursores de metales.....	51
2.2.2.	Incorporación de partículas core-shell.....	54
2.3.	Ensayos catalíticos.....	58
2.3.1.	Catalizadores de Ni	61
2.3.2.	Catalizadores de Co	64

2.4.	Observaciones finales	69
2.5.	Apéndice: Composiciones, conversión y selectividad para los experimentos catalíticos realizados.	71
2.5.1.	Catalizadores de Ni	71
2.5.2.	Catalizadores de Co	72
2.6.	Referencias.....	73
3.	Modelo de reactor y simulación.....	77
3.1.	Descripción del modelo.....	77
3.2.	Ecuaciones del modelo: balances	78
3.2.1.	Fase gas.....	79
3.2.2.	Fase del catalizador.....	80
3.3.	Correlaciones empleadas en el modelo	82
3.3.1.	Caída de presión	82
3.3.2.	Transferencia de masa externa	83
3.3.3.	Transferencia de calor externa	84
3.3.4.	Transferencia de calor hacia la pared	85
3.4.	Cinética	88
3.5.	Simulación.....	90
3.5.1.	Implementación.....	90
3.5.2.	Presiones parciales	90
3.5.3.	Conversiones y rendimientos	91
3.5.4.	Eficiencia del reactor	91
3.6.	Validación del modelo.....	93
3.6.1.	Curvas de conversión y rendimiento de Xu y Froment	93
3.6.2.	Resultados de la simulación: temperatura, fracción molar y factor de efectividad...	95
3.7.	Apéndice.....	99
3.7.1.	Cálculo de las propiedades físicas de la fase gas.....	99
3.7.2.	Cálculo de las entalpías de reacción y constantes de equilibrio	100
3.7.3.	Cálculo de la velocidad del gas, conversión y rendimientos.....	100
3.7.4.	Evaluación de la asunción de sólido isotérmico.....	101

3.8. Referencias.....	102
4. Modelado de reactor con papeles cerámicos catalíticos aplicado a la metanación de CO ₂ : eficiencia y principales limitaciones.....	105
4.1. Ajuste de resultados experimentales con el modelo desarrollado.....	105
4.1.1. Parámetros para los papeles cerámicos catalíticos.....	105
4.1.2. Parámetros para el catalizador de pellets	107
4.1.3. Factor de actividad	108
4.1.4. Energía de activación	111
4.1.5. Ajuste de factores de actividad con nuevos valores de energías de activación ...	112
4.2. Eficiencia y limitaciones de los papeles cerámicos catalíticos.....	117
4.2.1. Productividad del reactor.....	119
4.2.2. Eficiencia del reactor y pérdidas de eficiencia.....	121
4.2.3. Caída de presión	123
4.3. Observaciones finales	125
4.4. Referencias.....	126
5. Transferencia de calor y perfiles de temperatura en un reactor con papeles cerámicos catalíticos.....	129
5.1. Análisis de sensibilidad de la transferencia de calor hacia la pared	129
5.1.1. Actividad del catalizador.....	129
5.1.2. Continuidad de la fase sólida (parámetro b)	131
5.2. Estrategias para mejorar la transferencia de calor y los perfiles de temperatura en el lecho de papel cerámico catalítico	135
5.2.1. Fibras con mayor conductividad térmica	136
5.2.2. Disposición de papeles cerámicos en el reactor	140
5.2.3. Combinación de estrategias.....	145
5.3. Comentarios finales.....	148
5.4. Apéndice: Eficiencia del reactor y pérdidas de eficiencia	150
5.5. Referencias.....	151
6. Cambios estructurales en catalizadores fibrosos para un rendimiento mejorado en metanación	153
6.1. Diámetro de fibra	154

6.2.	Porosidad del lecho	160
6.3.	Espesor de la capa catalítica	162
6.3.1.	Operación politrópica	162
6.3.2.	Operación isotérmica.....	166
6.4.	Comparación de un catalizador fibroso y un catalizador en pellets.....	169
6.5.	Comentarios finales.....	176
6.6.	Apéndice: Eficiencia del reactor y pérdidas de eficiencia	178
6.7.	Referencias.....	180
7.	Conclusiones y perspectivas futuras.....	181
7.1.	Resumen	181
7.1.	Perspectivas de investigación a futuro	183
	Notación.....	185
	Contribuciones científicas.....	189
	Agradecimientos.....	191

1. Introducción

1.1. Aspectos generales sobre catálisis y catalizadores heterogéneos

Los procesos catalíticos son de gran importancia para la tecnología química y la industria química, ya que permiten transformar materias primas y obtener químicos esenciales y productos de valor agregado. Se estima que el 90 % de todos los procesos químicos a escala industrial involucran al menos un catalizador, y el valor agregado de los bienes producidos a través de procesos químicos que involucran catalizadores es al menos 100 veces mayor que el valor de los propios catalizadores. [1]. Se estima que los catalizadores industriales contribuyen a aproximadamente una cuarta parte del producto interno bruto en los países desarrollados [2]. La industria y la gestión de la energía derivada del petróleo es una de las aplicaciones económicamente más relevantes, ya que sin catalizadores de refinería, los precios de la energía serían mucho más elevados y los ya limitados recursos petroleros constituirían una preocupación aún mayor [1]. Los catalizadores también son un elemento clave en procesos de importancia para el ambiente. El control de la contaminación y el tratamiento de residuos es una de las áreas en las que numerosos investigadores centran sus esfuerzos, y para la cual continuamente se desarrollan y mejoran catalizadores. Las aplicaciones más conocidas son en centrales eléctricas y tratamiento de gases de escape de automóviles.

Los catalizadores heterogéneos, y particularmente los catalizadores sólidos, son dominantes en la industria, ya que se aplican en aproximadamente el 80 % de los procesos catalíticos [3]. Los catalizadores sólidos consisten en un componente activo, a menudo un metal, con el que los reactivos hacen contacto superficial para reaccionar. Dado que los metales son costosos, es más común que se los deposite sobre la superficie de un sustrato tipo óxido, lo que permite que los sitios metálicos activos se dispersen y, por lo tanto, aumente la superficie y los sitios activos disponibles para los reactivos, al tiempo que disminuye los costos. Para la investigación a escala de laboratorio, los catalizadores generalmente se desarrollan en forma de polvos, ya que se enfoca el estudio en las especies activas, la química y los mecanismos de las reacciones catalíticas. Sin embargo, los catalizadores en polvo son difíciles de manipular y pueden provocar caídas de presión muy elevadas en sistemas de flujo. Para aplicaciones tecnológicas e industriales, la alternativa más aplicada es moldear o extrudir los catalizadores en polvo en gránulos o pellets porosos de diversas formas, con tamaños entre 3 a 10 mm, que son más manejables que las versiones en polvo. Los sólidos así conformados se colocan normalmente al azar en el reactor, formando un lecho fijo. Para reacciones que necesitan intercambio de calor (es decir, reacciones exotérmicas que necesitan enfriamiento o reacciones endotérmicas que necesitan calentamiento), los pellets de catalizador se colocan en un gran número de tubos más delgados, rodeados por el medio de intercambio de calor, conformando así un reactor multitubular de lecho fijo.

Sin embargo, los catalizadores en forma de pellets a menudo presentan problemas, que se relacionan principalmente con limitaciones a la difusión dentro de las partículas. Si las velocidades de reacción intrínsecas son más rápidas que las velocidades de difusión en los poros, las velocidades

de reacción observadas o efectivas se pueden ralentizar considerablemente, lo que afecta la eficiencia general del proceso y evita que se explote al máximo el catalizador [4,5]. Los pellets más pequeños reducen las limitaciones difusivas, pero aumentan la caída de presión a través del lecho empacado, lo que conduce a mayores costos de operación. Los lechos empacados al azar pueden dificultar bastante el control de la temperatura, lo que lleva a la formación de puntos calientes para reacciones exotérmicas, que pueden ser problemáticos para la eficiencia y seguridad del proceso. La reducción del diámetro de los tubos en el reactor puede ayudar a controlar la temperatura, pero provoca otras complicaciones relacionadas con efectos de la pared sobre el flujo, y con caminos preferenciales [6–8].

En el último siglo se ha avanzado enormemente en el campo de la formulación de catalizadores, por lo que la actividad y selectividad de los catalizadores desarrollados para diferentes reacciones están en continuo crecimiento. Para muchas reacciones relevantes de la industria, las actividad intrínseca de los catalizadores está en el rango de 10 a 100 veces más altas que hace 50 años [3]. Debido a estos desarrollos, los flujos de masa y calor que deben manejarse en los reactores también son mayores. Los catalizadores en pellets tradicionales pueden ser bastante limitados en términos de transporte de calor y masa, así como para la caída de presión, y pueden no ser suficientemente efectivos como estructuras para materiales catalíticos en muchas reacciones. Por lo tanto, existe una necesidad de reactores y catalizadores estructurados mejorados que permitan una mayor eficiencia en procesos químicos a escalas técnicas.

1.2. Catalizadores estructurados

En los catalizadores estructurados, la geometría del sustrato se fija por diseño, en contraste con la orientación aleatoria de partículas que resulta del vertido de pellets en una columna, y las limitaciones ya discutidas que esto presenta [9]. La geometría del sustrato y del catalizador se puede optimizar en varios niveles y escalas, porque a través de la estructuración se pueden desacoplar los diferentes fenómenos que ocurren dentro del lecho del reactor (reacción, difusión interna, transferencia de calor y masa, caída de presión), incorporando nuevos grados de libertad y, por tanto, mejor control. Este desacoplamiento también brinda a los catalizadores estructurados las ventajas de facilidad de cambios de escala y descripción precisa de la mecánica de fluidos. [10]. Gascon et al. [11] han discutido el concepto de desacoplamiento y optimización de la actividad catalítica por un lado y el transporte de masa y calor por otro, enfatizando la necesidad de nuevos conceptos de reactores e intensificación de procesos. De manera similar, Güttel [12] y Güttel y Turek [13] han estudiado los problemas presentados durante la síntesis de Fischer-Tropsch y revisado conceptos de reactores con respecto a su impacto en la intensificación, y los han puesto en contexto a través de un enfoque de múltiples escalas.

Un ejemplo clásico de diseño en el nivel intrapartícula son los catalizadores tipo egg-shell, comúnmente utilizados para reacciones rápidas, cuando existen limitaciones significativas de transferencia de calor y de difusión [14]. La capa exterior activa introduce nuevas escalas de longitud en comparación con los pellets de catalizador completos, y nuevos grados de libertad que pueden modificarse para satisfacer las necesidades de un diseño de reactor en particular. De esta

manera, el espesor de la capa activa, así como la porosidad y el tamaño de poro disponible para la difusión son independientes por diseño del diámetro del pellet, por lo que la actividad y la eficiencia del catalizador no están directamente ligadas a la caída de presión en el lecho de la misma forma que para los pellets completos. Por ejemplo, Fratalocci et al. [15] reportaron un método para preparar capas activas muy delgadas, para catalizadores egg-shell de Co sobre Al_2O_3 , con regiones catalíticamente activas claramente definidas, específicamente diseñados para la reacción de Fischer-Tropsch. Este material permite reducir las limitaciones de difusión interna severas, que se sabe que dan como resultado tasas de conversión de CO y selectividades hacia C_5+ disminuidas. Otro ejemplo son las zeolitas, aluminosilicatos cristalinos con estructuras microporosas tridimensionales ordenadas. El tamaño de los canales (los poros de la zeolita) se puede modificar mediante diferentes métodos de síntesis. [16]. Esta posibilidad introduce un grado de libertad que no está presente en otros soportes de alúmina o sílice. El uso exitoso de las zeolitas se basa en sus propiedades selectivas inherentes, que solo permiten que ciertas moléculas lleguen a los poros y sitios activos, dando a su vez una selectividad hacia el producto más controlada. Las zeolitas jerárquicas, que contienen meso- y macroporos además de los microporos inherentes, pueden reducir las restricciones de difusión de moléculas grandes de reactivos y productos, lo que favorece la eficiencia y puede reducir o retrasar la desactivación debida a la deposición de coque.

Los dos ejemplos anteriores hacen uso de características geométricas para modificar la interacción entre la difusión interna y la reacción. Se pueden aplicar también otros principios de diseño a la geometría de los sustratos sólidos, así como a su configuración tridimensional. Controlar el tamaño y la forma de los espacios huecos entre el material catalíticamente activo conduce a un mejor manejo de la transferencia de calor, transferencia de masa y caída de presión fuera del material sólido [17]. Esto hace que el uso de materiales estructurados sea especialmente relevante para aplicaciones donde tales fenómenos son importantes. Se han desarrollado muchos sustratos para diversas aplicaciones, como estructuras rígidas o flexibles, con gran diversidad de geometrías y conexiones de canales. Uno de los ejemplos más difundidos son los monolitos de canales paralelos (monolitos de panal de abejas, "honeycombs") (Figura 1.1). Estos sistemas pueden diferir en material, tamaño, número de canales y espesor de pared, parámetros que definen su superficie geométrica [18]. Otro ejemplo son las estructuras tipo espuma o esponja, que están constituidas por un reticulado tridimensional de celdas conectadas, y presentan una elevada porosidad (75 – 90 %) [19,20]. El uso de monolitos estructurados ha crecido en los últimos años como una alternativa ventajosa [21]. El impacto y la relevancia de los catalizadores estructurados rígidos son claramente visibles en las industrias automotrices, donde los monolitos se utilizan en los convertidores de automóviles y representan uno de los sistemas catalíticos más extendidos en la actualidad. Los soportes monolíticos generalmente se cubren mediante washcoating con una capa de material poroso para incrementar su área de superficie específica, y luego se impregnan con material activo. Esto da longitudes de difusión más pequeñas que los catalizadores de pellets (de manera similar a los catalizadores egg-shell), pero también reduce la carga de catalizador por unidad de volumen de reactor, lo que puede reducir severamente la productividad.

Estos soportes de catalizadores ampliamente estudiados presentan menores caídas de presión que los lechos empacados aleatoriamente, debido a su mayor porosidad, y en el caso de los "honeycombs", canales paralelos regulares. Sin embargo, también presentan desafíos y limitaciones. Los monolitos cerámicos muestran una alta resistencia térmica, pero no son adecuados para aplicaciones donde se necesita transferencia de calor radial. La transferencia de calor es deficiente debido a la falta de mezcla en la dirección radial y la baja conductividad térmica de las paredes [22]. Los monolitos metálicos introducen mejoras en la transferencia de calor hasta cierto punto, pero las estructuras de monolitos comerciales que consisten en láminas de metal corrugado también exhiben un rendimiento de transferencia de calor modesto, porque están hechas de aleaciones con conductividades térmicas más bajas, como FeCrAlloy, y se ensamblan apilando y enrollando láminas corrugadas, lo que da como resultado un pobre contacto térmico [22,23]. Las estructuras de espuma cerámica y metálica favorecen el mezclado radial, lo cual puede mejorar la transferencia de masa y calor [24]. Además, su fase sólida continua mejora la transferencia de calor por conducción [25,26]. Sin embargo, estas estructuras son costosas de fabricar y las mejoras que presentan para la transferencia de calor dependen en gran medida de un buen contacto con las paredes del reactor [20,27]. Aunque los sustratos metálicos proporcionan una mejor transferencia de calor por conducción, son térmicamente menos resistentes que las cerámicas. Además, el desarrollo de un recubrimiento catalítico mecánicamente estable en la superficie de espumas y monolitos metálicos es dificultoso [18].

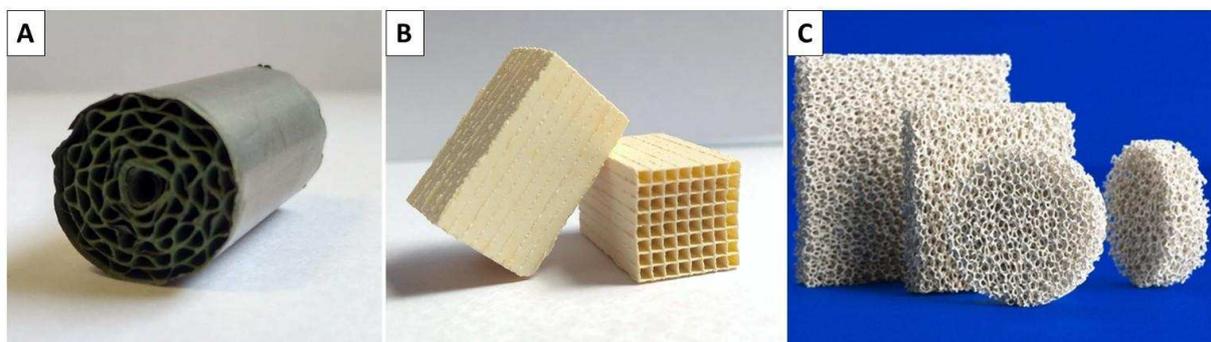


Figura 1.1: Ejemplos de soportes de catalizadores monolíticos ampliamente estudiados. A: monolito de panel de abeja de FeCrAlloy hecho de láminas de metal corrugado, B: monolito de panel de abeja de cordierita (ambas imágenes tomadas de Brussino [28]), C: espumas cerámicas (imagen tomada de Selee Corp. [29]).

1.3. Catalizadores basados en fibras

1.3.1. Fabricación y aplicaciones de materiales fibrosos

Las fibras son elementos alargados, que suelen tener geometrías cilíndricas circulares, con diámetros que van desde la escala submicrónica hasta la milimétrica. Pueden estar hechos de muchos materiales diferentes y utilizando diversas técnicas. Las fibras de vidrio y cerámica están hechas de materiales como sílice y alúmina, mullita, vidrio de boro y carburo de silicio. Se pueden fabricar mediante hilado en fusión, con lo cual la velocidad del proceso y la viscosidad del material fundido controlan las propiedades y dimensiones de las fibras obtenidas. Alternativamente, se pueden sintetizar con procesos sol-gel y en suspensión, con los cuales se puede obtener tener una

amplia variedad de composiciones, pudiendo incluso estar hechas de alúmina pura monocristalina o carburo de silicio [30,31]. Las fibras de carbono se obtienen a partir de precursores de fibras orgánicas, como fibras de poliacrilonitrilo, o de residuos de refinerías de petróleo. Las fibras metálicas (alambres delgados y filamentos metálicos) se producen con mayor frecuencia mediante trefilado, a veces con altas temperaturas, dependiendo de la ductilidad del metal.

Las fibras inorgánicas se producen y utilizan comercialmente para construir materiales compuestos con una amplia gama de aplicaciones en ciencia de los materiales. Debido a sus propiedades mecánicas inherentemente buenas, las fibras mejoran la resistencia a la tracción, la tenacidad, la resistencia térmica y a los golpes, y otras características de materiales compuestos cerámicos [32], además de ayudar a reducir la densidad del material. Las fibras y sus interfases asociadas son críticas para el desempeño efectivo del material compuesto y para mantener la integridad estructural una vez que la matriz ha comenzado a agrietarse. Las fibras cerámicas, la fibra de vidrio, los filamentos de carbono y metálicos se utilizan para diversos materiales compuestos [33], pero también tienen otras aplicaciones. Las fibras de alúmina y sílice, mullita [34], y otras fibras cerámicas se desarrollaron por primera vez, y todavía se utilizan, como refuerzos para aislaciones, o para constituir material aislante en sí mismas. Para ello, se utilizan en forma de esteras fibrosas, tejidas en telas, paños y cuerdas. Las fibras de carbono se utilizan como electrodos porosos y separadores de baterías, en forma de tapetes o fieltros. Los materiales fibrosos en general también se utilizan como filtros, en el tratamiento de gases de escape, tratamiento de agua o como filtros de fundición [30].

1.3.2. Materiales fibrosos como catalizadores

Con respecto a la intensificación de procesos, constantemente se proponen y estudian nuevos conceptos para estructuras de soporte de catalizadores. Los materiales catalíticos basados en fibras han ganado un interés creciente en las últimas décadas debido a su potencial de intensificación de procesos. Las estructuras construidas con fibras de pequeño diámetro ofrecen una alta relación superficie-volumen combinada con una estructura de lecho poroso. Las pequeñas dimensiones son favorables para proporcionar distancias de difusión cortas. Se pueden obtener ventajas de estos materiales cuando se aplican a sistemas de reacción con velocidades rápidas que presentan limitaciones en la transferencia de masa y calor. La variedad de soportes de catalizadores fibrosos es muy amplia, y todos ellos presentan cualidades diferentes en función de los materiales y técnicas de fabricación empleados. Esta diversidad los hace interesantes para ajustar la actividad catalítica, difusión, transferencia de masa y calor y caída de presión según la aplicación deseada.

En contraste con la aplicación generalizada de soportes como pellets y honeycombs, las publicaciones sobre catalizadores estructurados a base de fibras son todavía bastante escasas. La mayoría de ellos se centran en la preparación, funcionalización y actividad catalítica de los materiales. Significativamente menos frecuentes son los papers que proporcionan correlaciones de transferencia de calor y masa y caída de presión, y los estudios de modelado y simulación. Matatov-Meytal y Sheintuch [35] y Reichelt et al. [36] han publicado reviews sobre el uso de fibras y soportes fibrosos para aplicaciones catalíticas. Ambos trabajos han destacado las propiedades

de los materiales estructurados basados en fibras y su prometedor balance entre transferencia de masa y caída de presión. Las dimensiones de las fibras reportadas en la literatura varían de 1 a 1000 μm , y las elevadas fracciones huecas varían entre 65 a 85 %. Según el método de preparación, los sustratos fibrosos pueden ser flexibles y ajustarse a diversas geometrías, y pueden fabricarse con recubrimientos de alta área específica. Para la mayoría, el costo de fabricación es menor que para las esponjas y los reactores de microcanales [36]. La tortuosidad del lecho fibroso puede mejorar la mezcla de la fase fluida en dirección radial, lo que potencialmente ayudaría a uniformar las temperaturas y concentraciones en dirección radial, y reducir la aparición de caminos de flujo preferenciales [35].

Los sustratos fibrosos metálicos más comunes y más estudiados son las mallas de alambre y telas metálicas. Los catalizadores de tela metálica tejidos con finos alambres de metales preciosos (Pt, Ru, Ag) se han utilizado durante mucho tiempo en la producción de ácido nítrico, ácido cianhídrico y aldehídos [37]. Sin embargo, estos alambres de metales nobles son prohibitivamente caros y tienen una aplicación limitada. Se han aplicado catalizadores fibrosos hechos de metales económicos para muchas reacciones, como la oxidación de hexeno y tolueno [38], y oxidación de CO, NO_x y compuestos orgánicos volátiles (VOCs) [39,40]. Otros sustratos propuestos con el objetivo de mejorar las características de transferencia de calor y masa son las fibras metálicas sinterizadas hechas de FeCrAlloy [41,42] y los monolitos de fibras metálicas [43], que están diseñados para mejorar la transferencia de calor axial. Más recientemente, Godoy et al. [44,45] construyeron cartuchos de mallas de alambre apiladas, y los funcionalizaron para la eliminación simultánea de VOCs y partículas de hollín, con el objetivo de proporcionar un tratamiento completo para gases de escape.

Como ya se ha mencionado, una desventaja de los sustratos metálicos es su baja estabilidad térmica a altas temperaturas, en comparación con las cerámicas. Además, es notablemente difícil recubrir las superficies metálicas con una capa porosa, necesaria para aumentar el área disponible para la actividad catalítica, ya que las mallas de alambre a menudo tienen áreas superficiales de menos de 1 $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$. Se han estudiado diferentes técnicas para depositar la capa activa, como la deposición electroforética, con la que la superficie de las mallas de alambre puede alcanzar valores de alrededor de 40 $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$ [46]. Ahlström-Silversand y Odenbrand [39,47] lograron aumentar el área superficial de un material de malla de alambre en un factor de 50, usando deposición por spray térmico de una capa de cerámica, seguida de un washcoating de una capa porosa. Yuranov et al. [48] utilizaron fibras de Ni y crearon una capa porosa de tipo Raney para aumentar el área superficial de las fibras metálicas. Estos métodos podrían, sin embargo, ser menos prácticos y significativamente más costosos que los métodos tradicionales de impregnación que se aplican fácilmente a las cerámicas.

Los materiales cerámicos ofrecen ciertas ventajas, como bajos costos, alta estabilidad térmica y resistencia mecánica, y facilidad de recubrimiento. Además, pueden proporcionar mayores superficies y propiedades adecuadas para la adhesión de revestimientos catalíticos, así como para la generación de capas porosas. Su principal desventaja es su menor conductividad térmica en comparación con los metales. Aunque menos estudiadas que los soportes fibrosos metálicos, las

fibras cerámicas se han probado en variadas aplicaciones ambientales, como la combustión catalítica de metano, y la conversión de CO y NO [49–51]. Otros trabajos se han ocupado de estudiar catalizadores de metales nobles impregnados sobre esteras de fibra de alúmina para diferentes aplicaciones de combustión catalítica [52,53]. Kaiser et al. [54] prepararon fibras de perovskita porosas (aproximadamente 100 - 200 μm de diámetro) mediante spinning con inversión de fase en húmedo. Se obtuvieron áreas superficiales BET muy similares a las de los materiales en polvo, y los autores mostraron que los materiales eran activos en la reacción de oxidación del CO. Reportaron que toda la superficie interna de las fibras fue utilizada, lo que significa que no hubo limitaciones de difusión interna. La fibra de vidrio también se ha utilizado con frecuencia como soporte de catalizador, debido a que es químicamente inerte y a la posibilidad de crear áreas superficiales elevadas sin un procedimiento de recubrimiento adicional. La superficie específica del material comercial es baja ($1\text{--}2\text{ m}^2\text{ g}^{-1}$), pero a menudo se puede mejorar mediante lixiviación, aumentando el área de superficie hasta 100 veces [55]. Matatov et al. [56,57] lixiviaron telas de fibra de vidrio tejidas y lograron áreas superficiales muy altas para depositar paladio y cobre metálicos. Las telas catalíticas resultaron activas en desnitrificación de agua, con desempeños muy similares a los catalizadores en polvo. Esto muestra las ventajas obtenidas por la ausencia de limitaciones de difusión, que pueden ser muy desfavorables en fase líquida incluso para pellets porosos muy pequeños. El recubrimiento de fibras de vidrio con materiales zeolíticos fue estudiado por Deng y Balkus [58]. Las fibras de vidrio ofrecieron una mejor adhesión para la capa de zeolitas en comparación con soportes metálicos debido a menores diferencias en los coeficientes de dilatación. Bal'zhinimaev y Parmov [59] demostraron que mediante la impregnación de fibras lixiviadas de silicatos con complejos de platino-amina, se podían producir especies de Pt altamente dispersas.

Las publicaciones más recientes en la literatura sobre catalizadores fibrosos hechos de cerámicas muestran avances en la preparación y síntesis que mejoran el rendimiento de reacción. Cuo et al. [60] sintetizaron membranas cerámicas moldeadas a partir de fibras de mulita y ligantes de alta temperatura abundantes en la tierra, con el objetivo de eliminar VOCs, y al mismo tiempo retener material particulado de diversas fuentes industriales, de manera similar a lo que Godoy et al. [44,45] propusieron. Los autores observaron una buena dispersión del material activo y un favorable contacto de los gases con los sitios activos. Wang et al. [61] prepararon nanofibras cerámicas de NiAl_2O_4 mediante electrospinning, y lograron obtener un nanocatalizador de Ni sobre la superficie, crecido in situ. Demostraron que el catalizador era muy activo en la oxidación parcial de metano, más que los catalizadores comerciales en pellets o en polvo, y resistente a la desactivación por sinterización, debido a ventajas combinadas de catalizadores de tela metálica y nanocatalizadores soportados convencionales. Ma et al. [62] estudiaron el rendimiento de un catalizador fibroso $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$ preparado por electrospinning, con nanopartículas de Ni crecidas in situ, en la reacción de oxidación parcial de metano. En comparación con un catalizador de pellets impregnados, observaron una mejor dispersión del material activo, una transferencia de masa mejorada y una mayor resistencia a la deposición de carbón para el material fibroso, lo que atribuyeron a las interacciones metal-soporte dadas por el método de preparación. Danaci et al.

[63] y Middelkoop et al. [64] propusieron catalizadores impresos en 3D con una geometría fibrosa y estructuras monolíticas, como desarrollo de nuevos catalizadores para la metanación de CO₂. La primera publicación reportó estructuras de soporte de cobre de construcción regular [63] hechas de filamentos de aproximadamente 500 μm de diámetro, lo que les daba una baja área superficial. El washcoating resultó ser menos estable que para un soporte de acero inoxidable. La segunda publicación reportó un catalizador directamente impreso con Ni/Al₂O₃ [64], los filamentos tenían 600 - 800 μm de diámetro, pero eran porosos en sí mismos, con superficies BET de alrededor de 150 m² g⁻¹. Los catalizadores directamente impresos en 3D mostraron conversiones más altas que los catalizadores en polvo, aunque la selectividad hacia metano fue menor que para los catalizadores soportados de Danaci et al. [63]. Van Noyen et al. [65] imprimieron estructuras de titanio en 3D y lograron crecer capas de zeolita en la parte superior del soporte, alcanzando espesores de recubrimiento de hasta 5 μm. Combinando el uso de impresión 3D y un catalizador de zeolita, se obtienen sistemas porosos jerárquicos, y la porosidad se puede ajustar desde la macro-, pasando por la meso-, y hasta la microescala. Aunque todavía presenta desafíos, la impresión 3D, así como otras técnicas de fabricación aditivas, permiten una alta flexibilidad en el diseño de catalizadores y soportes estructurados fibrosos. Se pueden incorporar muchos grados de libertad al diseño, como la complejidad de la geometría (tortuosidad, orientación de las fibras), variabilidad del material y porosidad de la estructura.

1.3.3. Papeles cerámicos catalíticos

Los papeles cerámicos catalíticos son un ejemplo de materiales de fibras cerámicas flexibles que pueden describirse como catalizadores estructurados [66–68]. Se preparan utilizando una técnica de fabricación de papel celulósico, donde las fibras cerámicas (generalmente de Al₂O₃ y SiO₂) reemplazan parcialmente a las fibras orgánicas. La celulosa se elimina durante una etapa de calcinación, proporcionando un medio poroso entre las fibras cerámicas. Se incorpora un ligante en la formulación para formar enlaces entre las fibras y dar resistencia estructural a la hoja. Las estructuras resultantes son flexibles, fáciles de manejar y adaptables a diferentes geometrías. Se pueden cortar y apilar fácilmente para formar un lecho de material catalítico sin la necesidad de soportar las fibras con otras estructuras. Debido a que son estructuras formadas en húmedo, se pueden moldear antes de la sinterización final del ligante, lo que proporciona flexibilidad geométrica. Las estructuras están hechas de fibras entrelazadas, que dan alta porosidad y baja caída de presión, pero mejoran la mezcla radial y proporcionan un buen medio para la difusión y reacción. Al mismo tiempo, la tortuosidad mejora las propiedades de filtración y el pequeño diámetro de las fibras (alrededor de 5 a 10 μm) les da un área de contacto fluido-sólido elevada. En la Figura 1.2 se muestra una hoja de papel cerámico y una imagen de microscopio electrónico de barrido (SEM) de la estructura fibrosa y porosa.

Las características descritas anteriormente hacen que los papeles cerámicos sean interesantes como alternativas a los filtros catalíticos en los escapes de los motores diésel. En este sentido, en el grupo de trabajo de INCAPE, UNL-CONICET, en Santa Fe, Argentina, se han realizado diversos aportes, centrándose en la formulación de las fases catalíticas para una mejor eliminación del hollín, con el objetivo de reducir las temperaturas de oxidación. Leonardi et al. [69] y Cecchini et

al. [70] trabajaron en la mejora de las propiedades mecánicas mediante el uso de boratos naturales como ligantes, en lugar de las suspensiones coloidales comerciales más frecuentemente utilizadas, y más costosas. Esto demostró aumentar la resistencia de la hoja de papel cerámico y también contribuir favorablemente a la actividad catalítica [69], reduciendo a su vez los costos de fabricación. Tuler et al. [71] compararon la generalmente empleada impregnación en húmedo de precursores con una impregnación por pulverización en seco, que resultó en una mayor dispersión de la fase activa y una actividad catalítica mejorada, ya que redujo significativamente las temperaturas de combustión del hollín. Sin embargo, la estabilidad térmica de las partículas metálicas fue baja y el catalizador sufrió desactivación por sinterización. Sacco et al. [72] lograron resultados de actividad similares utilizando un método de spray húmedo adaptado basado en un nebulizador ultrasónico doméstico. Este método condujo a mejoras en la estabilidad de la fase activa, probada en 15 a 20 ciclos de reacción. Adicionalmente, las muestras no mostraron desgaste mecánico después de haber sido manipuladas muchas veces para las pruebas de estabilidad. El grupo argentino está trabajando actualmente en pruebas de papeles cerámicos catalíticos a escala de banco, utilizando un motor de automóvil diésel y una carcasa adaptada para alojar los catalizadores. Los papeles cerámicos han mostrado resultados prometedores para la filtración de partículas con un pequeño espesor de filtrado. El grupo está actualmente trabajando para lograr una combustión efectiva del hollín capturado en la carcasa.

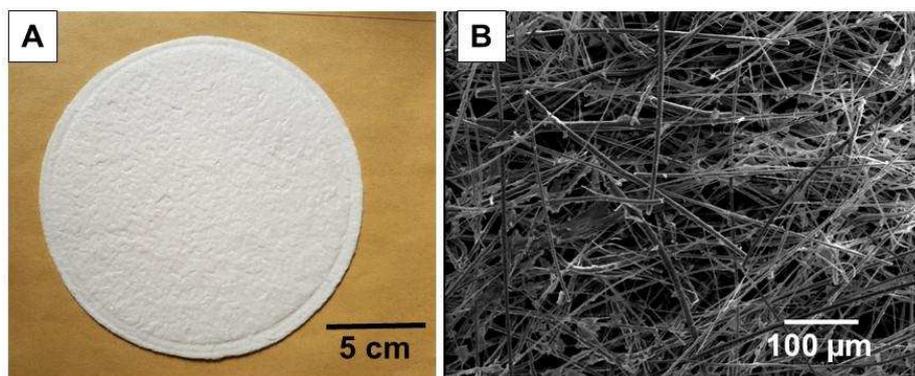


Figura 1.2: Imágenes de papel cerámico con ligante Al_2O_3 . A: hoja de papel cerámico elaborada con técnica de fabricación de papel en laboratorio. B: imagen SEM de la estructura fibrosa y porosa.

Los catalizadores de papel cerámico se han aplicado a una variedad de sistemas de reacción. Bortolozzi et al. [73,74] impregnaron níquel sobre papeles cerámicos preparados con sustitución parcial de fibras de $Al_2O_3-SiO_2$ por fibras de ZrO_2 , y usando ZrO_2 coloidal como ligante. El pequeño cambio en la formulación del soporte mejoró la actividad catalítica en la deshidrogenación oxidativa del etano (ODH) debido a interacciones de la zirconia con el Ni impregnado. De esta forma, los autores mostraron la versatilidad de la preparación de papeles cerámicos (diferentes materiales fibrosos, ligantes, fases activas que se pueden impregnar) para permitir un mejor desempeño catalítico. Cecchini et al. [70,75,76] incorporaron zeolitas sobre papel cerámico, como una forma de soportar eficientemente el material microporoso para la eliminación del tolueno y la oxidación del CO. Sin embargo, encontraron que las zeolitas incorporadas durante la preparación

de la suspensión de papel cerámico fueron parcialmente encapsuladas por el ligante sinterizado durante la calcinación, lo que redujo la accesibilidad de los reactivos a los sitios catalíticos. Por esta razón, fue más eficaz para el rendimiento catalítico incorporar las zeolitas posteriormente a la preparación del papel cerámico. La estructura porosa del papel cerámico conforma un entorno favorable para la eliminación de contaminantes, ya que los gases pueden fluir fácilmente a través de ellos, mientras que la elevada superficie externa de las fibras proporciona un buen contacto gas-sólido.

Ishihara et al. [77] probaron el papel cerámico como soporte para un catalizador en polvo de Pt/Al₂O₃. Los materiales fueron sometidos a un proceso de reducción de NO_x, en el cual demostraron un mejor desempeño que el catalizador en polvo original, y un monolito de panal de abeja comercial, debido a una mejor accesibilidad a los sitios activos. El catalizador de papel cerámico mostró una respuesta más rápida al aumento de la temperatura de reacción en comparación con el monolito, probablemente debido a una mejorada transferencia de calor y masa. Fukahori et al. [78] observaron ventajas similares para el papel cerámico donde un pequeño porcentaje de las fibras eran fibras de SiC. Los autores soportaron un catalizador de Cu/ZnO en el papel cerámico y lo probaron en el reformado con vapor de metanol. Sus materiales mostraron conversiones significativamente más altas en comparación con los catalizadores en polvo y pellets de la misma composición, en las mismas condiciones de reacción. Observaron concentraciones más bajas de CO (un subproducto no deseado) y las atribuyeron a una mejor transferencia de calor, que contribuyó a suprimir la reacción de water-gas shift. Una transferencia de calor superior en comparación con el catalizador en polvo fue atribuida a todos los catalizadores de papel cerámico, especialmente para los que contenían fibras de SiC, pero incluso para los que no las contenían.

Saimura y Kitaoka [79] prepararon papeles cerámicos catalíticos que contenían cobalto y los aplicaron a la síntesis de hidrocarburos Fischer-Tropsch. Observaron que alternar la disposición de capas de papel cerámico apilado podría mejorar el rendimiento de los catalizadores, lo que se atribuyó a modificaciones en la transferencia de masa y transferencia de calor en el lecho catalítico. Saimura et al. [80] han publicado resultados sobre las ventajas de una disposición de dos catalizadores de papel cerámico diferentes apilados en un solo lecho, aplicados a la desulfuración y al reformado con vapor de metano de un biogás sintético con sulfuro de hidrógeno, de forma secuencial. Similarmente, Ishihara et al. [81] probaron una disposición secuencial de papeles cerámicos catalíticos y papeles cerámicos que contenían una base, lo que permitió llevar a cabo reacciones en forma secuencial, en un reactor para la reacción de acoplamiento cruzado Suzuki-Miyaura.

Los casos de estudio anteriores ilustran la flexibilidad y la facilidad de trabajar con diferentes distribuciones de papeles cerámicos apilados, para diferentes reacciones, o para ajustar o controlar la transferencia de calor y masa en un lecho empacado. Las estructuras de papel cerámico se pueden producir de forma económica. La técnica de fabricación de papel también podría adaptarse a una producción continua o a mayor escala. Las buenas propiedades mecánicas obtenidas, junto con la flexibilidad y versatilidad de los materiales que pueden incluirse, las convierten en estructuras

prometedoras para aplicaciones prácticas. Su estructura porosa y tortuosa es un medio interesante para el campo de ingeniería de reacciones, porque podría aumentar la eficiencia de sistemas catalíticos, mejorando la utilización del catalizador y reduciendo la probabilidad de aparición de caminos preferenciales y puntos calientes o hot-spots.

1.3.4. *Transferencia de masa y calor, y caída de presión*

Los materiales estructurados basados en fibras a menudo muestran un rendimiento catalítico mejorado, que diversos autores atribuyen a características ventajosas de transferencia de masa y caída de presión. Sin embargo, el número de papers que estudian la transferencia de masa y la caída de presión para catalizadores fibrosos es bajo, y los resultados catalíticos sólo dan una primera aproximación a las propiedades de los materiales desarrollados. Hay muy pocos estudios que brinden información y correlaciones para fibras sobre transferencia de masa y la caída de presión, y solo están disponibles para algunas estructuras específicas. La Tabla 1.1 muestra las correlaciones más relevantes propuestas en la literatura para transferencia de masa gas-sólido en materiales fibrosos, y para caída de presión. Reichelt et al. [36] compararon el número de Sherwood en función del número de Reynolds y la caída de presión en función del área superficial específica S_v (área superficial externa por unidad de volumen sólido) de diferentes estructuras. La Figura 1.3 recopila algunos de los datos de su trabajo, que simularon utilizando diferentes correlaciones. Se puede observar cómo los filtros de fibra metálica y las mallas de alambre (ambas estructuras fibrosas) muestran una menor caída de presión para los mismos valores de superficie externa que los pellets esféricos. Aun así, el número de Sherwood es bastante similar para las mallas de alambre que para los pellets, y es incluso un poco más alto para los valores de Reynolds más bajos, que es el caso de muchas estructuras de microfibras, debido a las pequeñas dimensiones de las fibras. Las perspectivas son prometedoras, ya que las fibras podrían ayudar a disminuir la caída de presión sin sacrificar la eficiencia de transferencia de masa. En el otro lado del espectro, los monolitos honeycomb muestran una caída de presión más baja, que se debe al flujo laminar a través de los canales paralelos, pero el número de Sherwood no aumenta mucho con el número de Reynolds, lo cual, combinado con sus valores relativamente bajos de S_v , puede ser problemático para reacciones que muestren limitaciones de transferencia de masa.

Ahlström-Silversand y Odenbrand [47] realizaron un estudio exhaustivo basado en mallas de alambre catalíticas, que previamente habían sido desarrolladas con una capa catalítica agregada mediante spray térmico. Modelaron la combustión catalítica de CO sobre su material, ajustando el factor de transferencia de masa obtenido experimentalmente con una ecuación de ley de potencia con respecto al número de Reynolds. Obtuvieron un buen ajuste con la expresión publicada por Satterfield y Cortez [38] que aplica para mallas de alambre regulares. Kołodziej y Łojewska [82,83] realizaron experimentos con telas metálicas tejidas de varios tipos. Los resultados les permitieron desarrollar una correlación para la caída de presión, basada en la ecuación de Ergun para lechos empacados, pero modificada para el reactor de malla de alambre. La correlación permite diferenciar las mallas en función de su fracción de huecos, superficie específica, número de mallas por unidad de longitud y tipo de tejido. Los autores también

desarrollaron una correlación de transferencia de masa en términos del número de Sherwood. Groppi et al. [41] estudiaron la transferencia de masa gas-sólido en un filtro de fibras de metal sinterizadas y ajustaron una correlación para el número de Sherwood a sus resultados experimentales. Los valores obtenidos del número de Sherwood fueron inferiores a los de las esponjas metálicas [84], lo cual atribuyeron a diferencias en el flujo y el desarrollo de la capa límite, debido a la orientación aleatoria de las fibras, en comparación con las esponjas. Reichelt y Jahn [85] propusieron que los bajos valores obtenidos para el número de Sherwood podrían explicarse por una estructura que no fue completamente activada para los experimentos de reacción, debido al método de preparación. Karwa et al. (2012) [86] propusieron una correlación de caída de presión para el mismo tipo de filtros fibrosos metálicos, que ellos mismos sintetizaron. Adicionalmente, Reichelt y Jahn [85] publicaron recientemente una correlación generalizada para la transferencia de masa a través del número de Sherwood, aplicable a fibras y materiales fibrosos en general. Los autores desarrollaron la correlación para lechos empacados en un estudio anterior [87], y reportaron luego que puede aplicarse tanto a soportes de catalizadores basados en fibras como a lechos empacados. La correlación mostró una muy buena concordancia con los resultados experimentales de una variedad de experimentos publicados por otros autores y con los propios. También mostraron que la ecuación de Ergun [88] puede describir con precisión la caída de presión a través de un lecho de fibras, si el diámetro de Sauter (el diámetro de una esfera con la misma relación de área superficial a volumen) se utiliza como longitud característica. Sin embargo, señalan que la aplicabilidad de la ecuación de Ergun podría ser limitada para estructuras con arreglos de fibra definidos, como las construidas con técnicas de fabricación aditiva. La disposición escalonada de las fibras conduce a una buena concordancia entre el experimento y la correlación, pero si la disposición de las fibras es alineada, la correlación sobreestima la caída de presión observada experimentalmente.

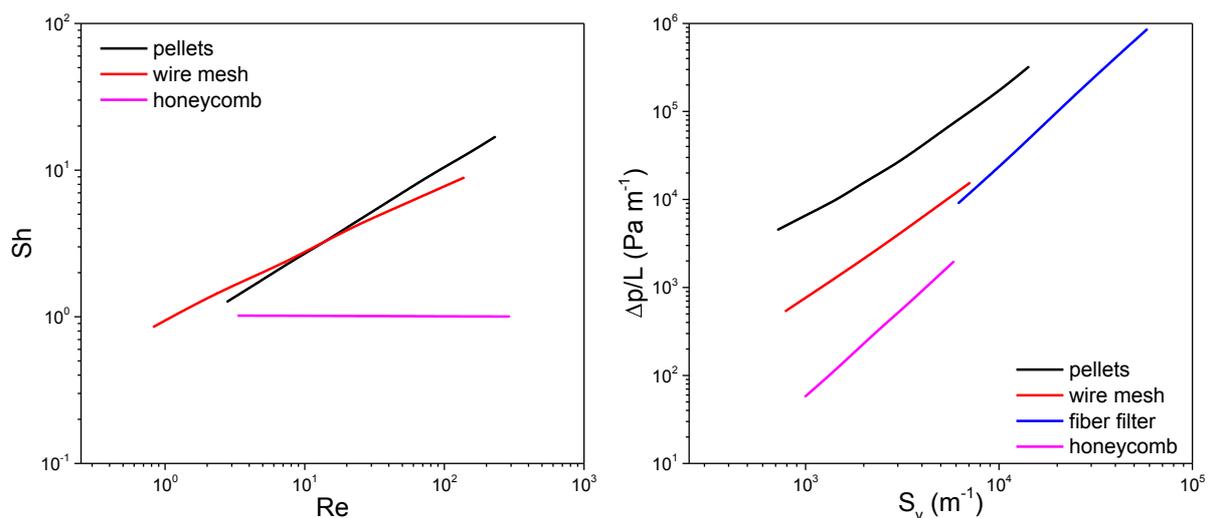


Figura 1.3: Datos de transferencia de masa y caída de presión para estructuras seleccionadas, de Reichelt et al. [36].

Tabla 1.1: Correlaciones, transferencia de masa gas-sólido y caída de presión en materiales fibrosos.

<i>Transferencia de masa</i>		
Referencia / Material	Longitud característica ^a	Correlación (número de Sherwood)
Ahlström-Silversand / Mallas metálicas [47]	d_w	$Sh = 0.78 \left(\frac{Re}{\varepsilon}\right)^{0.45} Sc^{1/3}$
Kołodziej / Telas metálicas [82]	d_h	$Sh = \frac{2 \left(\frac{\pi}{4} Re Sc \frac{d_h}{d_w}\right)^{1/2}}{\left[1 + (Sc/0.0207)^{2/3}\right]^{1/4}} 0.234 \left(\frac{\pi}{4} Re Sc \frac{d_h}{d_w}\right)^{0.213}$
Gropi / Filtro de fibras metálicas [41]	d_f	$Sh = 0.089 \left(\frac{Re}{\varepsilon}\right)^{0.72} Sc^{1/3}$
Reichelt / Materiales fibrosos [85]	d_s	$Sh = Sh_{Re=0} + 1.26 \left[\frac{1 - (1 - \varepsilon_B)^{5/3}}{2 - 3(1 - \varepsilon_B)^{1/3} + 3(1 - \varepsilon_B)^{5/3} - 2(1 - \varepsilon_B)^2} \right]^{1/3} \times \left[0.991 Pe^{1/3} + \frac{0.037 Re^{0.8} Sc}{1 + 2.44 Re^{-0.1} (Sc^{2/3} - 1)} \right]$
<i>Caída de presión</i>		
Referencia / Material	Longitud característica ^a	Correlación (factor de fricción)
Ahlström-Silversand / Mallas metálicas [47]	d_w	$f = \frac{1 - \varepsilon}{2\varepsilon^3} \left[1.75 + 150 \left(\frac{1 - \varepsilon}{Re}\right) \right]$
Kołodziej / Telas metálicas [83]	d_w	$f = (f_{app} + f_t) \frac{(1 - \varepsilon)}{\varepsilon^3} \frac{\tau^3}{\cos^3(\theta)}$
Gropi / Filtro de fibras metálicas [41]	d_f	$f = \frac{97 (1 - \varepsilon)^2 \tau^2}{2 \varepsilon^3 Re} \left[1 + \frac{\varepsilon^2}{12(1 - \varepsilon)} \right]$
Reichelt / Materiales fibrosos [85]	d_s	$f = \frac{1 - \varepsilon}{2\varepsilon^3} \left[1.75 + 150 \left(\frac{1 - \varepsilon}{Re}\right) \right]$

^a d_w : diámetro del alambre. d_h : diámetro hidráulico. d_f : diámetro de fibra. d_s : diámetro de Sauter.

Los estudios que se centran en la transferencia de calor en soportes fibrosos son aún más escasos. Además de las mallas de alambre, solo se han estudiado sistemáticamente espumas cerámicas y metálicas (que pueden considerarse similares a los materiales fibrosos hasta cierto punto), lo que ha dado como resultado correlaciones reportadas para los números de Nusselt. Kołodziej et al.

[89] estudiaron la transferencia de calor gas-sólido en mallas de alambre tejido apiladas, con flujo de gas. Reportaron una correlación para el coeficiente de transferencia de calor a través del número de Nusselt (ec. 1.1), y lo relacionaron con la resistencia al flujo de las mallas de alambre. Obtuvieron una buena concordancia con sus datos experimentales, para diferentes tipos y geometrías de mallas. Sin embargo, es poco probable que tal correlación pueda aplicarse a otros tipos de materiales fibrosos, porque se basa en la geometría y el material metálico de las mallas de alambre. Los mecanismos de transporte de calor en materiales fibrosos cerámicos podrían ser marcadamente diferentes, dada la menor conductividad térmica en comparación con las mallas metálicas. Las mallas presentan un patrón regular, y el modelo de transferencia de calor en el trabajo de Kołodziej et al. [89] asume la orientación paralela de las fibras en las mallas apiladas. Por lo tanto, no es probable que los patrones de flujo y las contribuciones convectivas a la transferencia de calor sean representativos de otros tipos de estructuras fibrosas, como los filtros de fibra orientados al azar o los papeles cerámicos. En otro estudio, Ahlstrom-Silversand y Odenbrand [47] modelaron sus mallas de alambre utilizando la analogía de Chilton-Colburn para estimar el factor de transferencia de calor a partir del factor de transferencia de masa que habían determinado.

$$Nu = \frac{2 \left[(4/\pi) \frac{d_w}{d_h Re Pr} \right]}{[1 + (Pr/0.0207)^{2/3}]^{1/4}} \left[0.207 \left(\frac{d_w}{d_h Re} \right)^{-0.213} \right] \quad \text{ec. 1.1}$$

Desafortunadamente, ninguna otra publicación sobre catalizadores fibrosos ha proporcionado correlaciones para la transferencia de calor gas-sólido, ni para la transferencia de calor radial y la transferencia de calor cercana a la pared. Con respecto a las esponjas, se han proporcionado correlaciones para estructuras metálicas [26,90], que, por las mismas razones antes expuestas, probablemente no serían adecuadas para estimar la transferencia de calor en materiales fibrosos cerámicos. Las correlaciones para esponjas cerámicas podrían ser una alternativa más precisa, aunque la aplicabilidad podría verse limitada si los elementos fibrosos en el material no presentan un buen contacto sólido-sólido para la conducción de calor. Para esponjas cerámicas, se han publicado algunos trabajos con correlaciones para el número de Nusselt. En particular, Turchetti et al. [91] y Wallenstein et al. [92] publicaron correlaciones para los coeficientes de transferencia de calor cerca de la pared y la conductividad térmica radial efectiva de las esponjas cerámicas. Wallenstein et al. [92] proporcionaron una correlación para el número de Nusselt cerca de la pared en función de los números de Reynolds y Prandtl (ec. 1.4), lo cual es el enfoque habitual. También propusieron que la conductividad térmica radial efectiva tiene una contribución estática y una dinámica (ec. 1.2), y que la contribución estática también se compone de contribuciones a la conducción en el gas y en el sólido paralelas y en serie (ec. 1.3), que pueden verse modificadas por el grado de continuidad de la fase sólida. Para los papeles cerámicos catalíticos, donde las fibras se unen con un ligante y, por lo tanto, es probable que el contacto sólido-sólido sea sustancial, este enfoque podría ser una alternativa viable para describir la transferencia de calor en la dirección radial y hacia la pared.

$$\frac{\lambda_{\text{eff}}}{\lambda_g} = \frac{\lambda_0}{\lambda_g} + \frac{Pe_T}{8} \quad \text{ec. 1.2}$$

$$\lambda_0 = b \left[\frac{\varepsilon_B}{\lambda_g} + \frac{(1 - \varepsilon_B)}{\lambda_s} \right]^{-1} + (1 - b) [\varepsilon_B \lambda_g + (1 - \varepsilon_B) \lambda_s] \quad \text{ec. 1.3}$$

$$Nu_w = 0.31 + \left(0.04 + 1.54 \frac{x_f}{d_{\text{tube}}} \right) Pr^{1/3} Re^{3/4} \quad \text{ec. 1.4}$$

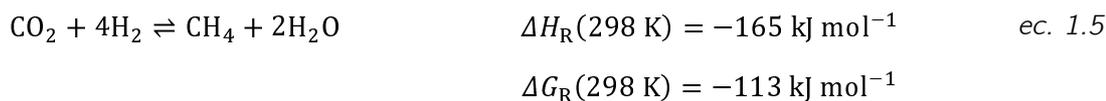
Los estudios de Fukahori et al. [78,93] mostraron que era probable que la transferencia de calor en los lechos de papeles cerámicos catalíticos fuera mejor en comparación con los lechos empacados de pellets o polvo, en los que la conducción se ve obstaculizada por el pobre contacto sólido-sólido. Los autores llevaron a cabo experimentos para el reformado con vapor de metanol, utilizando catalizadores de papel cerámico, catalizadores en polvo y pellets [78]. Modelaron los experimentos mediante técnicas computacionales de dinámica de fluidos (CFD) [93]. Las distribuciones radiales de temperatura que obtuvieron de las simulaciones fueron bastante uniformes, con la mayor parte de la resistencia a la transferencia de calor ubicada cerca de la pared del reactor, para un tubo de 34 mm de diámetro (en el rango típico de un tubo en un reactor multitubular [94]). Los perfiles de concentración en la dirección radial también fueron bastante uniformes, aunque se vieron afectados por las temperaturas más altas cerca de la pared, ya que se ve favorecida la reacción paralela de water-gas shift. Este resultado sugiere que el mezclado radial es eficiente, probablemente debido a las fibras ubicadas al azar y a la estructura porosa. Cuando la conductividad térmica de las fibras cerámicas se cambia a la de SiC (que los autores han probado en trabajos experimentales), el perfil de temperatura se torna notablemente uniforme en el lecho, lo que también contribuye a disminuir los gradientes radiales de concentración, y a disminuir las concentraciones de CO mediante supresión de la reacción de water-gas shift. Estos resultados muestran que los catalizadores de papel cerámico pueden ser beneficiosos para mejorar la transferencia de calor y la distribución de reactivos y, en este caso, para controlar la selectividad del proceso impidiendo una reacción en paralelo.

Aunque muy prometedores, los resultados comentados anteriormente mayormente describen el trabajo experimental realizado por los autores a escala de laboratorio. No se han dedicado otros estudios de modelado a los catalizadores de papel cerámico, ni a los materiales fibrosos cerámicos en general. Dado que estos materiales han mostrado buenas propiedades en ensayos catalíticos, así como una amplia versatilidad en términos de materiales de fabricación y propiedades mecánicas, se necesitan más estudios para explorar todo el potencial de las estructuras, con el objetivo de asistir en la tarea de diseñar o adoptar reactores y catalizadores para aplicaciones específicas. En particular, resulta interesante aplicar las ventajas potenciales de los catalizadores fibrosos a reacciones que tienen velocidades de reacción rápidas y, por lo tanto, podrían presentar

limitaciones en la transferencia de masa, así como a reacciones que presentan limitaciones a la transferencia de calor (muy exotérmicas o endotérmicas), dado que estos obstáculos podrían ser disminuidos o superados.

1.4. Metanación de CO₂

La metanación de dióxido de carbono es una reacción exotérmica reversible con reducción en el número de moles, dada por la ec. 1.5:



Según el principio de Le Chatelier, las bajas temperaturas y las altas presiones desplazan el equilibrio hacia los productos, lo que permite obtener altos rendimientos de metano. La reacción está favorecida termodinámicamente, pero las velocidades de reacción no son apreciables en ausencia de catalizadores, debido a limitaciones cinéticas. Velocidades de reacción rápidas y selectividades hacia metano cercanas al 100 % pueden alcanzarse empleando catalizadores heterogéneos. Recientemente, Kopyscinski et al. [95] y Rönsch et al. [96] han publicado reviews exhaustivos sobre tecnologías de metanación. Este proceso ha ganado interés en los últimos años debido a su potencial para la producción de metano renovable, disminuyendo así la dependencia en los combustibles fósiles, y para el aprovechamiento de las emisiones de CO₂ de fuentes móviles y fijas, que juegan un papel importante en la contaminación, el efecto invernadero y el calentamiento global.

1.4.1. Tecnologías Power-to-gas y reducción de las emisiones de CO₂

En el contexto del cambio climático y el agotamiento de los combustibles fósiles fácilmente explotables, surge el desafío de desplazar los suministros de energía hacia recursos sostenibles y renovables de manera económicamente viable. La energía eólica y la solar son fluctuantes e intermitentes y deben equilibrarse para fines de estabilidad de la red eléctrica. En consecuencia, se requieren sistemas de almacenamiento de energía a largo plazo y de gran capacidad, así como capacidad de producción de reserva [97]. El metano es un vector de energía de gran importancia para diversos sectores de la industria, la energía y el transporte en todo el mundo. La mayor parte del metano de uso industrial proviene de recursos de gas natural fósil. Sin embargo, durante los últimos años, el debate sobre los recursos fósiles limitados ha provocado un enorme interés en la investigación relacionada con la producción catalítica y biológica de metano a partir de gases de óxidos de carbono (metanación) [96].

La infraestructura de distribución existente para el consumo de metano está generalmente considerada como un importante recurso para la transición hacia fuentes de energía totalmente renovables, a través de tecnologías como Power-to-Gas (PtG). En el concepto Power-to-Gas, la electricidad de fuentes renovables (o cualquier excedente de energía eléctrica) se utiliza en electrólisis de agua para producir hidrógeno. Luego, el hidrógeno reacciona con el CO₂ para

producir gases que contienen carbono, como el metano (Power-to-Methane) [98]. El metano producido se puede utilizar como materia prima renovable para la industria química, y proporcionar almacenamiento de energía debido a la flexibilidad en la operación de la electrólisis de agua [99] (ver Figura 1.4). El CH_4 se puede inyectar directamente en las redes de distribución de gas o unidades de almacenamiento existentes, o se puede introducir fácilmente en cualquier otra instalación de gas natural establecida.

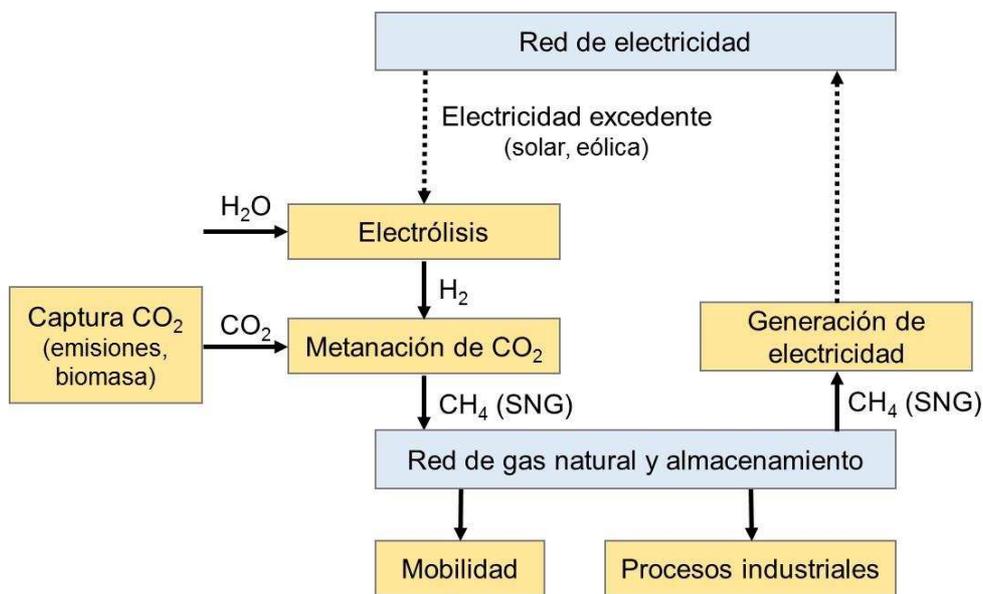


Figura 1.4: Representación esquemática del concepto Power-to-Methane (adaptado de [96,97]).

Aunque el hidrógeno es un excelente portador de energía, la infraestructura para su distribución y uso, y para la seguridad de los procesos, no está establecida, y debería desarrollarse desde cero [100], por lo cual los conceptos de PtG se consideran alternativas viables. Otra ruta de PtG para utilizar H_2 generado por electrólisis es la Power-to-Syngas, en la que el H_2 reacciona con el CO_2 para producir gas de síntesis (una materia prima para muchos procesos químicos industriales) a través de la reacción de water-gas shift [99,101]. Los procesos Power-to-Liquid, basados en la síntesis de Fischer-Tropsch de hidrocarburos superiores [102,103] son otra alternativa que, si bien no es factible para la producción de electricidad de la red, podría impulsar el sector de la movilidad que aún depende de los combustibles líquidos. Varios estudios económicos sobre los procesos PtG han estimado que el costo de producción de energía sería varias veces mayor que el de las centrales eléctricas establecidas que funcionan con gas natural [100,104,105]. Sin embargo, si el mercado a largo plazo se caracteriza por precios más altos del gas natural y precios más bajos de la electricidad (debido a la producción siempre creciente de energía a partir de fuentes renovables), los sistemas PtG son esquemas prometedores para el almacenamiento y distribución eficiente de energía [106]. En consecuencia, la ruta de Power-to-methane y las otras rutas de Power-to-X ya mencionadas se consideran alternativas importantes para un período de transición, de un sistema de energía dominado por combustibles fósiles, a un sistema de energía que se base principalmente en recursos renovables.

En cuanto a los aspectos ambientales, existen muy pocas alternativas para la integración de una fracción grande de energías renovables en el sistema energético [106]. PtG tiene el potencial de gestionar sistemas formados por fuentes de energía limpias y convertirlas en combustibles. Además, Sternberg y Bardow [99,101] mostraron que las tecnologías PtG tienen el potencial de reducir las emisiones de dióxido de carbono y gases de efecto invernadero equivalentes de manera significativa si reemplazan la utilización de gas natural, siempre que se eviten las emisiones de CO₂ de las etapas de generación de energía. La posibilidad está estrechamente ligada al desarrollo de tecnologías de captura y almacenamiento de CO₂, basadas principalmente en ciclos de adsorción-desorción, que también están siendo ampliamente investigadas [107,108].

1.4.2. Termodinámica de la metanación

En un sistema que trabaja con metanación de CO₂, son posibles varias otras reacciones químicas entre las especies presentes. En particular, generalmente se reporta que la reacción de metanación de CO y la reacción de water-gas shift son relevantes en las condiciones de operación, aunque también pueden ocurrir varias otras vías de reacción. Las reacciones más relevantes se muestran en la Tabla 1.2 [109–112]. La interacción entre las diferentes reacciones reversibles y consecutivas forma un sistema complejo. En particular, una alimentación de CO₂ y H₂ reaccionará a través de la vía de metanación de CO₂ y la reacción inversa de water-gas shift en paralelo, mientras que el CO generado puede a su vez reaccionar a través de metanación de CO u otra reacción.

Tabla 1.2: Reacciones más relevantes en un sistema de metanación de CO₂ [107,108].

Nombre	Reacción	$\Delta H_R(298\text{ K})$ (kJ mol ⁻¹)
Metanación de dióxido de carbono	$\text{CO}_2 + 4\text{H}_2 \rightleftharpoons \text{CH}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$	-165
Metanación de monóxido de carbono	$\text{CO} + 3\text{H}_2 \rightleftharpoons \text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O}$	-206
Reacción de water-gas shift	$\text{CO} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{CO}_2 + \text{H}_2$	-41
Crecimiento de cadena de C (CO ₂)	$\text{CO}_2 + 3\text{H}_2 \rightleftharpoons -\text{CH}_2 - + 2\text{H}_2\text{O}$	-110
Crecimiento de cadena de C (CO)	$\text{CO} + 2\text{H}_2 \rightleftharpoons -\text{CH}_2 - + \text{H}_2\text{O}$	-150
Reacción de Boudouard	$2\text{CO} \rightleftharpoons \text{C(s)} + \text{CO}_2$	-172

La Figura 1.5 muestra la conversión de equilibrio y los valores de selectividad de la mezcla estequiométrica de H₂/CO₂ = 4, para diferentes presiones, en función de la temperatura. La conversión de dióxido de carbono disminuye significativamente para temperaturas superiores a 673 K, porque la reacción inversa limita la transformación de dióxido de carbono en metano. Para temperaturas muy altas, la conversión aumenta nuevamente. Esto se debe a un cambio hacia la formación de monóxido de carbono. El incremento de la temperatura por encima de 800 K favorece la aparición de CO como subproducto, lo cual es desfavorable para la selectividad y reduce el rendimiento de metano alcanzable. Es posible obtener rendimientos de metano muy altos (superiores al 90 %) para temperaturas inferiores a 673 K para las presiones aquí mostradas, en particular para una presión de 1000 kPa, que probablemente sea aplicable a escala técnica.

Por lo tanto, se deduce que, mientras se trabaje con una relación estequiométrica de reactivos, la ventana de operación favorable se ubica dentro de rangos de presión más altos y temperaturas que no superen los 700 K. Esto debe equilibrarse con las necesidades de productividad, ya que las velocidades de reacción cinéticas son favorecidas por temperaturas elevadas.

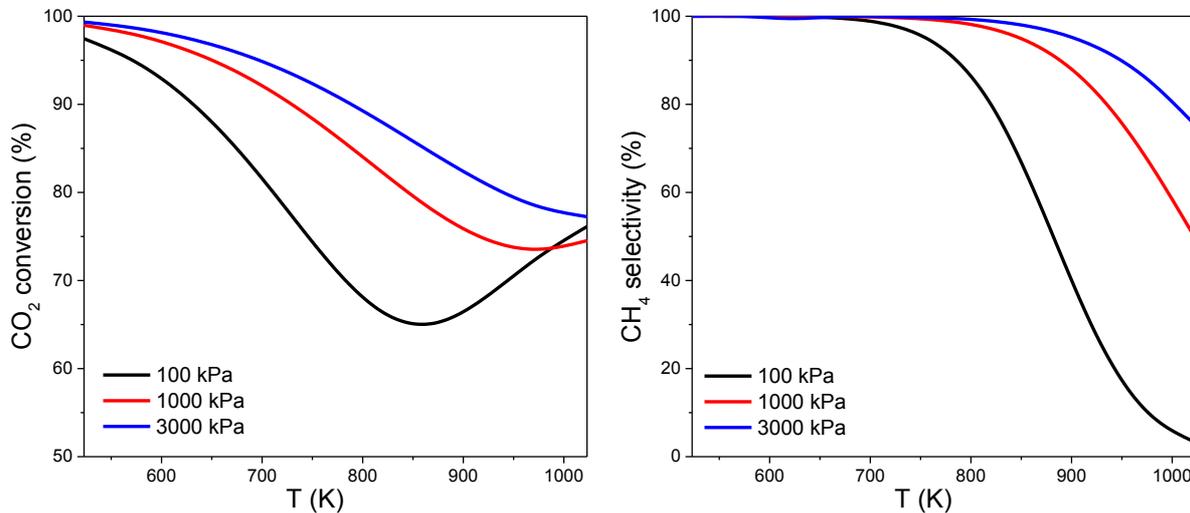


Figura 1.5: Conversión de CO₂ y selectividad a CH₄ en equilibrio, para metanación de CO₂ con relación estequiométrica H₂/CO₂ = 4, para diferentes temperaturas y presiones.

Dos análisis termodinámicos muy completos del proceso de metanación han sido realizados por Gao et al. [113], y Massa et al. [114] Para presiones entre 100 y 3000 kPa, y para el rango de temperatura en el que suelen operar los catalizadores, ambos autores predicen que relaciones H₂/CO₂ inferiores a 3 se encuentran en equilibrio con carbono sólido. En ese caso, la deposición de carbón sobre la superficie del catalizador (que es una de las causas de la desactivación del catalizador) está favorecida termodinámicamente. Trabajar con relaciones H₂/CO₂ superiores a 4, en cambio, permite alcanzar conversiones totales de CO₂ (ya que el hidrógeno está en exceso), y sin deposición de carbón. Sin embargo, estas condiciones limitan la producción y requieren mayores cantidades de H₂ o reciclos de la corriente de salida en el reactor. La adición de agua inhibe la formación de carbón, porque desplaza la reacción de water-gas shift hacia los productos, disminuyendo la concentración de CO (ver reacciones en la Tabla 1.2). El monóxido de carbono formado mediante la reacción de water-gas shift inversa no está favorecido termodinámicamente, pero puede acumularse, no obstante, y estar presente en cantidades significativas en los productos, si se desorbe antes de reaccionar. La mayoría de los trabajos dedicados a la metanación de CO₂ estudian la relación de reactivos estequiométrica, con el fin de evitar la formación de subproductos indeseables, y se enfocan mejorar las propiedades de los catalizadores para permitir altos rendimientos y productividades de metano.

Si el posprocesamiento del metano producido se mantuviera al mínimo, con el objetivo de inyectarlo directamente a la red de gas, el contenido de metano seco (después de la condensación y eliminación del agua de la corriente de productos) debe ser alto, probablemente por encima del

90 % en moles. Para lograr contenidos tan altos de metano en el gas de productos secos, la temperatura a la salida del reactor catalítico debe ser menor de alrededor de 573 K, para presiones de 1000 o 3000 kPa. Para 100 kPa (presión atmosférica), la temperatura de salida necesaria es inferior a 523 K.

1.4.3. Catalizadores, mecanismos y expresiones cinéticas

Como se mencionó anteriormente, la metanación de CO₂ es una reacción exotérmica que está favorecida termodinámicamente, pero enfrenta restricciones cinéticas. Por lo tanto, es necesario un catalizador para que el proceso ocurra a velocidades apreciables, y que permita una aplicación práctica. Los catalizadores de metanación típicos son metales del grupo VIII [115–118], de los cuales los más estudiados son el rutenio, el hierro, el níquel y el cobalto. La actividad de estos metales en las reacciones de metanación de óxidos de carbono es variada, y se ha reportado que el orden de actividad es el siguiente: Ru > Fe > Ni > Co. El orden propuesto para la selectividad a metano es: Ni > Co > Fe > Ru. [119,120]. Aunque el Ru es el metal más activo para la metanación de CO₂ y CO, y se prefiere particularmente para la metanación a bajas temperaturas [121], es dos órdenes de magnitud más costoso que el Ni [96], lo que hace que su uso a granel sea prohibitivo a gran escala industrial. El níquel es el catalizador de metanación más selectivo, y debido a que muestra una alta actividad y un precio comparativamente bajo, es el metal activo más comúnmente usado para aplicaciones de metanación. Los soportes utilizados para los catalizadores de metanación son óxidos metálicos de gran superficie, más comúnmente Al₂O₃, SiO₂ y TiO₂.

La deposición de carbón a través de la reacción de Boudouard es una de las causas de desactivación de los catalizadores en un reactor de metanación [95]. Sin embargo, como se discutió anteriormente en la sección 1.4.2, la deposición de carbón no se ve favorecida cuando la relación H₂/CO₂ es mayor a 3. Rönsch et al. [96] reportaron que el envenenamiento del catalizador por compuestos de azufre y la sinterización térmica de las partículas metálicas son las principales causas de desactivación del catalizador para una planta de metanación. El primero es particularmente relevante para la metanación de materia prima a partir de biomasa y biogás anaeróbico, o carbón. La sinterización térmica se convierte en un problema a temperaturas elevadas (> 700 K), en particular para reactores de lecho fijo que desarrollan puntos calientes debido a la exotermicidad de la reacción. Para los catalizadores de Ni, la reacción con CO para formar carbonilos gaseosos por debajo de 473 K también es un problema [122], no solo para la desactivación del catalizador, sino también por seguridad, porque los productos gaseosos son altamente tóxicos, inflamables y explosivos. Dado que los catalizadores comerciales no son activos a temperaturas por debajo de 523 K, y generalmente operan a temperaturas considerablemente más altas (alrededor de 600 - 700 K), no hay riesgo de formación de carbonilos, excepto durante las fases de arranque y parada del proceso, donde el contacto con CO debe evitarse [96].

Los mecanismos de metanación de CO₂ sobre catalizadores de Ni aún no se comprenden completamente. De acuerdo con Miao et al. [123], se han propuesto dos rutas de reacción. La primera, un mecanismo disociativo según el cual el CO₂ se disocia en la interfaz metal-soporte a

CO* adsorbido que luego se reduce a carbono superficial, C*, y finalmente se convierte en CH₄ siguiendo los pasos de la metanación de CO [124,125]. El segundo mecanismo propuesto es un mecanismo asociativo, que propone que el dióxido de carbono se adsorbe en el soporte y luego se convierte en especies formiato [126]. La especie CO no es un intermediario según el mecanismo asociativo [127]. Otro enfoque fue presentado por Wu et al. [128], quienes reportaron que en su estudio el formiato se formaba sobre las nanopartículas metálicas y era el principal intermediario. También observaron que el tamaño de las partículas de Ni influyó en la selectividad hacia metano, lo cual sugiere que la metanación se lleva a cabo por dos vías diferentes: una directa, en la que el formiato se convierte en metano, y una consecutiva en la que el formiato se convierte en CO, que posteriormente reacciona mediante metanación de CO. En resumen, los procesos de metanación de CO₂ se han estudiado ampliamente, pero aún no hay consenso sobre el mecanismo exacto de reacción. Se han propuesto varios modelos cinéticos para la metanación de CO₂ en catalizadores de Ni. Los más relevantes se basan en ecuaciones de velocidad de reacción tipo Langmuir-Hinshelwood-Hougen-Watson, y se obtuvieron en condiciones relevantes para aplicaciones industriales (presiones superiores a la atmosférica). Koschany et al. [129] propusieron una expresión cinética para la metanación de CO₂ como única reacción. No tomaron en cuenta la formación de CO, debido a las pequeñas cantidades de CO que se encuentran en equilibrio para temperaturas inferiores a 623 K. Usaron un catalizador co-precipitado de Ni/Al(O)_x, y realizaron sus experimentos para temperaturas de 453 - 613 K, presiones de 100 - 1500 kPa y relaciones H₂/CO₂ de 0,25 - 8. La expresión cinética propuesta se muestra en la ec. 1.6.

$$r_{\text{CH}_4} = \frac{k_{\text{CH}_4} p_{\text{H}_2}^{0.5} p_{\text{CO}_2}^{0.5} \left(1 - \frac{p_{\text{CH}_4} p_{\text{H}_2\text{O}}^2}{p_{\text{CO}_2} p_{\text{H}_2}^4 K_{\text{eq,CH}_4}} \right)}{\left(1 + K_{\text{OH}} \frac{p_{\text{H}_2\text{O}}}{p_{\text{H}_2}^{0.5}} + K_{\text{OH}} p_{\text{H}_2}^{0.5} + K_{\text{mix}} p_{\text{CO}_2}^{0.5} \right)^2} \quad \text{ec. 1.6}$$

Zhang et al. [130] propusieron expresiones cinéticas para la metanación de CO sobre un catalizador de Ni/Al₂O₃, y también incorporaron la reacción de water-gas shift (ver Tabla 1.2). Por lo tanto, con este modelo, la metanación de CO₂ sólo procedería a través de la reacción inversa de water-gas shift y la subsecuente metanación del CO formado. La reacción inversa a la metanación de CO fue incluida en el modelo por Rönsch et al. [131], quedando las expresiones finales de ec. 1.7 y ec. 1.8. Los experimentos fueron realizados para temperaturas de 523 - 633 K, presiones de 100 - 500 kPa, y relaciones H₂/CO₂ de 2 - 3.

$$r_{\text{CH}_4} = \frac{k_{\text{CH}_4} K_{\text{C}} K_{\text{H}}^2 p_{\text{H}_2} p_{\text{CO}}^{0.5} \left(1 - \frac{p_{\text{CH}_4} p_{\text{H}_2\text{O}}}{p_{\text{CO}} p_{\text{H}_2}^3 K_{\text{eq,CH}_4}} \right)}{\left(1 + K_{\text{C}} p_{\text{CO}}^{0.5} + K_{\text{H}} p_{\text{H}_2}^{0.5} \right)^3} \quad \text{ec. 1.7}$$

$$r_{\text{WGS}} = \frac{\frac{k_{\text{WGS}}}{p_{\text{H}_2}} \left(p_{\text{CO}} p_{\text{H}_2\text{O}} - \frac{p_{\text{H}_2} p_{\text{CO}_2}}{K_{\text{WGS}}} \right)}{\left(1 + K_{\text{CO}} p_{\text{CO}} + K_{\text{OH}} p_{\text{H}_2} + K_{\text{CH}_4} p_{\text{CH}_4} + K_{\text{H}_2\text{O}} \frac{p_{\text{H}_2\text{O}}}{p_{\text{H}_2}} \right)^2} \quad \text{ec. 1.8}$$

El modelo cinético más utilizado y citado para la metanación de CO_2 es el publicado por Xu y Froment [132]. Los autores propusieron su modelo para el reformado con vapor de metano, pero también realizaron experimentos de metanación de CO_2 para la discriminación y desarrollo del modelo. Su catalizador era $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_4$ comercial, y las condiciones experimentales que utilizaron fueron temperaturas de 573 – 673 K, presiones de 300 – 1000 kPa, y relaciones H_2/CO_2 de 0.5 – 1. Las expresiones cinéticas propuestas comprenden las reacciones inversas a la metanación de CO (r_1) y CO_2 (r_3) (que son equivalentes a las de reformado de metano), y la reacción de water-gas shift (r_2), mostradas en ec. 1.9, ec. 1.10 y ec. 1.11.

$$r_1 = \frac{k_1}{p_{\text{H}_2}^{2.5}} \left(p_{\text{CH}_4} p_{\text{H}_2\text{O}} - \frac{p_{\text{H}_2}^3 p_{\text{CO}}}{K_1} \right) / \text{DEN}^2 \quad \text{ec. 1.9}$$

$$r_2 = \frac{k_2}{p_{\text{H}_2}} \left(p_{\text{CO}} p_{\text{H}_2\text{O}} - \frac{p_{\text{H}_2} p_{\text{CO}_2}}{K_2} \right) / \text{DEN}^2 \quad \text{ec. 1.10}$$

$$r_3 = \frac{k_3}{p_{\text{H}_2}^{3.5}} \left(p_{\text{CH}_4} p_{\text{H}_2\text{O}}^2 - \frac{p_{\text{H}_2}^4 p_{\text{CO}_2}}{K_3} \right) / \text{DEN}^2 \quad \text{ec. 1.11}$$

$$\text{DEN} = 1 + K_{\text{CO}} p_{\text{CO}} + K_{\text{H}_2} p_{\text{H}_2} + K_{\text{CH}_4} p_{\text{CH}_4} + K_{\text{H}_2\text{O}} p_{\text{H}_2\text{O}} / p_{\text{H}_2}$$

El hecho de que este modelo sea la única contribución que incluye estas tres reacciones lo hace muy relevante, incluso aunque la actividad del catalizador empleado es significativamente menor de lo que los estudios más recientes han reportado para otros catalizadores [131]. Varios autores han medido actividad en metanación de diversos catalizadores en años recientes, y han utilizado las ecuaciones de Xu y Froment para ajustar a sus resultados [133–137].

1.4.4. Conceptos de reactores y estudios publicados

Actualmente solo se encuentran disponibles en el mercado unas pocas tecnologías de metanación, todas ellas son conceptos de reactores de lecho fijo que están equipados con reciclado de gas y enfriamiento intermedio, para superar las limitaciones de la cinética (que necesita altas temperaturas) y del equilibrio (que necesita temperaturas más bajas para alcanzar altos rendimientos de metano) [138]. Sin embargo, la tendencia es a evitar los compresores de gas de los ciclos, para reducir costos y simplificar el proceso en aplicaciones futuras [96].

Para un reactor de lecho fijo que funciona en una sola etapa, Schlereth y Hinrichsen [139] encontraron que los reactores tubulares de diámetros comunes sufren de escasa estabilidad en condiciones de alimentación sin diluir, debido a la ocurrencia de runaway térmicos, aunque las propiedades de transporte del catalizador pueden ajustarse para influir en el comportamiento del reactor. Los autores propusieron el uso de un reactor de membrana como una forma de distribuir CO_2 o H_2 a lo largo del reactor de manera más uniforme y, a su vez, controlar la liberación de calor. Ohya et al. [140] propusieron también un reactor de membrana, con el objetivo de eliminar el agua producida y, por lo tanto, desplazar el equilibrio para lograr mayores conversiones. Con una idea similar, Neubert et al. [141] propusieron la eliminación de agua en un paso intermedio entre dos etapas de metanación. Concluyeron que el contenido de agua en la primera etapa es crítico para el control de la temperatura máxima, y que la remoción de agua para la segunda etapa permite lograr contenidos muy altos de metano en el gas natural sintético. Kiewidt y Thöming [142] publicaron un estudio de simulación en el que utilizaron el número de Semenov para analizar los perfiles de temperatura óptimos en reactores politrópicos de lecho fijo de una sola etapa, y destacaron que las mejoras en el transporte de calor a través de soportes catalíticos mejorados pueden conducir a incrementos significativos en los rendimientos de metano alcanzables.

Se han propuesto microrreactores como alternativas para la eliminación eficiente del calor de la reacción de metanación, debido a sus propiedades favorables de transferencia de calor [143]. Belimov et al. [144] observaron un buen desempeño del dispositivo implementado, y enfatizaron que el diseño del medio de enfriamiento es clave para mantener simultáneamente bajas temperaturas y evitar el apagado de la reacción. Con perspectivas similares de mejorar la transferencia de calor, también se han propuesto reactores monolíticos [145]. Schlereth et al. [146] encontraron que los reactores de honeycomb pueden funcionar isotérmicamente hasta temperaturas de enfriamiento más altas en comparación con los reactores de lecho fijo de pellets, pero que la reducción en la fracción volumétrica del catalizador puede evitar que se alcancen buenos rendimientos a bajas temperaturas.

Otro concepto que se ha estudiado es el uso de reactores trifásicos, donde el catalizador se dispersa en una fase líquida, y los reactivos gaseosos se incorporan por burbujeo [147,148]. La operación puede llegar a ser isotérmica debido a la alta conductividad térmica de la fase líquida. Sin embargo, la transferencia de masa es muy limitante debido a la baja solubilidad del gas, por lo cual no se alcanza una alta productividad. De manera similar, la metanación biológica está limitada por las bajas velocidades de reacción y necesita de reactores de tanque agitado grandes, lo que hace que la productividad sea muy baja [97].

El foco de muchos proyectos de investigación está puesto en el control de la temperatura del proceso, incrementos de la eficiencia y de la rentabilidad, y flexibilidad para la operación dinámica, y se apunta a un compromiso entre la termodinámica, las velocidades de reacción y la complejidad del proceso, directamente relacionado con la sostenibilidad y con aspectos económicos [141]. Si las tecnologías PtG se aplican en escalas medias para el almacenamiento de energía a nivel local,

entonces los reactores asociados deben ser relativamente compactos y tener una tecnología de operación simplificada. Por lo tanto, se necesitan nuevos catalizadores, soportes y diseños de reactores para la incorporación exitosa, sostenible y rentable de fuentes renovables a la matriz energética.

1.5. Objetivos de esta tesis

Muchos autores han propuesto estudiar soportes fibrosos como alternativas a los soportes catalíticos ya establecidos, para una variedad de diferentes sistemas de reacción y aplicaciones. La mayoría de los trabajos publicados se centran en la preparación del catalizador, y en pruebas a escala de laboratorio de la actividad catalítica, y solo describen vagamente las ventajas potenciales relacionadas con las estructuras fibrosas. Aunque algunos de los artículos publicados informan mejores rendimientos, que se atribuyen a buenas propiedades para el transporte de calor y masa (a veces en comparación con experimentos con otros soportes como pellets y monolitos), no se ha establecido el alcance de las ventajas que ofrecen los catalizadores fibrosos. Ningún trabajo de simulación ha estudiado estos materiales de forma sistemática, y no se han reportado estudios a escala técnica. El desarrollo de varios soportes fibrosos aún se encuentra en etapa de laboratorio, a partir de la cual el cambio de escala es un desafío, porque hay muy poca información detallada que describa la transferencia de calor y masa y la caída de presión, así como trabajos que destaquen las ventajas y limitaciones de las estructuras propuestas.

En particular, los soportes fibrosos cerámicos, como los papeles cerámicos, han sido poco estudiados, centrándose la mayoría de los trabajos en mallas metálicas. Los materiales cerámicos proporcionan propiedades valiosas (a saber, resistencia térmica, áreas superficiales altas y/o porosidad, facilidad de recubrimiento, resistencia química) que, en combinación con el potencial de la geometría de fibras, podrían ofrecer ventajas en el diseño para aplicaciones donde las reacciones están limitadas por el transporte de masa y calor. Se pueden utilizar diferentes tecnologías para preparar soportes catalíticos, lo cual permite ajustar la porosidad, el diámetro de la fibra, el área superficial y la actividad catalítica, con el fin de adaptarlos mejor a aplicaciones específicas. Los papeles cerámicos, en particular, son bastante versátiles en cuanto a los materiales que se pueden utilizar para prepararlos (fibras y ligante), son económicos de fabricar, además de flexibles en su estructura, y permiten arreglos en capas, lo que puede ayudar a ajustar el rendimiento del reactor.

Con respecto al potencial de los catalizadores fibrosos, existen soluciones de compromiso que deben explorarse para comprender mejor su rango de aplicabilidad. Por ejemplo: las fibras más pequeñas proporcionan áreas de superficie externa más altas para la deposición de material catalítico y, al mismo tiempo, para la transferencia externa de calor y masa, pero limitan los caudales que se pueden usar, debido a incrementos en la caída de presión. Una porosidad más elevada puede ayudar a reducir la caída de presión, pero también reducirá el contenido de catalizador en el reactor y la fracción sólida, lo que puede ser perjudicial para la transferencia de calor. La aplicación de un recubrimiento catalítico más grueso, o más activo, puede aumentar la

productividad, pero podría causar limitaciones difusivas, así como también podría conducir a dificultades en la eliminación del calor.

El objetivo general de esta tesis, entonces, es estudiar los catalizadores fibrosos de forma sistemática, aplicándolos a reacciones exotérmicas rápidas en fase gaseosa, con el fin de conocer mejor su comportamiento en cuanto a transporte de masa y calor y caída de presión, y compararlos con otras estructuras de soporte. De esta manera, también se busca establecer una base de conocimiento sobre las características ventajosas de los soportes fibrosos, y dar una primera idea para su aplicación a reacciones exotérmicas rápidas. Por tanto, los objetivos propuestos son:

- Sintetizar soportes fibrosos cerámicos (papeles cerámicos), e incorporarles material catalíticamente activo, conformando catalizadores estructurados fáciles de manipular.
- Aplicar los materiales sintetizados como catalizadores para reacciones rápidas en fase gas, considerando la metanación de CO_2 como reacción test.
- Desarrollar un modelo de reactor con soportes fibrosos que los describa de manera sencilla, haciendo uso de la información sobre transferencia de calor y masa disponible actualmente en la literatura.
- Reproducir los resultados experimentales con simulaciones, y extrapolar los resultados experimentales a casos más extremos y escalas técnicas, con el fin de explorar las ventajas y limitaciones que plantean los materiales fibrosos.
- Utilizar el modelo desarrollado para estudiar variaciones en los parámetros de los catalizadores fibrosos, tales como dimensiones, contenido y actividad del catalizador, con el fin de determinar las características adecuadas de estos catalizadores estructurados para reacciones rápidas en fase gaseosa, y las posibles ventajas del uso de soportes fibrosos.

En esta tesis, los papeles cerámicos fueron elegidos como catalizador fibroso ejemplar, dada la disponibilidad de equipos y recursos para su síntesis y la experiencia del grupo de trabajo en INCAPE, UNL-CONICET, en Santa Fe, Argentina. De la misma forma, se eligió la metanación de CO_2 como una reacción ejemplo exotérmica y relativamente rápida, dada la experiencia del grupo y equipamiento de trabajo que ofrece el Instituto de Ingeniería Química de la Universidad de Ulm, en Ulm, Alemania. Además, el sistema de reacción es de gran interés por su aplicación en tecnologías Power-to-Gas y de almacenamiento de energía, con el objetivo de reducir la dependencia mundial en los combustibles fósiles, eliminar la contaminación atmosférica y combatir el cambio climático. No obstante, se espera que los resultados de esta tesis aporten conocimientos básicos sobre el potencial de los catalizadores fibrosos como soportes para reacciones limitadas por la transferencia de calor y masa en general.

1.6. Estructura de esta tesis

El capítulo 1 incluye una introducción general a la catálisis heterogénea y catalizadores estructurados, así como los estudios disponibles sobre el tema, de catalizadores fibrosos y papeles cerámicos catalíticos. Se discuten los pocos estudios que tratan sobre las propiedades de transporte de soportes fibrosos. También se dan antecedentes tecnológicos y científicos sobre la metanación de CO₂, y su relevancia en el contexto del almacenamiento de energía y las energías renovables.

El capítulo 2 detalla el trabajo experimental realizado. Se sintetizaron soportes de papel cerámico, se incorporaron metales activos, y los catalizadores conformados se probaron en metanación de CO₂ en un reactor de lecho fijo a escala de laboratorio.

El Capítulo 3 detalla el desarrollo del modelo utilizado para los estudios de simulación. El modelo fue construido con el objetivo de ser flexible para su aplicación en diferentes estructuras al cambiar las correlaciones y propiedades de los materiales. Además, se detallan las correlaciones y los datos utilizados.

En el Capítulo 4, el modelo se utilizó para simular algunos de los resultados experimentales obtenidos en el Capítulo 2 y ajustarlos con cinéticas conocidas. Luego, los parámetros ajustados se aplicaron en un estudio para determinar las principales limitaciones de transporte de los catalizadores de papel cerámico, y los obstáculos que podrían presentar en aplicaciones a escalas técnicas.

El Capítulo 5 estudia la transferencia de calor en un reactor de lecho fijo con papeles cerámicos, y el potencial de control de temperatura y mejoras en la productividad, dados por el uso de diferentes materiales de fibra y arreglos de papel cerámico.

El Capítulo 6 explora variaciones en los parámetros geométricos del material fibroso (diámetro de la fibra, porosidad, espesor de la capa de catalizador) y su efecto sobre el rendimiento del reactor de lecho fijo de fibras. También se realiza un estudio comparativo con un lecho fijo de pellets.

El Capítulo 7 ofrece un resumen y conclusiones del trabajo presentado, y se dan recomendaciones para investigaciones futuras necesarias.

1.7. Referencias

- [1] A. Jess, P. Wasserscheid, *Chemical Technology: An Integral Textbook*, Wiley-VCH, Weinheim, 2013.
- [2] M. Baerns, ed., *Basic Principles in Applied Catalysis*, Springer, Berlin/Heidelberg, 2004.
- [3] K.P. de Jong, ed., *Synthesis of Solid Catalysts*, Wiley-VCH, Weinheim, 2009.
- [4] N. Wakao, J.M. Smith, *Diffusion and Reaction in Porous Catalysts*, *Ind. Eng. Chem. Fundam.* 3 (1964) 123–127. <https://doi.org/10.1021/i160010a007>.
- [5] P.B. Weisz, J.S. Hicks, *The behaviour of porous catalyst particles in view of internal mass and heat diffusion effects*, *Chem. Eng. Sci.* 17 (1962) 265–275. [https://doi.org/10.1016/0009-2509\(62\)85005-2](https://doi.org/10.1016/0009-2509(62)85005-2).
- [6] G. Eigenberger, W. Ruppel, *Catalytic Fixed-Bed Reactors*, in: *Ullmann's Encycl. Ind. Chem.*, Wiley-VCH, Weinheim, 2012.
- [7] P. Andrigo, R. Bagatin, G. Pagani, *Fixed bed reactors*, *Catal. Today.* 52 (1999) 197–221. [https://doi.org/10.1016/S0920-5861\(99\)00076-0](https://doi.org/10.1016/S0920-5861(99)00076-0).
- [8] C.E. Schwartz, J.M. Smith, *Flow Distribution in Packed Beds*, *Ind. Eng. Chem.* 45 (1953) 1209–1218. <https://doi.org/10.1021/ie50522a025>.
- [9] A. Cybulski, J.A. Moulijn, *Structured Reactors, a Wealth of Opportunities*, in: *Nov. Concepts Catal. Chem. React.*, Wiley-VCH, Weinheim, 2010: pp. 189–209.
- [10] K. Pangarkar, T.J. Schildhauer, J.R. van Ommen, J. Nijenhuis, F. Kapteijn, J.A. Moulijn, *Structured Packings for Multiphase Catalytic Reactors*, *Ind. Eng. Chem. Res.* 47 (2008) 3720–3751. <https://doi.org/10.1021/ie800067r>.
- [11] J. Gascon, J.R. Van Ommen, J.A. Moulijn, F. Kapteijn, *Structuring catalyst and reactor - An inviting avenue to process intensification*, *Catal. Sci. Technol.* 5 (2015) 807–817. <https://doi.org/10.1039/c4cy01406e>.
- [12] R. Güttel, *Structuring of Reactors and Catalysts on Multiple Scales: Potential and Limitations for Fischer-Tropsch Synthesis*, *Chemie Ing. Tech.* 87 (2015) 694–701. <https://doi.org/10.1002/cite.201400107>.
- [13] R. Güttel, T. Turek, *Improvement of Fischer-Tropsch Synthesis through Structuring on Different Scales*, *Energy Technol.* 4 (2016) 44–54. <https://doi.org/10.1002/ente.201500257>.
- [14] G. Centi, S. Perathoner, *Novel catalyst design for multiphase reactions*, in: *Catal. Today*, 2003. [https://doi.org/10.1016/S0920-5861\(03\)00036-1](https://doi.org/10.1016/S0920-5861(03)00036-1).
- [15] L. Fratolocchi, C.G. Visconti, L. Lietti, E. Tronconi, U. Cornaro, S. Rossini, *A novel preparation method for "small" eggshell Co/ γ -Al₂O₃ catalysts: A promising catalytic system for compact Fischer-Tropsch reactors*, *Catal. Today.* 246 (2015) 125–132. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2014.09.020>.
- [16] E. Koohsaryan, M. Anbia, *Nanosized and hierarchical zeolites: A short review*, *Cuihua Xuebao/Chinese J. Catal.* (2016). [https://doi.org/10.1016/S1872-2067\(15\)61038-5](https://doi.org/10.1016/S1872-2067(15)61038-5).
- [17] M.T. Kreutzer, F. Kapteijn, J.A. Moulijn, *Shouldn't catalysts shape up? Structured reactors in general and gas-liquid monolith reactors in particular*, *Catal. Today.* 111 (2006) 111–118. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2005.10.014>.
- [18] A. Cybulski, J. Moulin, *Monoliths in Heterogeneous Catalysis*, *Catal. Rev.* 36 (1994)

- 179–270. <https://doi.org/10.1080/01614949408013925>.
- [19] E.D. Banús, V.G. Milt, E.E. Miró, M.A. Ulla, Structured catalyst for the catalytic combustion of soot: Co,Ba,K/ZrO₂ supported on Al₂O₃ foam, *Appl. Catal. A Gen.* (2009). <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2009.04.035>.
- [20] M. V. Twigg, J.T. Richardson, Fundamentals and applications of structured ceramic foam catalysts, *Ind. Eng. Chem. Res.* 46 (2007) 4166–4177. <https://doi.org/10.1021/ie061122o>.
- [21] P. Avila, M. Montes, E.E. Miró, Monolithic reactors for environmental applications: A review on preparation technologies, *Chem. Eng. J.* (2005). <https://doi.org/10.1016/j.cej.2005.02.025>.
- [22] E. Tronconi, G. Groppi, C.G. Visconti, Structured catalysts for non-adiabatic applications, *Curr. Opin. Chem. Eng.* 5 (2014) 55–67. <https://doi.org/10.1016/j.coche.2014.04.003>.
- [23] A. Cybulski, J.A. Moulijn, Modelling of heat transfer in metallic monoliths consisting of sinusoidal cells, *Chem. Eng. Sci.* 49 (1994) 19–27. [https://doi.org/10.1016/0009-2509\(94\)85030-5](https://doi.org/10.1016/0009-2509(94)85030-5).
- [24] J.P. Bortolozzi, T. Weiss, L.B. Gutierrez, M.A. Ulla, Comparison of Ni and Ni-Ce/Al₂O₃ catalysts in granulated and structured forms: Their possible use in the oxidative dehydrogenation of ethane reaction, *Chem. Eng. J.* 246 (2014) 343–352. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2014.02.078>.
- [25] B. Dietrich, G. Schell, E.C. Bucharisky, R. Oberacker, M.J. Hoffmann, W. Schabel, M. Kind, H. Martin, Determination of the thermal properties of ceramic sponges, *Int. J. Heat Mass Transf.* 53 (2010) 198–205. <https://doi.org/10.1016/j.ijheatmasstransfer.2009.09.041>.
- [26] L. Giani, G. Groppi, E. Tronconi, Heat transfer characterization of metallic foams, *Ind. Eng. Chem. Res.* 44 (2005) 9078–9085. <https://doi.org/10.1021/ie050598p>.
- [27] M. Wallenstein, M. Kind, B. Dietrich, Radial multiphase thermal conductivity and wall heat transfer coefficient of ceramic sponges in co-current multiphase flow – Experimental results and correlation, *Int. J. Heat Mass Transf.* 101 (2016) 517–526. <https://doi.org/10.1016/j.ijheatmasstransfer.2016.05.042>.
- [28] P. Brussino, Deshidrogenación oxidativa de etano empleando catalizadores estructurados. Efecto de la síntesis de la película y la geometría del sustrato en el desempeño catalítico., Facultad de Ingeniería Química (FIQ) - Universidad Nacional del Litoral (UNL), Santa Fe, Argentina, 2018.
- [29] Selee Corporation. Foundry filters and ceramic materials., (n.d.). <https://selee.com>.
- [30] F.T. Wallenberger, J.B. MacChesney, R. Naslain, H.D. Ackler, *Advanced Inorganic Fibers. Processes - Structure - Properties - Applications.*, 1st ed., Kluwer Academic Publishers, Boston, 2000. <https://doi.org/10.1007/978-1-4419-8722-8>.
- [31] B. Mahltig, C. Pastore, Silicon carbide fibers, in: *Inorg. Compos. Fibers Prod. Prop. Appl.*, Elsevier, Amsterdam, 2018: pp. 87–103. <https://doi.org/10.1016/B978-0-08-102228-3.00005-0>.
- [32] National Research Council, *Ceramic Fibers and Coatings - Advanced Materials for the Twenty-first Century*, National Academy Press, Washington, D.C., 1998.
- [33] A. Mortensen, ed., *Concise Encyclopedia of Composite Materials*, 2nd ed., Elsevier Ltd., Oxford, Amsterdam, 2007.

- [34] S. Schneider, Hartmut; Komarneni, ed., Mullite, Wiley-VCH, Weinheim, 2005.
- [35] Y. Matatov-Meytal, M. Sheintuch, Catalytic fibers and cloths, *Appl. Catal. A Gen.* 231 (2002) 1–16. [https://doi.org/10.1016/S0926-860X\(01\)00963-2](https://doi.org/10.1016/S0926-860X(01)00963-2).
- [36] E. Reichelt, M.P. Heddrich, M. Jahn, A. Michaelis, Fiber based structured materials for catalytic applications, *Appl. Catal. A Gen.* 476 (2014) 78–90. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2014.02.021>.
- [37] C.N. Satterfield, *Heterogeneous catalysis in industrial practice*, 2nd ed., McGraw Hill, New York, 1999.
- [38] C.N. Satterfield, D.H. Cortez, Mass Transfer Characteristics of Woven-Wire Screen Catalysts, *Ind. Eng. Chem. Fundam.* 9 (1970) 613–620. <https://doi.org/10.1021/i160036a015>.
- [39] A.F. Ahlström-Silversand, C.U.I. Odenbrand, Thermally sprayed wire-mesh catalysts for the purification of flue gases from small-scale combustion of bio-fuel catalyst preparation and activity studies, *Appl. Catal. A Gen.* (1997). [https://doi.org/10.1016/S0926-860X\(96\)00329-8](https://doi.org/10.1016/S0926-860X(96)00329-8).
- [40] A. Kołodziej, J. Łojewska, Prospect of compact afterburners based on metallic microstructures. Design and modelling, *Top. Catal.* 42–43 (2007) 475–480. <https://doi.org/10.1007/s11244-007-0228-5>.
- [41] G. Groppi, E. Tronconi, G. Bozzano, M. Dente, Experimental and theoretical study of gas/solid mass transfer in metallic filters as supports for micro-structured catalysts, *Chem. Eng. Sci.* 65 (2010) 392–397. <https://doi.org/10.1016/j.ces.2009.06.038>.
- [42] I. Yuranov, L. Kiwi-Minsker, A. Renken, Structured combustion catalysts based on sintered metal fibre filters, *Appl. Catal. B Environ.* 43 (2003) 217–227. [https://doi.org/10.1016/S0926-3373\(02\)00304-1](https://doi.org/10.1016/S0926-3373(02)00304-1).
- [43] K.S. Chung, Z. Jiang, B.S. Gill, J.S. Chung, Oxidative decomposition of o-dichlorobenzene over V_2O_5/TiO_2 catalyst washcoated onto wire-mesh honeycombs, *Appl. Catal. A Gen.* (2002). [https://doi.org/10.1016/S0926-860X\(02\)00303-4](https://doi.org/10.1016/S0926-860X(02)00303-4).
- [44] M.L. Godoy, E.D. Banús, E.E. Miró, V.G. Milt, Single and double bed stacked wire mesh cartridges for the catalytic treatment of diesel exhausts, *J. Environ. Chem. Eng.* 7 (2019) 103290. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2019.103290>.
- [45] M.L. Godoy, E.D. Banús, O. Sanz, M. Montes, E. Miró, V.G. Milt, Stacked wire mesh monoliths for the simultaneous abatement of VOCs and diesel soot, *Catalysts.* 8 (2018) 16. <https://doi.org/10.3390/catal8010016>.
- [46] M.P. Vorob'eva, A.A. Greish, A. V. Ivanov, L.M. Kustov, Preparation of catalyst carriers on the basis of alumina supported on metallic gauzes, *Appl. Catal. A Gen.* 199 (2000) 257–261. [https://doi.org/10.1016/S0926-860X\(99\)00563-3](https://doi.org/10.1016/S0926-860X(99)00563-3).
- [47] A.F. Ahlström-Silversand, C.U.I. Odenbrand, Modelling catalytic combustion of carbon monoxide and hydrocarbons over catalytically active wire meshes, *Chem. Eng. J.* 73 (1999) 205–216. [https://doi.org/10.1016/S1385-8947\(99\)00029-7](https://doi.org/10.1016/S1385-8947(99)00029-7).
- [48] I. Yuranov, N. Dunand, L. Kiwi-Minsker, A. Renken, Metal grids with high-porous surface as structured catalysts: Preparation, characterization and activity in propane total oxidation, *Appl. Catal. B Environ.* (2002). [https://doi.org/10.1016/S0926-3373\(01\)00302-2](https://doi.org/10.1016/S0926-3373(01)00302-2).
- [49] D. Klvana, J. Kirchnerova, P. Gauthier, J. Delval, J. Chaouki, Preparation of supported

- La_{0.66}Sr_{0.34}Ni_{0.3}Co_{0.7}O₃ perovskite catalysts and their performance in methane and odorized natural gas combustion, *Can. J. Chem. Eng.* 75 (1997) 509–519. <https://doi.org/10.1002/cjce.5450750304>.
- [50] D. Klvana, J. Kirchnerová, J. Chaouki, J. Delval, W. Yaïci, Fiber-supported perovskites for catalytic combustion of natural gas, *Catal. Today.* (1999). [https://doi.org/10.1016/S0920-5861\(98\)00289-2](https://doi.org/10.1016/S0920-5861(98)00289-2).
- [51] L. Petrov, J. Soria, L. Dimitrov, R. Cataluna, L. Spasov, P. Dimitrov, Cu exchanged microporous titanium silicalite (TS-1) coated on polycrystalline mullite fibres as catalyst for the CO and NO conversion, *Appl. Catal. B Environ.* 8 (1996) 9–31. [https://doi.org/10.1016/0926-3373\(95\)00038-0](https://doi.org/10.1016/0926-3373(95)00038-0).
- [52] Y.S. Seo, S.J. Cho, K.S. Song, S.K. Kang, A fibre-mat catalytic burner for the heating system of PVC tiles, *Int. J. Energy Res.* 26 (2002) 921–934. <https://doi.org/10.1002/er.828>.
- [53] Y.S. Seo, S.K. Kang, H.D. Shin, A catalytic burner using propane and toluene alternately for the drying of textile coatings, *Int. J. Energy Res.* 23 (1999) 543–556. [https://doi.org/10.1002/\(SICI\)1099-114X\(199905\)23:6<543::AID-ER501>3.0.CO;2-O](https://doi.org/10.1002/(SICI)1099-114X(199905)23:6<543::AID-ER501>3.0.CO;2-O).
- [54] S. Kaiser, E. Reichelt, S.E. Gebhardt, M. Jahn, A. Michaelis, Porous Perovskite Fibers - Preparation by Wet Phase Inversion Spinning and Catalytic Activity, *Chem. Eng. Technol.* 37 (2014) 1146–1154. <https://doi.org/10.1002/ceat.201400097>.
- [55] I. Melián-Cabrera, J.A. Moulijn, Oxidation Tools in the Synthesis of Catalysts and Related Functional Materials, in: *Nov. Concepts Catal. Chem. React.*, Wiley-VCH, Weinheim, 2010: pp. 121–142.
- [56] Y. Matatov-Meytal, V. Barelko, I. Yuranov, L. Kiwi-Minsker, A. Renken, M. Sheintuch, Cloth catalysts for water denitrification. II. Removal of nitrates using Pd-Cu supported on glass fibers, *Appl. Catal. B Environ.* 31 (2001) 233–240. [https://doi.org/10.1016/S0926-3373\(00\)00284-8](https://doi.org/10.1016/S0926-3373(00)00284-8).
- [57] Y. Matatov-Meytal, V. Barelko, I. Yuranov, M. Sheintuch, Cloth catalysts in water denitrification. I. Pd on glass fibers, *Appl. Catal. B Environ.* 27 (2000) 127–135. [https://doi.org/10.1016/S0926-3373\(00\)00141-7](https://doi.org/10.1016/S0926-3373(00)00141-7).
- [58] Z. Deng, K.J. Balkus, Pulsed laser deposition of zeolite NaX thin films on silica fibers, *Microporous Mesoporous Mater.* 56 (2002) 47–53. [https://doi.org/10.1016/S1387-1811\(02\)00440-7](https://doi.org/10.1016/S1387-1811(02)00440-7).
- [59] B.S. Bal'Zhinimaev, V.N. Parmon, The innovative Russian approaches to catalysts design: New generation of fiberglass catalysts, *Top. Catal.* 55 (2012) 1289–1296. <https://doi.org/10.1007/s11244-012-9911-2>.
- [60] Z. Cuo, Y. Deng, W. Li, S. Peng, F. Zhao, H. Liu, Y. Chen, Monolithic Mn/Ce-based catalyst of fibrous ceramic membrane for complete oxidation of benzene, *Appl. Surf. Sci.* 456 (2018) 594–601. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2018.06.207>.
- [61] Z. Wang, Y. Cheng, X. Shao, J.P. Veder, X. Hu, Y. Ma, J. Wang, K. Xie, D. Dong, S. Ping Jiang, G. Parkinson, C. Buckley, C.Z. Li, Nanocatalysts anchored on nanofiber support for high syngas production via methane partial oxidation, *Appl. Catal. A Gen.* 565 (2018) 119–126. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2018.08.001>.
- [62] Y. Ma, Y. Ma, Z. Zhao, X. Hu, Z. Ye, J. Yao, C.E. Buckley, D. Dong, Comparison of fibrous catalysts and monolithic catalysts for catalytic methane partial oxidation, *Renew. Energy.* 138 (2019) 1010–1017. <https://doi.org/10.1016/j.renene.2019.02.027>.
- [63] S. Danaci, L. Protasova, F. Snijkers, W. Bouwen, A. Bengaouer, P. Marty, Innovative

- 3D-manufacture of structured copper supports post-coated with catalytic material for CO₂ methanation, *Chem. Eng. Process. - Process Intensif.* 127 (2018) 168–177. <https://doi.org/10.1016/j.cep.2018.03.023>.
- [64] V. Middelkoop, A. Vamvakeros, D. De Wit, S.D.M. Jacques, S. Danaci, C. Jacquot, Y. De Vos, D. Matras, S.W.T. Price, A.M. Beale, 3D printed Ni/Al₂O₃ based catalysts for CO₂ methanation-a comparative and operando XRD-CT study, *J. CO₂ Util.* 33 (2019) 478–487. <https://doi.org/10.1016/j.jcou.2019.07.013>.
- [65] J. Van Noyen, A. De Wilde, M. Schroeven, S. Mullens, J. Luyten, Ceramic Processing Techniques for Catalyst Design: Formation, Properties, and Catalytic Example of ZSM-5 on 3-Dimensional Fiber Deposition Support Structures, *Int. J. Appl. Ceram. Technol.* 9 (2012) 902–910. <https://doi.org/10.1111/j.1744-7402.2012.02781.x>.
- [66] E.D. Banús, M.A. Ulla, M. V. Galván, M.A. Zanuttini, V.G. Milt, E.E. Miró, Catalytic ceramic paper for the combustion of diesel soot, *Catal. Commun.* (2010). <https://doi.org/10.1016/j.catcom.2010.08.004>.
- [67] J.P. Bortolozzi, E.D. Banús, D. Terzaghi, L.B. Gutierrez, V.G. Milt, M.A. Ulla, Novel catalytic ceramic papers applied to oxidative dehydrogenation of ethane, *Catal. Today.* 216 (2013) 24–29. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2013.05.022>.
- [68] F.E. Tuler, E.D. Banús, M.A. Zanuttini, E.E. Miró, V.G. Milt, Ceramic papers as flexible structures for the development of novel diesel soot combustion catalysts, *Chem. Eng. J.* 246 (2014) 287–298. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2014.02.083>.
- [69] S.A. Leonardi, M.A. Zanuttini, E.E. Miró, V.G. Milt, Catalytic paper made from ceramic fibres and natural ulexite. Application to diesel particulate removal, *Chem. Eng. J.* 317 (2017) 394–403. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2017.02.013>.
- [70] J.P. Cecchini, R.M. Serra, M.A. Ulla, M.A. Zanuttini, V.G. Milt, Enhancing Mechanical Properties of Ceramic Papers Loaded with Zeolites using Borate Compounds as Binders, *Bioresour. Vol 8, No 1.* (2012). <https://doi.org/10.15376/biores.8.1.313-326>.
- [71] F.E. Tuler, E.M. Gaigneaux, E.E. Miró, V.G. Milt, D.P. Debecker, Catalytic ceramic papers for diesel soot oxidation: A spray method for enhanced performance, *Catal. Commun.* 72 (2015) 116–120. <https://doi.org/10.1016/j.catcom.2015.09.013>.
- [72] N.A. Sacco, E.D. Banús, J.P. Bortolozzi, V.G. Milt, E.E. Miro, Ultrasound-Assisted Deposition of Co–CeO₂ onto Ceramic Microfibers to Conform Catalytic Papers: Their Application in Engine Exhaust Treatment, *ACS Omega.* 3 (2018) 18334–18342. <https://doi.org/10.1021/acsomega.8b02949>.
- [73] J.P. Bortolozzi, E.D. Banús, V.G. Milt, E.E. Miro, New formulations of Ni-containing ceramic papers to enhance the catalytic performance for the oxidative dehydrogenation of ethane, *Ind. Eng. Chem. Res.* 53 (2014) 17570–17579. <https://doi.org/10.1021/ie503154f>.
- [74] J.P. Bortolozzi, E.D. Banús, N.L. Courtalón, M.A. Ulla, V.G. Milt, E.E. Miró, Flexible NiZr-based structured catalysts for ethylene production through ODH of ethane: Catalytic performance enhancement, *Catal. Today.* 273 (2016) 252–258. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2016.03.005>.
- [75] J.P. Cecchini, R.M. Serra, C.M. Barrientos, M.A. Ulla, M. V. Galván, V.G. Milt, Ceramic papers containing zeolite for toluene removal, *Microporous Mesoporous Mater.* (2011). <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2011.04.024>.
- [76] J.P. Cecchini, E.D. Banús, S.A. Leonardi, M.A. Zanuttini, M.A. Ulla, V.G. Milt, Flexible-

- structured systems made of ceramic fibers containing Pt-NaY zeolite used as CO oxidation catalysts, *J. Mater. Sci.* 50 (2015) 755–768. <https://doi.org/10.1007/s10853-014-8635-z>.
- [77] H. Ishihara, H. Koga, T. Kitaoka, H. Wariishi, A. Tomoda, R. Suzuki, Paper-structured catalyst for catalytic NO_x removal from combustion exhaust gas, *Chem. Eng. Sci.* 65 (2010) 208–213. <https://doi.org/10.1016/j.ces.2009.05.042>.
- [78] S. Fukahori, H. Koga, T. Kitaoka, A. Tomoda, R. Suzuki, H. Wariishi, Hydrogen production from methanol using a SiC fiber-containing paper composite impregnated with Cu/ZnO catalyst, *Appl. Catal. A Gen.* 310 (2006) 138–144. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2006.05.032>.
- [79] A. Saimura, T. Kitaoka, Paper-structured catalysts with porous fiber networks for fischer-tropsch synthesis, *Palpu Chongi Gisul/Journal Korea Tech. Assoc. Pulp Pap. Ind.* 48 (2016) 32–45. <https://doi.org/10.7584/JKTAPPI.2016.12.48.6.32>.
- [80] A. Saimura, Y. Shiratori, T. Kitaoka, Dual-layered paper-structured catalysts for sequential desulfurization and methane-steam reforming of simulated biogas containing hydrogen sulfide, *J. Mater. Sci.* 52 (2017) 314–325. <https://doi.org/10.1007/s10853-016-0332-7>.
- [81] Y. Ishihara, K. Kanomata, T. Homma, T. Kitaoka, Multilayer-stacked paper-structured catalysts for microflow Suzuki–Miyaura cross-coupling reaction, *React. Kinet. Mech. Catal.* 121 (2017) 523–537. <https://doi.org/10.1007/s11144-017-1178-y>.
- [82] A. Kołodziej, J. Łojewska, Mass transfer for woven and knitted wire gauze substrates: Experiments and modelling, *Catal. Today.* 147 (2009) 120–124. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2009.07.038>.
- [83] A. Kołodziej, J. Łojewska, Experimental and modelling study on flow resistance of wire gauzes, *Chem. Eng. Process. Process Intensif.* 48 (2009) 816–822. <https://doi.org/10.1016/j.cep.2008.10.009>.
- [84] L. Giani, G. Groppi, E. Tronconi, Mass-transfer characterization of metallic foams as supports for structured catalysts, *Ind. Eng. Chem. Res.* 44 (2005) 4993–5002. <https://doi.org/10.1021/ie0490886>.
- [85] E. Reichelt, M. Jahn, Generalized correlations for mass transfer and pressure drop in fiber-based catalyst supports, *Chem. Eng. J.* 325 (2017) 655–664. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2017.05.119>.
- [86] A.N. Karwa, B.J. Tatarchuk, Pressure drop and aerosol filtration efficiency of microfibrinous entrapped catalyst and sorbent media: Semi-empirical models, *Sep. Purif. Technol.* 86 (2012) 55–63. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2011.10.020>.
- [87] E. Reichelt, M. Jahn, R. Lange, Derivation and Application of a Generalized Correlation for Mass Transfer in Packed Beds, *Chemie Ing. Tech.* 89 (2017) 390–400. <https://doi.org/10.1002/cite.201600045>.
- [88] S. Ergun, Fluid flow through packed columns, *Chem. Eng. Prog.* 48 (1952) 89–94.
- [89] A. Kołodziej, J. Łojewska, M. Jaroszyński, A. Gancarczyk, P. Jodłowski, Heat transfer and flow resistance for stacked wire gauzes: Experiments and modelling, *Int. J. Heat Fluid Flow.* 33 (2012) 101–108. <https://doi.org/10.1016/j.ijheatfluidflow.2011.11.006>.
- [90] E. Bianchi, T. Heidig, C.G. Visconti, G. Groppi, H. Freund, E. Tronconi, Heat transfer properties of metal foam supports for structured catalysts: Wall heat transfer coefficient, *Catal. Today.* 216 (2013) 121–134. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2013.06.019>.

- [91] L. Turchetti, M.A. Murmura, G. Monteleone, M.C. Annesini, Wall heat transfer coefficient and effective radial conductivity of ceramic foam catalyst supports, *Chem. Eng. Res. Des.* 156 (2020) 146–155. <https://doi.org/10.1016/j.cherd.2020.01.021>.
- [92] M. Wallenstein, M. Kind, B. Dietrich, Radial two-phase thermal conductivity and wall heat transfer coefficient of ceramic sponges - Experimental results and correlation, *Int. J. Heat Mass Transf.* 79 (2014) 486–495. <https://doi.org/10.1016/j.ijheatmasstransfer.2014.08.003>.
- [93] S. Fukahori, H. Koga, T. Kitaoka, M. Nakamura, H. Wariishi, Steam reforming behavior of methanol using paper-structured catalysts: Experimental and computational fluid dynamic analysis, *Int. J. Hydrogen Energy.* 33 (2008) 1661–1670. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2007.12.063>.
- [94] D.R. Woods, *Rules of Thumb in Engineering Practice*, Wiley-VCH, Weinheim, 2007. <https://doi.org/10.1002/9783527611119>.
- [95] J. Kopyscinski, T.J. Schildhauer, S.M.A. Biollaz, Production of synthetic natural gas (SNG) from coal and dry biomass – A technology review from 1950 to 2009, *Fuel.* 89 (2010) 1763–1783. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2010.01.027>.
- [96] S. Rönsch, J. Schneider, S. Matthischke, M. Schlüter, M. Götz, J. Lefebvre, P. Prabhakaran, S. Bajohr, Review on methanation - From fundamentals to current projects, *Fuel.* 166 (2016) 276–296. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2015.10.111>.
- [97] M. Götz, J. Lefebvre, F. Mörs, A. McDaniel Koch, F. Graf, S. Bajohr, R. Reimert, T. Kolb, Renewable Power-to-Gas : A technological and economic review, *Renew. Energy.* 85 (2016) 1371–1390. <https://doi.org/10.1016/j.renene.2015.07.066>.
- [98] K. Ghaib, F.Z. Ben-Fares, Power-to-Methane: A state-of-the-art review, *Renew. Sustain. Energy Rev.* 81 (2018) 433–446. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2017.08.004>.
- [99] A. Sternberg, A. Bardow, Life Cycle Assessment of Power-to-Gas : Syngas vs . Methane, *ACS Sustain. Chem. Eng.* 4 (2016) 4156–4165. <https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.6b00644>.
- [100] S. Schiebahn, T. Grube, M. Robinius, V. Tietze, B. Kumar, D. Stolten, Power to gas: Technological overview , systems analysis and economic assessment for a case study in Germany, *Int. J. Hydrogen Energy.* 40 (2015) 4285–4294. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2015.01.123>.
- [101] A. Sternberg, A. Bardow, Power-to-What? – Environmental assessment of energy storage systems, *Energy Environ. Sci.* 8 (2015) 389–400. <https://doi.org/10.1039/c4ee03051f>.
- [102] A. Varone, M. Ferrari, Power to liquid and power to gas: An option for the German Energiewende, *Renew. Sustain. Energy Rev.* 45 (2015) 207–218. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2015.01.049>.
- [103] R. Guettel, T. Turek, Comparison of different reactor types for low temperature Fischer-Tropsch synthesis: A simulation study, *Chem. Eng. Sci.* 64 (2009) 955–964. <https://doi.org/10.1016/j.ces.2008.10.059>.
- [104] L. Jürgensen, E.A. Ehimen, J. Born, J.B. Holm-nielsen, Utilization of surplus electricity from wind power for dynamic biogas upgrading : Northern Germany case study, *Biomass and Bioenergy.* 66 (2014) 126–132. <https://doi.org/10.1016/j.biombioe.2014.02.032>.
- [105] M. Thema, M. Sterner, T. Lenck, P. Götz, Necessity and Impact of Power-to-gas on

- Energy Transition in Germany, *Energy Procedia*. 99 (2016) 392–400.
<https://doi.org/10.1016/j.egypro.2016.10.129>.
- [106] F. Gutiérrez-Martín, L.M. Rodríguez-Antón, Power-to-SNG technology for energy storage at large scales, *Int. J. Hydrogen Energy*. 41 (2016) 19290–19303.
<https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2016.07.097>.
- [107] E.I. Koytsoumpa, C. Bergins, E. Kakaras, The CO₂ economy: Review of CO₂ capture and reuse technologies, *J. Supercrit. Fluids*. 132 (2018) 3–16.
<https://doi.org/10.1016/j.supflu.2017.07.029>.
- [108] D.Y.C. Leung, G. Caramanna, M.M. Maroto-Valer, An overview of current status of carbon dioxide capture and storage technologies, *Renew. Sustain. Energy Rev.* 39 (2014) 426–443. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2014.07.093>.
- [109] K. Ghaib, K. Nitz, F.-Z. Ben-Fares, Chemical Methanation of CO₂: A Review, *ChemBioEng Rev.* 3 (2016) 266–275. <https://doi.org/10.1002/cben.201600022>.
- [110] Y. Li, Y. Wang, X. Zhang, Z. Mi, Thermodynamic analysis of autothermal steam and CO₂ reforming of methane, *Int. J. Hydrogen Energy*. 33 (2008) 2507–2514.
<https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2008.02.051>.
- [111] M.K. Nikoo, N.A.S. Amin, Thermodynamic analysis of carbon dioxide reforming of methane in view of solid carbon formation, *Fuel Process. Technol.* 92 (2011) 678–691.
<https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2010.11.027>.
- [112] A. Swapnesh, V.C. Srivastava, I.D. Mall, Comparative study on thermodynamic analysis of CO₂ utilization reactions, *Chem. Eng. Technol.* 37 (2014) 1765–1777.
<https://doi.org/10.1002/ceat.201400157>.
- [113] J. Gao, Y. Wang, Y. Ping, D. Hu, G. Xu, F. Gu, F. Su, A thermodynamic analysis of methanation reactions of carbon oxides for the production of synthetic natural gas, *RSC Adv.* 2 (2012) 2358–2368. <https://doi.org/10.1039/c2ra00632d>.
- [114] F. Massa, A. Coppola, F. Scala, A thermodynamic study of sorption-enhanced CO₂ methanation at low pressure, *J. CO₂ Util.* 35 (2020) 176–184.
<https://doi.org/10.1016/j.jcou.2019.09.014>.
- [115] C.K. Vance, C.H. Bartholomew, Hydrogenation of carbon dioxide on group viii metals. III, Effects of support on activity/selectivity and adsorption properties of nickel, *Appl. Catal.* 7 (1983) 169–177. [https://doi.org/10.1016/0166-9834\(83\)80005-0](https://doi.org/10.1016/0166-9834(83)80005-0).
- [116] G.D. Weatherbee, C.H. Bartholomew, Hydrogenation of CO₂ on group VIII metals. II. Kinetics and mechanism of CO₂ hydrogenation on nickel, *J. Catal.* 77 (1982) 460–472.
[https://doi.org/10.1016/0021-9517\(82\)90186-5](https://doi.org/10.1016/0021-9517(82)90186-5).
- [117] G.D. Weatherbee, C.H. Bartholomew, Hydrogenation of CO₂ on group VIII metals. IV. Specific activities and selectivities of silica-supported Co, Fe, and Ru, *J. Catal.* 87 (1984) 352–362. [https://doi.org/10.1016/0021-9517\(84\)90196-9](https://doi.org/10.1016/0021-9517(84)90196-9).
- [118] G.D. Weatherbee, C.H. Bartholomew, Hydrogenation of CO₂ on group VIII metals. I. Specific activity of Ni SiO₂, *J. Catal.* 68 (1981) 67–76. [https://doi.org/10.1016/0021-9517\(81\)90040-3](https://doi.org/10.1016/0021-9517(81)90040-3).
- [119] G.A. Mills, F.W. Steffgen, *Catalysis Reviews: Science and Engineering Catalytic Methanation*, *Catal. Rev.* 8 (1974) 159–210.
<https://doi.org/http://dx.doi.org/10.1080/01614947408071860>.
- [120] M.A. Vannice, The Catalytic Synthesis of Hydrocarbons from Carbon Monoxide and Hydrogen, *Catal. Rev.* 14 (1976) 153–191.

- <https://doi.org/10.1080/03602457608073410>.
- [121] J.B. Powell, S.H. Langer, Low-temperature methanation and Fischer-Tropsch activity over supported ruthenium, nickel, and cobalt catalysts, *J. Catal.* 94 (1985) 566–569. [https://doi.org/10.1016/0021-9517\(85\)90222-2](https://doi.org/10.1016/0021-9517(85)90222-2).
- [122] J. Barrientos, M. Lualdi, M. Boutonnet, S. Järås, Deactivation of supported nickel catalysts during CO methanation, *Appl. Catal. A Gen.* 486 (2014) 143–149. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2014.08.021>.
- [123] B. Miao, S.S.K. Ma, X. Wang, H. Su, S.H. Chan, Catalysis mechanisms of CO₂ and CO methanation, *Catal. Sci. Technol.* 6 (2016) 4048–4058. <https://doi.org/10.1039/c6cy00478d>.
- [124] J.L. Falconer, A.E. Zağli, Adsorption and methanation of carbon dioxide on a nickel/silica catalyst, *J. Catal.* 62 (1980) 280–285. [https://doi.org/10.1016/0021-9517\(80\)90456-X](https://doi.org/10.1016/0021-9517(80)90456-X).
- [125] D.E. Peebles, D.W. Goodman, J.M. White, Methanation of carbon dioxide on Ni(100) and the effects of surface modifiers, *J. Phys. Chem.* 87 (1983) 4378–4387. <https://doi.org/10.1021/j100245a014>.
- [126] A. Westermann, B. Azambre, M.C. Bacariza, I. Graça, M.F. Ribeiro, J.M. Lopes, C. Henriques, Insight into CO₂ methanation mechanism over NiUSY zeolites: An operando IR study, *Appl. Catal. B Environ.* 174–175 (2015) 120–125. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2015.02.026>.
- [127] P.A. Ussa Aldana, F. Ocampo, K. Kobl, B. Louis, F. Thibault-Starzyk, M. Daturi, P. Bazin, S. Thomas, A.C. Roger, Catalytic CO₂ valorization into CH₄ on Ni-based ceria-zirconia. Reaction mechanism by operando IR spectroscopy, *Catal. Today.* 215 (2013) 201–207. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2013.02.019>.
- [128] H.C. Wu, Y.C. Chang, J.H. Wu, J.H. Lin, I.K. Lin, C.S. Chen, Methanation of CO₂ and reverse water gas shift reactions on Ni/SiO₂ catalysts: the influence of particle size on selectivity and reaction pathway, *Catal. Sci. Technol.* 5 (2015) 4154–4163. <https://doi.org/10.1039/C5CY00667H>.
- [129] F. Koschany, D. Schlereth, O. Hinrichsen, On the kinetics of the methanation of carbon dioxide on coprecipitated NiAl(O)_x, *Appl. Catal. B Environ.* 181 (2016) 504–516. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2015.07.026>.
- [130] J. Zhang, N. Fatah, S. Capela, Y. Kara, O. Guerrini, A.Y. Khodakov, Kinetic investigation of carbon monoxide hydrogenation under realistic conditions of methanation of biomass derived syngas, *Fuel.* 111 (2013) 845–854. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2013.04.057>.
- [131] S. Rönsch, J. Köchermann, J. Schneider, S. Matthischke, Global Reaction Kinetics of CO and CO₂ Methanation for Dynamic Process Modeling, *Chem. Eng. Technol.* 39 (2016) 208–218. <https://doi.org/10.1002/ceat.201500327>.
- [132] J. Xu, G.F. Froment, Methane steam reforming, methanation and water-gas shift: I. Intrinsic kinetics, *AIChE J.* 35 (1989) 88–96. <https://doi.org/https://doi.org/10.1002/aic.690350109>.
- [133] E.L.G. Oliveira, C.A. Grande, A.E. Rodrigues, Steam methane reforming in a Ni/Al₂O₃ Catalyst: Kinetics and diffusional limitations in extrudates, *Can. J. Chem. Eng.* 87 (2009) 945–956. <https://doi.org/10.1002/cjce.20223>.

- [134] J. Ducamp, A. Bengaouer, P. Baurens, Modelling and experimental validation of a CO₂ methanation annular cooled fixed-bed reactor exchanger, *Can. J. Chem. Eng.* 95 (2017) 241–252. <https://doi.org/10.1002/cjce.22706>.
- [135] S.Z. Abbas, V. Dupont, T. Mahmud, Kinetics study and modelling of steam methane reforming process over a NiO/Al₂O₃ catalyst in an adiabatic packed bed reactor, *Int. J. Hydrogen Energy.* 42 (2017) 2889–2903. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2016.11.093>.
- [136] P. Costamagna, F. Pugliese, T. Cavattoni, G. Busca, G. Garbarino, Modeling of Laboratory Steam Methane Reforming and CO₂ Methanation Reactors, *Energies.* 13 (2020) 2624. <https://doi.org/10.3390/en13102624>.
- [137] I. Champon, A. Bengaouer, A. Chaise, S. Thomas, A.C. Roger, Carbon dioxide methanation kinetic model on a commercial Ni/Al₂O₃ catalyst, *J. CO₂ Util.* 34 (2019) 256–265. <https://doi.org/10.1016/j.jcou.2019.05.030>.
- [138] S. Matthischke, S. Roensch, R. Güttel, Start-up Time and Load Range for the Methanation of Carbon Dioxide in a Fixed-Bed Recycle Reactor, *Ind. Eng. Chem. Res.* 57 (2018) 6391–6400. <https://doi.org/10.1021/acs.iecr.8b00755>.
- [139] D. Schlereth, O. Hinrichsen, A fixed-bed reactor modeling study on the methanation of CO₂, *Chem. Eng. Res. Des.* 92 (2014) 702–712. <https://doi.org/10.1016/j.cherd.2013.11.014>.
- [140] H. Ohya, J. Fun, H. Kawamura, K. Itoh, H. Ohashi, M. Aihara, S. Tanisho, Y. Negishi, Methanation of carbon dioxide by using membrane reactor integrated with water vapor permselective membrane and its analysis, *J. Memb. Sci.* 131 (1997) 237–247. [https://doi.org/10.1016/S0376-7388\(97\)00055-0](https://doi.org/10.1016/S0376-7388(97)00055-0).
- [141] M. Neubert, J. Widzgowski, S. Rönsch, P. Treiber, M. Dillig, J. Karl, Simulation-Based Evaluation of a Two-Stage Small-Scale Methanation Unit for Decentralized Applications, *Energy and Fuels.* 31 (2017) 2076–2086. <https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.6b02793>.
- [142] L. Kiewidt, J. Thöming, Predicting optimal temperature profiles in single-stage fixed-bed reactors for CO₂-methanation, *Chem. Eng. Sci.* 132 (2015) 59–71. <https://doi.org/10.1016/j.ces.2015.03.068>.
- [143] O. Görke, P. Pfeifer, K. Schubert, Highly selective methanation by the use of a microchannel reactor, *Catal. Today.* 110 (2005) 132–139. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2005.09.009>.
- [144] M. Belimov, D. Metzger, P. Pfeifer, On the temperature control in a microstructured packed bed reactor for methanation of CO/CO₂ mixtures, *AIChE J.* 63 (2017) 120–129. <https://doi.org/10.1002/aic.15461>.
- [145] C. Fukuhara, K. Hayakawa, Y. Suzuki, W. Kawasaki, R. Watanabe, A novel nickel-based structured catalyst for CO₂ methanation: A honeycomb-type Ni/CeO₂ catalyst to transform greenhouse gas into useful resources, *Appl. Catal. A Gen.* 532 (2017) 12–18. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2016.11.036>.
- [146] D. Schlereth, P.J. Donaubaer, O. Hinrichsen, Metallic Honeycombs as Catalyst Supports for Methanation of Carbon Dioxide, *Chem. Eng. Technol.* 38 (2015) 1845–1852. <https://doi.org/10.1002/ceat.201400717>.
- [147] M. Götz, S. Bajohr, F. Graf, R. Reimert, T. Kolb, Einsatz eines Blasensäulenreaktors zur Methansynthese, *Chemie-Ingenieur-Technik.* 85 (2013) 1146–1151. <https://doi.org/10.1002/cite.201200212>.

- [148] J. Kopyscinski, T.J. Schildhauer, S.M.A. Biollaz, Fluidized-bed methanation: Interaction between kinetics and mass transfer, *Ind. Eng. Chem. Res.* 50 (2011) 2781–2790.
<https://doi.org/10.1021/ie100629k>.

2. Experimental: Catalizadores y evaluación catalítica

En este capítulo se estudió la preparación de soportes cerámicos de papel, la adición de fases activas y la actividad catalítica de los catalizadores preparados. Se prepararon y ensayaron catalizadores de níquel y cobalto para estudiar la influencia de diferentes contenidos de material activo y métodos de preparación en su desempeño catalítico. Es interesante mencionar que parte del trabajo experimental de esta tesis fue llevado a cabo en el Instituto de Investigaciones en Catálisis y Petroquímica (INCAPE) en la Universidad Nacional del Litoral (Santa Fe, Argentina), y otra parte, en el Instituto de Ingeniería Química de la Universidad de Ulm, en Ulm, Alemania, durante una estadía de 18 meses en el marco del doctorado binacional.

2.1. Preparación de papeles cerámicos

Los papeles cerámicos se han elaborado y estudiado como soportes catalíticos en el grupo de trabajo argentino desde hace varios años. En general, estos materiales se preparan mediante una técnica de fabricación de papel, donde se filtra una suspensión de fibras cerámicas para formar una hoja de papel. La incorporación de un ligante para dar resistencia mecánica al papel cerámico final es fundamental ya que, a diferencia de las fibras celulósicas del papel convencional, las fibras cerámicas no forman uniones químicas por sí mismas. Se utiliza un sistema de retención de polielectrolitos dual, que emplea polímeros catiónicos y aniónicos, y mejora la retención de componentes durante la fabricación del papel [1,2]. También se añaden fibras celulósicas a la suspensión, para mejorar aún más la retención de fibras cerámicas y ligantes, y formar una estructura porosa abierta. En la suspensión resultante, se forman agregados a medida que se equilibran las cargas superficiales de los componentes. Una vez formada y secada la hoja, una etapa de calcinación permite que el ligante se sinterice o se funda, lo que ayuda a fijar los puntos de unión de las fibras cerámicas. La calcinación también elimina las fibras celulósicas y polielectrolitos, dejando una estructura inorgánica de mayor porosidad. El resultado es una hoja de papel cerámico consolidada, fácil de manipular y resistente, con una morfología porosa aleatoria.

La formulación específica del papel cerámico depende de la aplicación y el ligante utilizado. En el grupo argentino se han aplicado papeles cerámicos a la deshidrogenación oxidativa de etano (ODH) [3], la oxidación de CO y, más frecuentemente, a la eliminación de hollín diésel [4–6]. Se han utilizado varios ligantes diferentes, tales como suspensiones coloidales comerciales de CO_2 , ZrO_2 y Al_2O_3 , borato de calcio y ulexita natural, siendo las últimas dos alternativas estudiadas en el grupo argentino [4,7]. Las suspensiones coloidales son el tipo de ligante que comúnmente se reporta para mejorar las propiedades mecánicas de los papeles cerámicos. Dado que las nanopartículas en estas suspensiones tienen diferente carga (signo y densidad), diferentes formulaciones pueden ser beneficiosas para maximizar la retención de fibras y ligante durante la filtración y la formación de la hoja. Esto es especialmente importante para los ligantes coloidales, que contienen partículas muy pequeñas que pueden ser difíciles de retener.

2.1.1. Materiales

En esta tesis se prepararon catalizadores de papel cerámico para la metanación de CO_2 basados en fibras de SiO_2 y Al_2O_3 , usando una suspensión coloidal de Al_2O_3 como ligante. Las fibras cerámicas se obtuvieron a partir de una manta aislante adquirida de CARBO. Poseen forma cilíndrica, con diámetros del orden de magnitud de 1 a 10 μm , y tienen una composición de 50 % SiO_2 , 48 % Al_2O_3 y 2 % de impurezas. Trabajos previos en el grupo han reportado que el SiO_2 y Al_2O_3 en las fibras están presentes principalmente en forma de estructuras no cristalinas, ya que los estudios de difracción de rayos X (XRD) de papeles cerámicos no han evidenciado señales asociadas a estas especies [1,8,9]. Antes de su uso para la preparación de papel cerámico, las fibras se limpiaron por elutriación, que comprende la dispersión en agua corriente utilizando un desintegrador de papel estándar, y tres pasos de decantación. Posteriormente, las fibras se filtraron y se secaron a 403 K durante la noche. De esta manera, se eliminan el material no fibroso y las impurezas solubles. El rendimiento de fibras cerámicas es de alrededor del 50 % en peso, debido a la presencia de material pesado, no fibroso, similar a la arena, que es removido durante la decantación. Las fibras celulósicas se obtuvieron de una pulpa Kraft de madera blanda blanqueada comercial, que se rehidrató durante 24 h y se dispersó en un desintegrador estándar antes de incorporarlas a la suspensión de papel cerámico. Son fibras muy largas (alrededor de 3 mm de longitud) y flexibles con una morfología en forma de cinta (sección transversal plana), de ancho un orden de magnitud mayor que los diámetros de las fibras cerámicas (50 – 100 μm) [4].

Se utilizaron dos polielectrolitos, uno aniónico y otro catiónico. El polímero aniónico utilizado fue poliacrilamida aniónica (A-PAM, ASHLAND), con un peso molecular $> 2 \times 10^6 \text{ g mol}^{-1}$ y una densidad de carga de 1.9 meq g^{-1} . El polímero catiónico fue polivinilamina (PVAm, Luredur PR 8095) de BASF, con un peso molecular de $4 \times 10^5 \text{ g mol}^{-1}$, y una densidad de carga de 4.5 meq g^{-1} . Para la preparación de papeles cerámicos, ambos polímeros se utilizan en solución, siendo ambas concentraciones de 1 g L^{-1} . Las soluciones preparadas de esta manera se denominaron "A-PAM" y "Luredur".

El material ligante elegido fue entonces una suspensión coloidal comercial de oxihidróxido de aluminio o boehmita ($\text{AlO}(\text{OH})$), que, cuando es calcinada, se transforma en $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ [10]. La suspensión coloidal de alúmina utilizada fue AL20DW de Nyacol® Nanotechnologies. El pH de la suspensión es 4.0, con un contenido de aluminio de 20 % en peso basado en Al_2O_3 (23.5 % en peso basado en $\text{AlO}(\text{OH})$). El tamaño medio de las partículas es de 60 – 90 nm y la carga superficial de las partículas es positiva.

2.1.2. Adherencia del ligante

Se realizaron una serie de pruebas para estudiar la impregnación y adherencia del ligante a las fibras. Para cada ensayo, se dispersaron 0.25 g de fibras cerámicas limpias en 25 ml de una solución de NaCl 0.01 M, bajo agitación suave, y luego se añadieron diferentes cantidades del ligante Al_2O_3 (5, 10 y 20 % en peso de Al_2O_3 con respecto al peso de las fibras). El pH resultante de la suspensión fue de alrededor de 5, debido a la acidez de la suspensión de ligante. Se realizó una muestra duplicada para cada cantidad de ligante, en la que se ajustó el pH a 7 utilizando una solución de NaOH 0.01 M añadida gota a gota. Después de 15 min de agitación, las fibras se

filtraron usando un matraz y embudo Büchner y papel de filtro. Luego, se secaron a 403 K durante la noche, y finalmente se calcinaron a 823 K durante 2 horas.

Se tomaron imágenes de microscopio electrónico de barrido (SEM) de las fibras utilizando un dispositivo JEOL JSM-35C funcionando a 20 kV. La Figura 2.1 muestra ejemplos de las imágenes obtenidas. En contraste con las fibras limpias sin adición de ligante (Figura 2.1 A), las fibras con ligante agregado muestran una superficie más rugosa (Figura 2.1 B y C) y parecen estar completamente cubiertas por las partículas de ligante. Sin embargo, el porcentaje de ligante utilizado no provocó diferencias notables en la morfología de la película de partículas depositadas sobre las fibras, que en general parece una sola capa para todas las muestras preparadas, incluso cuando el peso de Al_2O_3 en la suspensión se elevó a 20% del peso de la fibra. El cambio de pH de 5 a 7 tampoco provocó diferencias en la cobertura de fibras, aunque la suspensión coloidal se desestabilizó y las partículas de boehmita precipitaron. Esto no es deseable para la formación del papel cerámico, ya que podría afectar la distribución del ligante a través del espesor de la hoja.

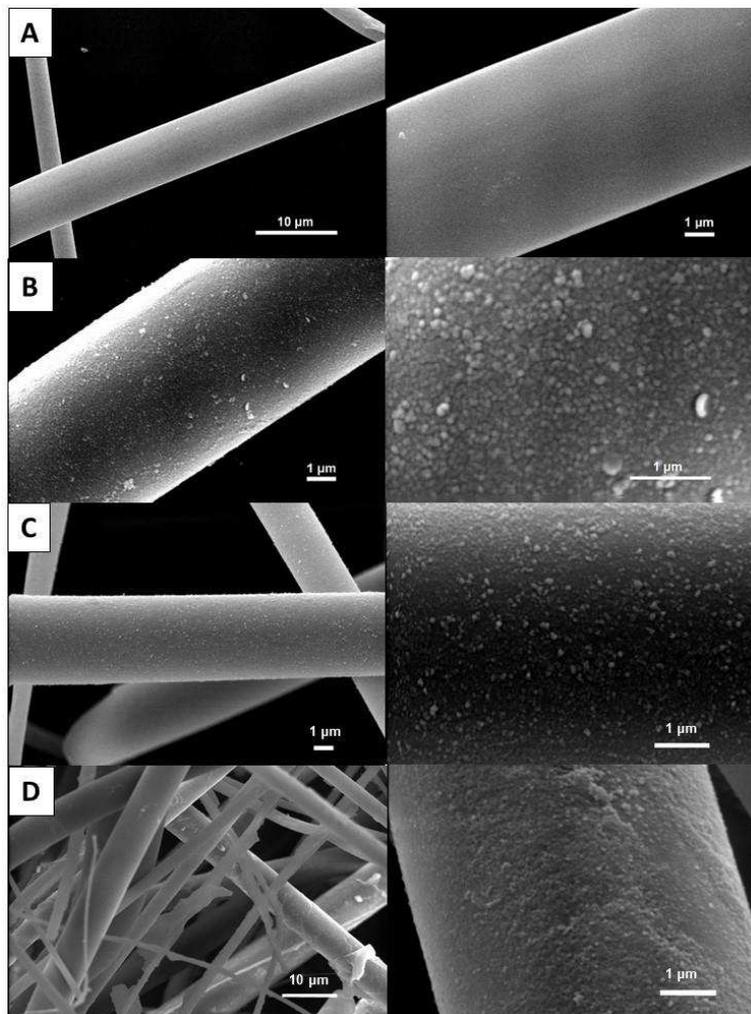


Figura 2.1: Ejemplos de imágenes SEM de muestras de fibra cerámica impregnadas con ligante Al_2O_3 . A: Fibra cerámica limpia, sin impregnación de Al_2O_3 . B: 5 % Al_2O_3 . C: 20 % Al_2O_3 . D: 10 % Al_2O_3 y polielectrolitos.

La muestra con polielectrolitos (Figura 2.1 D), a diferencia de las que sólo tenían ligante, muestra agregados formados por las partículas de ligante retenidas por las cadenas de polielectrolitos, que forman puentes entre fibras y flóculos entre todos los componentes de la suspensión. La película que recubre las fibras también parece ser más áspera y gruesa en sectores. Evidentemente, los polielectrolitos ayudan a retener un mayor porcentaje de ligante sobre las fibras.

Se utilizó el mismo procedimiento para dos muestras más con 10 % de Al_2O_3 y una mayor cantidad de fibras (2 g) para estimar el incremento de peso debido al ligante. Todas las cantidades se escalaron proporcionalmente a la cantidad de fibras, y el pH se mantuvo en el valor de 5 dado por la suspensión de ligante ácido. Estas muestras se etiquetaron como “ Al_2O_3 -1” y “ Al_2O_3 -2”. Se preparó una tercera muestra de 2 g de fibras de la misma forma, pero con la adición de Luredur (6.6 ml por g de fibra) y A-PAM (2.3 ml por g de fibra) así como el ligante Al_2O_3 . Esta tercera muestra fue etiquetada como “ Al_2O_3 -Polielectrolitos”. Para las tres muestras, el filtrado se recogió y se secó, se calcinó en aire (823 K) y se pesó, a partir de lo cual se estimó la masa de ligante Al_2O_3 retenido por las fibras. Estos valores se muestran en la Tabla 2.1.

Tabla 2.1: Incrementos de peso estimados en muestras de fibra debidos a la retención de ligante.

Muestra	Peso de fibras (g)	Al_2O_3 agregada (g)	Peso de filtrado calcinado (g)	Al_2O_3 retenida (g)	Al_2O_3 retenida (%)
Al_2O_3 -1	2.0112	0.2009	0.1772	0.0237	1.2
Al_2O_3 -1	2.0043	0.2031	0.1763	0.0268	1.3
Al_2O_3 - Polielectrolitos	2.0140	0.2023	0.1526	0.0497	2.5

La retención estimada de Al_2O_3 para las muestras de fibra en la Tabla 2.1 se duplica para la muestra preparada con polielectrolitos, en comparación con las muestras que se prepararon solo con el ligante, que muestran valores similares de Al_2O_3 retenida. Estos mecanismos de formación de flóculos y puentes entre fibras confieren a la hoja de papel cerámico final su resistencia mecánica, ya que ayudan a acumular las partículas de ligante en los puntos de contacto de las fibras y las unen cuando el ligante se sinteriza durante la calcinación.

Las muestras Al_2O_3 -1 y Al_2O_3 -2 también se analizaron para determinar la adherencia del ligante, utilizando un dispositivo de ultrasonido. Las fibras calcinadas se sumergieron en agua desionizada en un vaso de precipitado y se sometieron al tratamiento de ultrasonido durante 1 minuto. Luego, se filtraron y se secaron nuevamente. No se detectaron diferencias de peso en las muestras, y las imágenes SEM posteriores al tratamiento mostraron la misma morfología de la capa de partículas de Al_2O_3 que cubren la superficie de la fibra. Se consideró entonces que no se desprendió una cantidad apreciable de ligante durante la prueba de ultrasonido.

2.1.3. Formulación del papel cerámico

Como se mencionó anteriormente, diferentes formulaciones para la suspensión de papel cerámico podrían ser beneficiosas para diferentes ligantes, ya que podrían mejorar la retención durante la formación de la hoja de papel cerámico y así, incrementar la resistencia mecánica de la estructura

final. En el grupo argentino se ha utilizado un protocolo para la mayor parte del trabajo con catalizadores de papel cerámico. Este protocolo se resume en los pasos de la Figura 2.2, donde se observa una imagen de la suspensión agitada, así como una imagen de la formadora de hojas de papel (maquina papelera). Primero, 1 L de una solución 0.1 M de NaCl se coloca en un vaso de precipitado de 2 L bajo agitación, con 66 mL de Luredur. Luego se incorporan 10 g de fibras cerámicas, el ligante seleccionado, 42 mL de A-PAM, y finalmente 1.5 g de fibras celulósicas, con un período de 3 minutos entre cada adición y bajo constante agitación. Utilizando los estándares SCAN-C 26:76 y SCAN-M 5:76 se forman las hojas de papel cerámico, por filtración de la suspensión en la formadora estándar de hojas de papel. La hoja se levanta de la malla filtrante presionándola con una pesa y usando un papel secante para adherirla a la hoja de papel cerámico. La hoja formada se prensa para eliminar el agua y consolidar la estructura fibrosa, utilizando el doble de presión que la especificada en los métodos estándar (367 kPa). Las hojas moldeadas son circulares, de 165 mm de diámetro y 2 mm de espesor. Cada hoja se seca en atmósfera controlada (23 °C, 50 % HR) durante 24 h y finalmente se calcina al aire durante 2 h a 823 K. El peso de la hoja calcinada permitiría estimar la cantidad de ligante que se retuvo durante la etapa de filtración de la formación de la hoja.

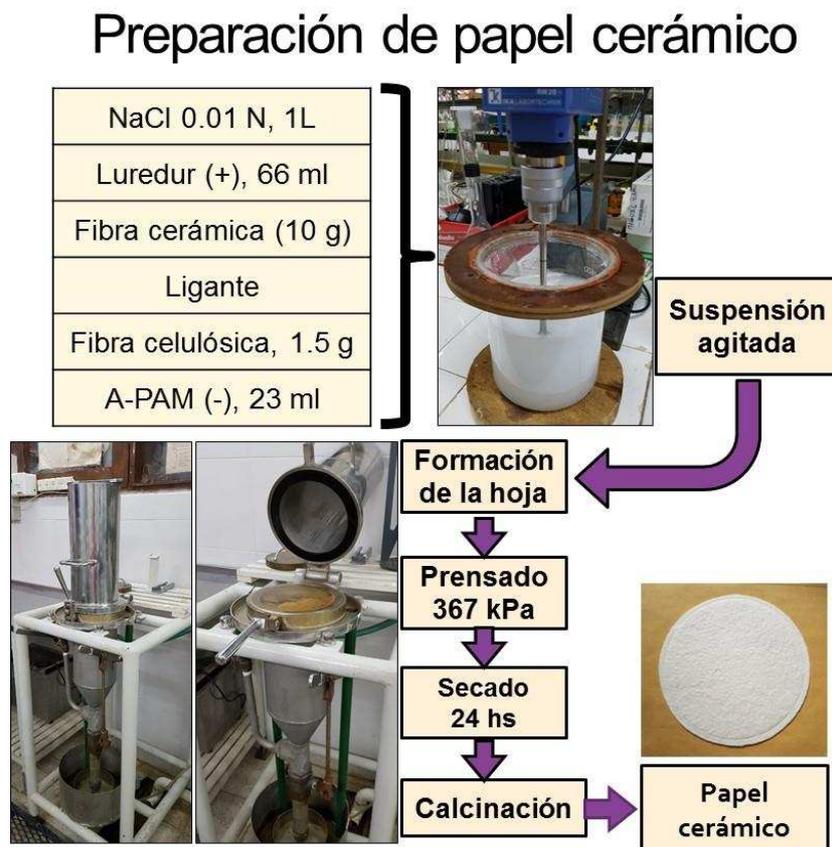


Figura 2.2: Protocolo utilizado para la formación de hojas de papel cerámico, que muestra la composición habitual de la suspensión y el equipo estándar de formación de hojas.

Se realizaron varias pruebas empleando el protocolo original de la Figura 2.2 para formar hojas de papel cerámico con ligante de Al_2O_3 . Se añadieron 10 g de suspensión de boehmita (2 g de Al_2O_3 , o 20 % con respecto al peso de la fibra) a la suspensión de papel cerámico. Las hojas resultantes eran algo resistentes y podían sujetarse con la mano, pero eran flexibles y se deshacían si se manipulaban demasiado. El orden de adición de los diferentes componentes de la suspensión se modificó de diferentes formas utilizando la composición original, pero no se observaron cambios significativos en la textura, la resistencia general del papel cerámico o el peso de la hoja final. Esto sugiere que el tiempo dado entre la adición de cada componente es lo suficientemente largo como para que los flóculos y agregados que se forman en la suspensión lleguen a un estado de equilibrio, y cualquier orden en el que se agreguen los componentes conduce a un resultado final similar. Posteriormente, se realizaron varios cambios en las proporciones de los componentes de la suspensión, con el fin de retener mayores cantidades de ligante y mejorar la resistencia mecánica de las hojas. Las diferentes composiciones ensayadas se resumen en la Tabla 2.2.

Tabla 2.2: Composiciones de la suspensión ensayadas para mejorar la resistencia mecánica de la hoja. Cambios con respecto a Figura 2.2. Todas las suspensiones basan en 1 L de solución de NaCl 0.01 M.

Caso	Cambios en la composición de la suspensión ^a	Nro. de hojas	Peso medio (g)	Desviación estándar (g)
1	Protocolo original. 10 g Al_2O_3 suspensión (20 %).	5	10.02	0.28
2	Protocolo original. 5 g Al_2O_3 suspensión (10 %).	2	9.54	0.24
3	100 ml A-PAM, 5 ml Luredur	4	10.03	0.28
4	100 ml A-PAM, 15 g Al_2O_3 suspensión (30 %).	1	10.81	-
5	100 ml A-PAM, 2.5 g fibras celulósicas	1	10.43	-
6	100 ml A-PAM, 2.5 g fibras celulósicas, 5 ml Luredur	1	10.25	-
7	100 ml A-PAM, 2.5 g fibras celulósicas, 15 g Al_2O_3 suspensión (30 %).	23	10.96	0.12

^a Los valores entre paréntesis indican el porcentaje de Al_2O_3 incorporada con la suspensión coloidal de ligante, referido a la masa de fibras cerámicas (10 g).

Es importante comentar que el peso final de las láminas calcinadas no refleja los 10 g de fibras cerámicas que se pesaron para preparar la suspensión de papel cerámico en cada caso. Probablemente esto se deba principalmente al hecho de que, aunque las fibras cerámicas fueron tratadas por elutriación (dispersión de las fibras por desintegración de la manta aislante en agua, y tres etapas de decantación, como se explicó en la sección 2.1.1), este tratamiento de limpieza no eliminó perfectamente todo el material no particulado. De hecho, después de que se preparó cada suspensión de papel cerámico, normalmente se observó una cantidad variable de material no particulado similar a la arena en el fondo del vaso de precipitado, que no se vertió en la formadora de hojas. Por tanto, la cantidad real de fibras cerámicas en cada hoja de papel cerámico fue menor de lo previsto y no se determinó con precisión. A juzgar por los pesos de las hojas en la Tabla 2.2, parecería que el material particulado podría estar reduciendo el peso de fibra previsto en más

de un 5 % (ver Caso 2), lo cual es plausible considerando que la elutriación inicial tiene un rendimiento de fibra de alrededor del 50 % de la manta aislante original. En cualquier caso, las diferencias de peso debidas a los cambios en la composición de la suspensión son perceptibles, y las desviaciones estándar son menores que la reducción potencial de peso debida al material no fibroso. Además, debe tomarse en cuenta que la luz de la malla para el filtrado y formación de la hoja en la máquina formadora es de 100 μm , por lo que los componentes de la mata fibrosa son retenidos principalmente por procesos de adsorción electrostática, como se consideró previamente al describir el efecto de la adición de polielectrolitos.

El Caso 2 de la Tabla 2.2 fueron hojas de papel cerámico preparadas con la mitad de la cantidad original de ligante, es decir, 10 % de Al_2O_3 basado en el peso de las fibras cerámicas. El peso medio de la hoja resultante fue 0.5 g menor que para las preparadas con el protocolo original (caso 1). Esto indica que se retuvo una cantidad menor de ligante. Consistentemente, las hojas no eran resistentes, sino muy suaves, y se rompían al manipularlas. Esto parece indicar que un incremento en la concentración del ligante en la suspensión favorecería la retención del ligante en la matriz fibrosa. Una posible explicación sería que una mayor proporción de partículas de boehmita serían adsorbidas en la superficie de las fibras y por el A-PAM, por lo que los flóculos que se forman y son retenidos serían más abundantes en partículas de boehmita.

En los Casos 3 a 7 de la Tabla 2.2 se empleó una mayor cantidad de A-PAM que en el protocolo original. El valor original se había establecido previamente para ligantes con cargas superficiales negativas (ulexita, CeO_2). Por el contrario, las partículas de boehmita del ligante coloidal de alúmina tienen cargas superficiales positivas. Por tanto, un incremento en la cantidad de polímero aniónico podría ser útil para equilibrar las cargas y ayudar a retener las partículas de ligante cuando se forma la hoja.

Para establecer una nueva cantidad de A-PAM, se llevó a cabo una titulación potenciométrica de la suspensión de ligante. Se utilizó un analizador de carga CCA 3100 de Chemtrac® Systems. Este dispositivo mide el voltaje y la corriente generados por las partículas cargadas eléctricamente en la muestra y genera un valor de corriente de flujo (SCV), que es comparable al potencial zeta de la muestra. El titulante utilizado fue una solución 0.2 N de PVSK (polivinil sulfato de potasio). Cuando el potencial alcanza 0 mV, se alcanza el punto isoelectrico. Se realizaron dos mediciones, utilizando una suspensión diluida 100 veces de ligante de alúmina, dando como resultado una concentración de 2 g Al_2O_3 L^{-1} . La Tabla 2.3 muestra el resultado de las pruebas de titulación, y la Figura 2.3, las curvas obtenidas para cada prueba. El valor promedio de carga obtenido fue de 95.7 $\mu\text{eq g}^{-1}$ Al_2O_3 . Se propuso utilizar suficiente A-PAM en la suspensión de papel cerámico para poder neutralizar todas las cargas positivas del ligante. El cálculo del volumen de A-PAM necesario se muestra en la ec. 2.1. A la vez, para el Caso 3 de la Tabla 2.2, se propuso utilizar la cantidad de Luredur necesaria para neutralizar las cargas negativas de las fibras cerámicas y celulósicas. Ambos materiales tienen una densidad de carga baja al pH de la suspensión de papel cerámico ($\text{pH} \approx 5.5$), que se estimó en 10 $\mu\text{eq g}^{-1}$ para las fibras celulósicas, y menos de 1 $\mu\text{eq g}^{-1}$ para las fibras cerámicas [11,12]. El cálculo de la cantidad necesaria de Luredur se muestra en la ec. 2.2.

$$V_{A-PAM} = \frac{95.7 \frac{\mu\text{eq}}{\text{g}_{\text{Al}_2\text{O}_3}} \times 2 \text{ g}_{\text{Al}_2\text{O}_3}}{1900 \frac{\mu\text{eq}}{\text{g}_{A-PAM}} \times 1 \frac{\text{g}_{A-PAM}}{\text{L}}} = 0.101 \text{ L} \quad \text{ec. 2.1}$$

$$V_{\text{Luredur}} = \frac{10 \frac{\mu\text{eq}}{\text{g}} \times 1.5 \text{ g} + 1 \frac{\mu\text{eq}}{\text{g}} \times 10 \text{ g}}{4500 \frac{\mu\text{eq}}{\text{g}_{\text{Luredur}}} \times 1 \frac{\text{g}_{\text{Luredur}}}{\text{L}}} = 0.005 \text{ L} \quad \text{ec. 2.2}$$

Tabla 2.3: Resultados de la titulación potenciométrica de la suspensión de ligante de Al_2O_3 .

Prueba	Volumen muestra (ml)	Volumen PVSK punto isoeléctrico (ml)	Carga ($\mu\text{eq g}^{-1} \text{Al}_2\text{O}_3$)
1	2.50	2.3	92.0
2	2.51	2.5	99.4

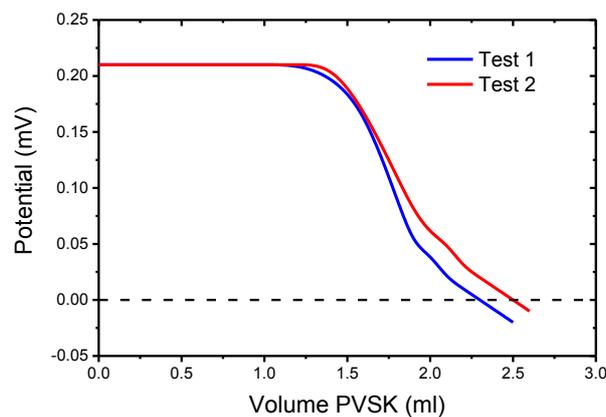


Figura 2.3: Curvas de titulación potenciométrica de la suspensión de boehmita (ligante de Al_2O_3). La concentración de la muestra fue de 2 g L^{-1} y la concentración de PVSK del titulante fue de 0.2 N .

En vista de estos resultados, las formulaciones de los casos siguientes consideraron 0.1 L (100 mL) de A-PAM y 0.005 L (5 mL) de Luredur. El Caso 3 fueron hojas de papel cerámico preparadas con una mayor cantidad de A-PAM y una cantidad muy baja de Luredur, como se calculó en la ec. 2.1 y la ec. 2.2, como un intento de retener más ligante equilibrando las cargas presentes en la suspensión. Las hojas resultantes, sin embargo, no mostraron un mayor peso en comparación con las preparadas con el protocolo original, sino que parecían ser muy similares. La textura y la resistencia a la manipulación también fueron muy similares. Aunque las cargas superficiales podrían haber estado mejor equilibradas, parecería que los cambios en la composición de la suspensión no aumentaron notablemente la retención del ligante en las fibras durante la formación de la hoja.

Para el Caso 4, la cantidad de A-PAM se mantuvo en el valor calculado en la ec. 2.1, y el contenido de ligante de la suspensión se incrementó a 30 % Al_2O_3 con respecto al peso de las fibras cerámicas. En este caso, hubo una diferencia de peso importante para la hoja final de alrededor de 0.8 g más que las preparadas con el protocolo original. En cuanto a las comparaciones

entre los Casos 1 y 2, esto podría deberse a que la mayor concentración del ligante aumenta las posibilidades de que las partículas de boehmita se adhieran a las superficies de las fibras y los polímeros, por lo que los flóculos que se forman y se retienen serían más abundantes en boehmita. Además, la mayor cantidad de A-PAM podría contribuir a una mayor cantidad de flóculos o a la formación de flóculos más grandes.

Los Casos 5 y 6 fueron hojas preparadas con una mayor cantidad de fibras celulósicas. Ambos muestran incrementos en el peso final en comparación con el protocolo original, lo que podría deberse a la combinación de flóculos mejor formados (debido a una mayor concentración de A-PAM) y una mayor retención de esos flóculos, lo que podría atribuirse a la matriz de fibras celulósicas. Más aún, la forma de cinta de las fibras celulósicas ayuda a formar la mata fibrosa, y también favorece la retención mecánica de los componentes de la suspensión durante la etapa de filtrado en la máquina formadora. Comparando los pesos de las hojas para los Casos 3 y 6, podría decirse que las fibras celulósicas probablemente mejoran la retención del ligante. Además, comparando los Casos 5 y 6, parecería que emplear la cantidad original de Luredur (en lugar de la cantidad reducida calculada con la ec. 2.2) es beneficioso para la retención de ligante, a pesar de que las cargas superficiales no estén completamente neutralizadas en la suspensión. Esto probablemente se deba al sistema de polielectrolitos dual. Ambos polímeros con cargas opuestas pueden formar puentes entre los flóculos formados, uniendo fibras tanto celulósicas como cerámicas, y favoreciendo estructuras más grandes. Por tanto, parecería que la incorporación de cantidades importantes de ambos polielectrolitos en la suspensión favorece un mayor peso final de la hoja y la resistencia mecánica. En cualquier caso, el incremento en el contenido de A-PAM con respecto al protocolo original también parece capturar más partículas de ligante y retenerlas, como se discutió anteriormente.

El Caso 7 son hojas preparadas con mayores cantidades de A-PAM, fibras celulósicas y ligante (en las cantidades utilizadas anteriormente para los otros casos). Esta combinación mostró la mayor retención de ligante según el peso de la hoja y la resistencia a la manipulación. Las láminas son muy fáciles de manipular y cortar, no pierden fibras ni ligante de forma notoria, ni se rompen. Debido a los buenos resultados, se eligió esta formulación para continuar el estudio y para la preparación de catalizadores. Un punto interesante es el hecho de que las hojas preparadas para el Caso 7 tienen un peso algo mayor que para el Caso 4, que se preparó con la misma composición, pero con la cantidad de fibras celulósicas del protocolo original. Las hojas de ambos casos se manejaban con mucha facilidad y eran resistentes. El incremento de fibras celulósicas del Caso 7 podría ser beneficioso para una mayor porosidad del papel cerámico, ya que al ser eliminadas durante la calcinación, dejan espacios vacíos en la red fibrosa.

La Figura 2.4 muestra ejemplos de la estructura de tres hojas de papel cerámico. La primera se preparó con el protocolo original (A), muestra una resistencia moderada, pero puede doblarse. Se rompe si se manipula demasiado, especialmente para las muestras cortadas de la hoja con una herramienta de perforación (sacabocados). El segundo ejemplo (B) corresponde al Caso 2. La hoja es muy suave, no resiste la manipulación y se rompe con mucha facilidad. El tercer ejemplo

(C) corresponde al Caso 7. Esta hoja es muy resistente y muy fácil de manipular y cortar sin romperse.

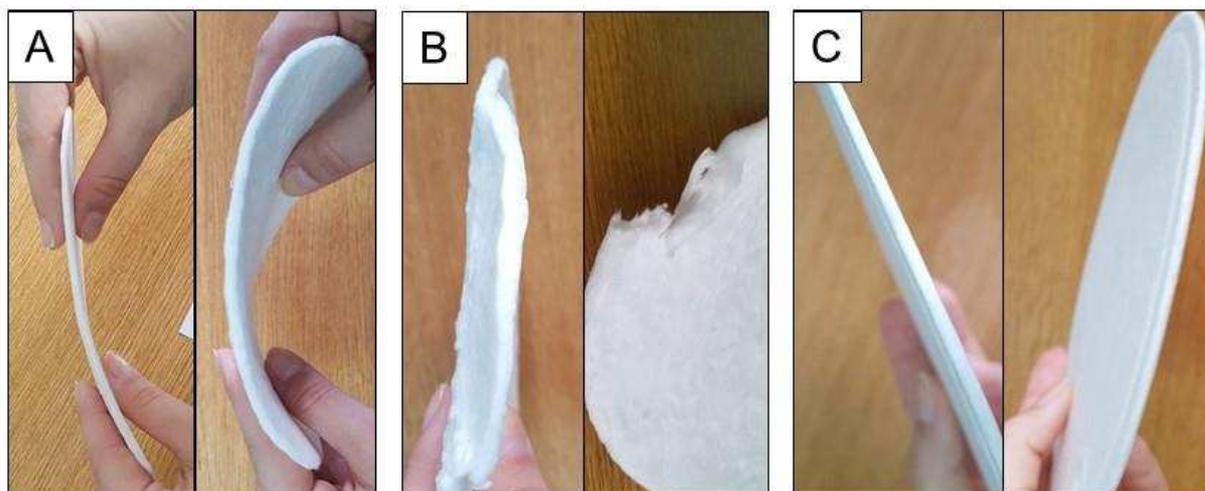


Figura 2.4: Ejemplos de 3 hojas de papel cerámico. A: Caso 1 de Tabla 2.2 ((protocolo original). B: Caso 2 (menor cantidad de ligante). C: Caso 7 (mejor retención lograda).

2.1.4. Caracterización morfológica y textural de los papeles cerámicos

Es importante conocer las características geométricas de las hojas de papel cerámico para relacionarlas con sus posibles usos como soportes de catalizadores, tanto para ensayos de reacción como para simulaciones. Las hojas de papel cerámico producidas, que se fabricaron utilizando el protocolo elegido del Caso 7, Tabla 2.2, tienen 2 mm de espesor y 165 mm de diámetro. Se caracterizaron morfológicamente y geoméricamente mediante el estudio del diámetro de la fibra, la porosidad y la superficie específica del material.

Se tomaron imágenes SEM utilizando un dispositivo JEOL JSM-35C funcionando a 20 kV. Las muestras se adhirieron al soporte correspondiente empleando pintura de Ag, y luego se cubrieron con una delgada capa de Au para mejorar la calidad de las imágenes. En la Figura 2.5 se muestran ejemplos de las imágenes tomadas de diferentes muestras, donde se puede apreciar la estructura porosa. También es posible observar cómo las partículas de ligante no solo cubren la superficie de la fibra, sino que también forman agregados que conectan diferentes fibras y, finalmente, dan a la estructura su resistencia mecánica.

Las imágenes SEM se tomaron para 4 hojas de papel cerámico diferentes. Usando el software ImageJ, se midió el diámetro de diferentes fibras en 3 imágenes para cada muestra. En total, se midieron 100 fibras. La Figura 2.6 muestra la distribución de los diámetros de fibra medidos y una distribución normal que se ajusta al histograma. El diámetro medio de fibra dado por esta distribución normal es de $5.81 \mu\text{m}$, con una desviación estándar de $2.0 \mu\text{m}$. Ya se había reportado en trabajos del grupo argentino que el diámetro medio de fibra para las fibras de la estera aislante es de $6 \mu\text{m}$ [1,8], lo cual es consistente con las medidas tomadas para los papeles cerámicos utilizados en esta tesis.

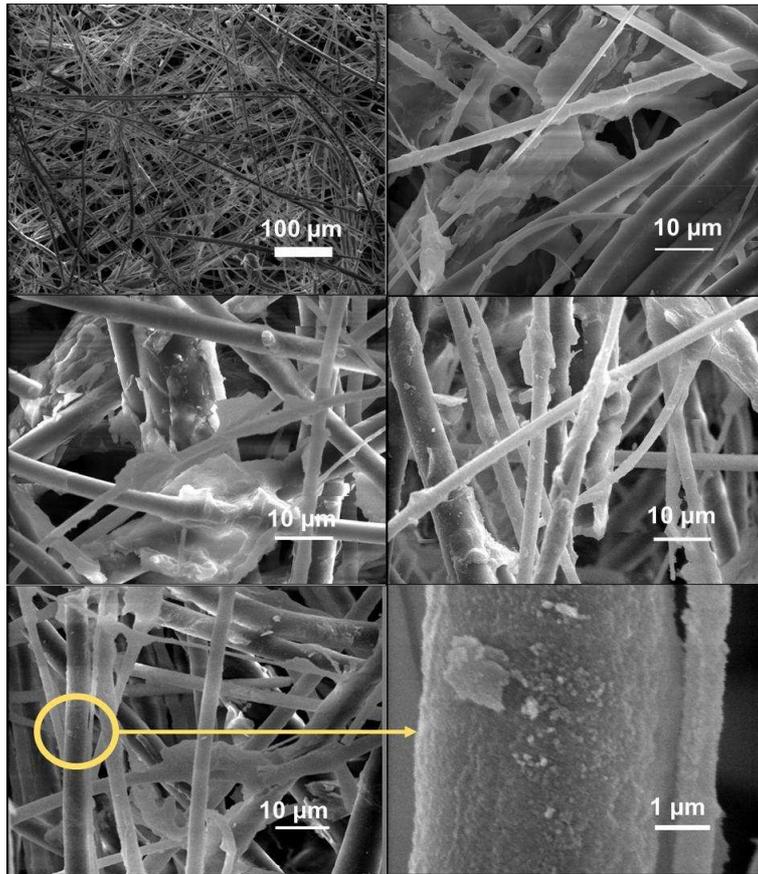


Figura 2.5: Ejemplos de imágenes SEM tomadas de diferentes muestras de hojas de papel cerámico.

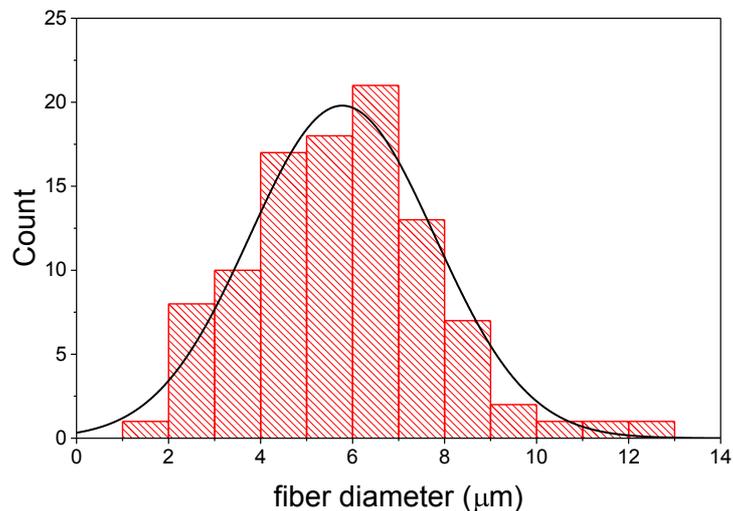


Figura 2.6: Distribución del diámetro de las fibras. 100 mediciones tomadas de 15 imágenes SEM (4 muestras). Ajuste distribución normal: diámetro medio de fibra = 5.81 μm; Desviación estándar: 2.0 μm.

Se utilizó micro tomografía computarizada (μ CT) para determinar la porosidad y las dimensiones de los espacios vacíos entre las fibras. Se utilizó un dispositivo Bruker Skyscan 1172, el voltaje de la fuente fue de 44 kV, con una corriente de 226 μ A. Las imágenes tienen una resolución especial

de $2.07 \mu\text{m}/\text{pxl}$. Se grabó una imagen cada 0.2 grados. La estructura 3D se reconstruyó con el software NRecon de Bruker. A partir de esto, se obtuvo la porosidad promedio del papel cerámico a través del espesor, resultando en un valor de 74.8% . También se estimó el tamaño medio de los espacios entre fibras, que resultó en un valor de $25.8 \mu\text{m}$. Una captura de la visualización 3D se muestra en la Figura 2.7.

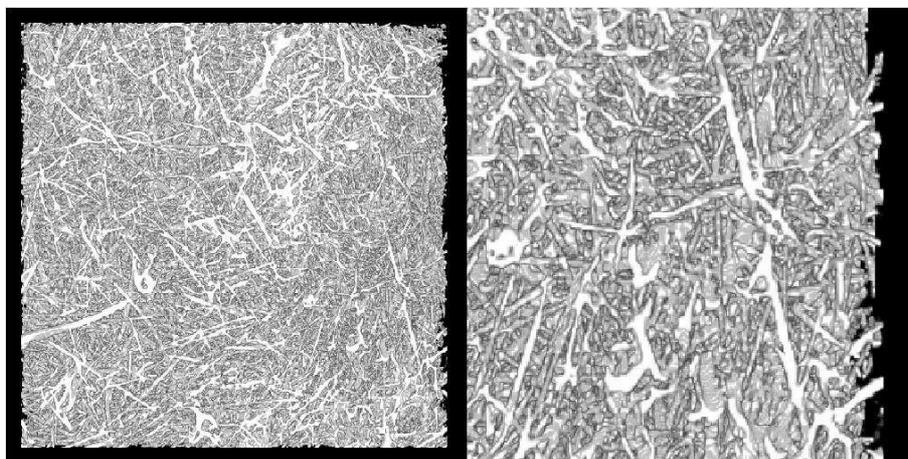


Figura 2.7: Captura de visualización 3D de una muestra de papel cerámico, obtenida con μCT .

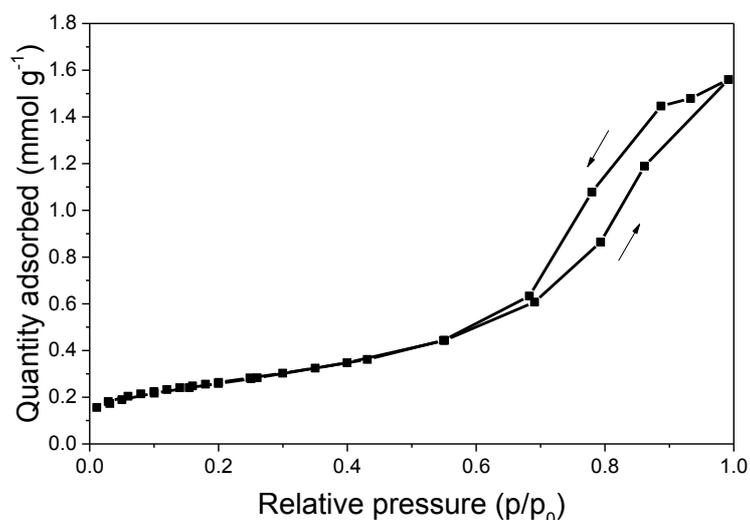


Figura 2.8: Isotherma de adsorción de N_2 para una muestra de papel cerámico.

El área superficial específica del material poroso se determinó mediante fisisorción de N_2 a 77 K realizada con un dispositivo analizador de superficie 3Flex de Micromeritics. El área de la superficie interna se calculó mediante el modelo de Brunauer-Emmett-Teller (BET) en la región p/p_0 entre 0.05 y 0.25 . Las isothermas de adsorción y desorción (Figura 2.8) no muestran la presencia de microporos en la región inferior de p/p_0 , sino que parecen describir la adsorción como monocapa-multicapa y condensación capilar (lo cual da el bucle de histéresis a valores más altos de p/p_0). La superficie BET calculada del papel cerámico resultó ser de 20 a $21 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$. Este es un valor relativamente bajo para un soporte de catalizador y sugiere una falta de o una baja porosidad de

las fibras, de modo que el N_2 se adsorbe principalmente en la superficie externa de las fibras y el ligante. El área BET de las fibras cerámicas fue reportada por Cecchini et al. [8] en un valor de $20 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$, lo que concuerda con los resultados obtenidos en esta tesis, y sugiere que el ligante no modifica significativamente la superficie de las fibras.

2.2. Incorporación de material activo

La metanación de CO_2 es catalizada por metales de transición, como Ni, Co, Ru, Rh, Pd. De ellos, el níquel es el más estudiado y utilizado, debido a su alta actividad y selectividad hacia el CH_4 , y bajos costos. El cobalto también tiene un costo relativamente bajo, y también es un catalizador de interés tanto para la metanación de CO_2 como para la síntesis de Fischer-Tropsch. Ambos metales se emplean en este capítulo como alternativas para la metanación de CO_2 .

La incorporación de material activo al soporte de papel cerámico se realizó de dos formas diferentes. La primera fue mediante la impregnación de una solución precursora directamente sobre el papel cerámico, de manera de que el metal activo se deposite sobre la superficie de las fibras. Este es un método muy simple, el que se ha utilizado generalmente para los catalizadores de papel cerámico, y que ha demostrado producir catalizadores activos para diversas reacciones. Sin embargo, dado que el área superficial del papel cerámico (el área BET medida en la sección 2.1.4) es bastante baja en comparación con soportes de óxidos porosos, que generalmente están en el rango de $100 - 200 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$, la impregnación directa podría dar como resultado una dispersión metálica más baja y, por lo tanto, una actividad más baja del catalizador soportado. Como ejemplo, Tuler et al. [6] han reportado las ventajas de un método de spray en seco para la deposición del material activo sobre el papel cerámico, en comparación con la impregnación directa, para su aplicación en la combustión de partículas de hollín. En su trabajo, el método de spray produjo partículas metálicas más pequeñas y mejor dispersas sobre las fibras, lo que a su vez mejoró el contacto entre el hollín y el catalizador, y condujo a temperaturas de combustión más bajas. En esta tesis se propone una alternativa a la impregnación: el uso de partículas metálicas encapsuladas (partículas core-shell) inmovilizadas sobre el papel cerámico, que potencialmente podrían incrementar la dispersión del metal con respecto al método de impregnación, y al mismo tiempo, evitar la aglomeración y sinterización de la fase metálica gracias al confinamiento de las partículas metálicas.

2.2.1. Impregnación de papel cerámico con precursores de metales

La impregnación de los soportes de papel cerámico se realizó agregando la solución precursora por goteo sobre el papel cerámico hasta la saturación. Para ello, es necesario conocer la cantidad de solución que puede absorber la estructura del papel cerámico antes de que se sature de líquido. Se realizaron dos pruebas usando agua desionizada, con muestras de papel cerámico cortadas de dos hojas diferentes. Luego, se realizaron dos pruebas más utilizando soluciones de $Co(NO_3)_2$ y $Ni(NO_3)_2$ como precursores. Cada muestra de papel cerámico se colocó sobre una rejilla de alambre y las soluciones se vertieron gota a gota sobre la superficie del papel cerámico usando una pipeta. Luego de que la superficie se saturó, se dio la vuelta a la muestra, y agregó más

solución por la cara contraria hasta que toda la muestra estuvo visiblemente saturada. Las muestras impregnadas con agua desionizada se pesaron antes y después de la impregnación, para comprobar el peso añadido. En la Tabla 2.4 se muestran los resultados de las pruebas de absorción. Está claro que para todas las muestras y soluciones, la capacidad de absorción fue muy similar. En consecuencia, para la preparación de papeles cerámicos catalíticos por impregnación, se utilizó una proporción de 5 ml de solución por gramo de papel cerámico, como guía para preparar las soluciones precursoras.

Tabla 2.4: Absorción de soluciones acuosas en muestras de papel cerámico.

Prueba	Peso muestra (g)	Solución	Volumen absorb. (ml) / masa absorb. (g)	Volumen absorb. por masa de papel cerámico (ml g ⁻¹)
1	1.2505	Agua desionizada	6.2 / 6.2496	4.99
2	1.3052	Agua desionizada	6.5 / 6.5142	4.98
3	1.7782	Co(NO ₃) ₂ (0.17 M)	9.0 / -	5.06
4	1.5263	Ni(NO ₃) ₂ (0.17 M)	7.7 / -	5.04

Las muestras de las pruebas 3 y 4 se secaron a 353 K durante la noche y se calcinaron al aire a 673 K durante 2 horas. Se tomaron imágenes SEM con un dispositivo Phenom World ProX funcionando a 20 kV, que también permitió realizar análisis elementales EDX (rayos X de energía dispersiva) en puntos específicos. La Figura 2.9 muestra ejemplos de imágenes SEM de papeles cerámicos de las muestras calcinadas utilizadas para la prueba de absorción (pruebas 3 y 4 de la Tabla 2.4). La preparación de estas muestras corresponde a contenidos metálicos de 5 % en peso de Co y 5 % en peso de Ni, con respecto al peso del papel cerámico. Los puntos donde se realizó el análisis EDX se encuentran marcados con cruces rojas, y los resultados se resumen en Tabla 2.5.

Tabla 2.5: Relaciones atómicas de Figura 2.9, obtenidas con análisis elemental EDX.

Papel cerámico con 5 % en peso Ni (A)	Relación atómica Ni/Al/Si	Papel cerámico con 5 % en peso Co (B)	Relación atómica Co/Al/Si
1	1/6.0/3.0	1	1/0.9/0.7
2	1/1.0/0.4	2	1/11.2/9.1
3	1/15.1/9.5	3	1/0.3/0.1
4	1/6.3/2.6	4	1/3.6/1.5

Ambas muestras de la Figura 2.9 muestran distribuciones heterogéneas de Ni y Co, aunque la muestra de Co parece tener aglomerados de cobalto algo más grandes, en forma de escamas. Esto puede inferirse al ver que las relaciones atómicas Co/Al son bastante altas para los puntos 1 y 3 de la Figura 2.9 B. En contraste, las relaciones atómicas Ni/Al son menores en los puntos medidos, excepto para el punto 2 de la Figura 2.9 A, que parece corresponder a una partícula de

Ni. Es probable que la distribución desigual del metal activo se deba al método de impregnación y a los efectos de la tensión superficial, por los que las gotas de la solución precursora probablemente se acumulen en los puntos de contacto entre las fibras y en los agregados de ligante. La relación atómica de Al/Si es mayor que 1 para todos los puntos medidos, lo que se debe a la presencia del ligante Al_2O_3 (es cercana a 1 para el material que compone las fibras).

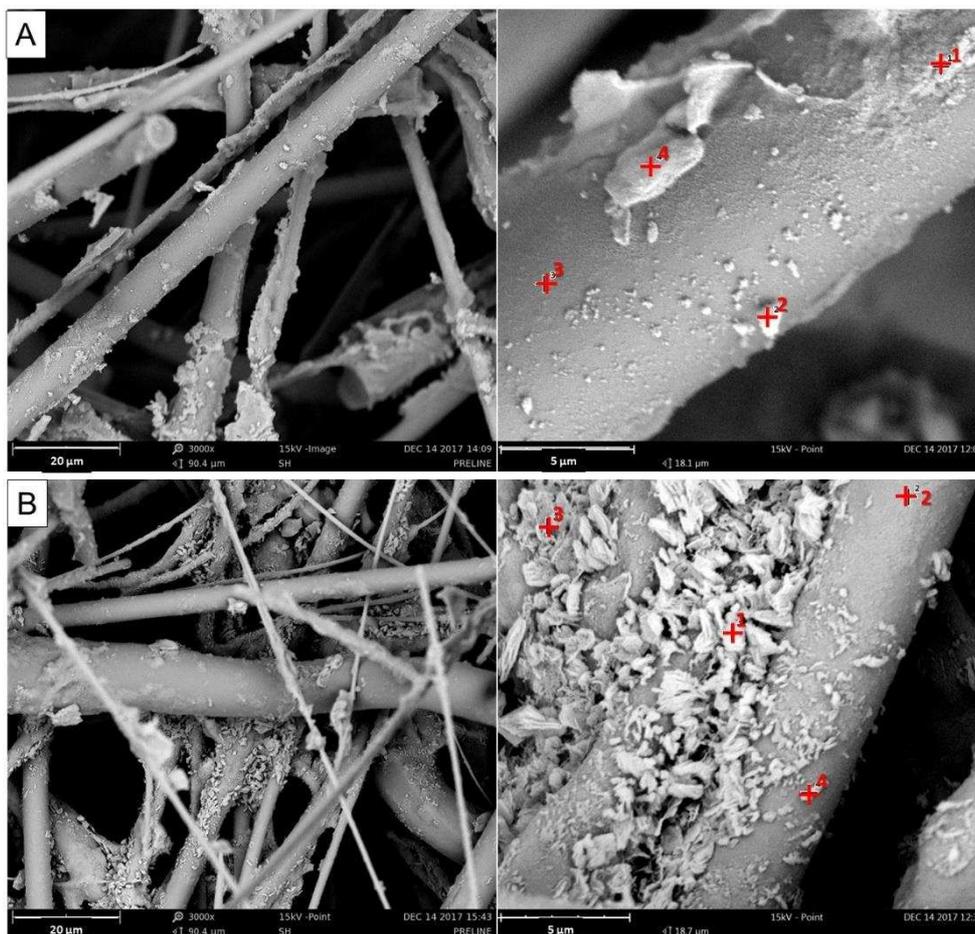


Figura 2.9: Imágenes SEM de Ni y Co impregnados sobre papel cerámico. A: Papel cerámico con 5 % en peso de Ni. B: Papel cerámico con 5% en peso de Co.

Para la obtención de papeles cerámicos catalíticos con cantidades o porcentajes específicos de metal activo, se prepararon soluciones precursoras de la concentración adecuada. Las soluciones precursoras se prepararon disolviendo $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \times 6\text{H}_2\text{O}$ o $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \times 6\text{H}_2\text{O}$ (Alfa Aesar®) en agua desionizada. El cálculo mostrado en la ec. 2.3 se usó para determinar la cantidad de precursor a emplear por mL de solución, mientras que la ec. 2.4 da la concentración molar de la solución.

$$\frac{m_{\text{precursor}}}{\text{mL}} = \frac{\% \text{ metal deseado}}{100 \text{ g papel cerámico}} \times \frac{M_{\text{precursor}}}{M_{\text{metal}}} \times \frac{1 \text{ g papel cerámico}}{5 \text{ mL absorbidos}} \quad \text{ec. 2.3}$$

$$\frac{\text{mol metal}}{\text{L}} = \frac{m_{\text{precursor}}}{\text{ml}} \times \frac{1}{M_{\text{precursor}}} \times \frac{1000 \text{ mL}}{1 \text{ L}} \quad \text{ec. 2.4}$$

Catalizadores de Ni y de Co se prepararon mediante impregnación para ensayos catalíticos. En la Tabla 2.6 se presentan todas las muestras preparadas, la denominación de las muestras y la concentración de la solución precursora utilizada en cada caso. Para todas las muestras, se cortaron varios discos de papel cerámico de 0.01 m de diámetro de las hojas preparadas utilizando una herramienta perforadora (sacabocados). Se pesaron los discos para determinar la cantidad de solución a impregnar en cada uno. Se colocaron en una rejilla de alambre y se impregnaron gota a gota, por ambos lados, con la solución correspondiente. Posteriormente, los discos se secaron a 353 K durante la noche y se calcinaron al aire a 673 K durante 2 horas. Se realizaron mediciones de adsorción de para determinar la superficie BET de tres muestras: 5%Ni/PCer ($20.9 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$), 1.8%Co/PCer ($18.6 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$), 3.4%Co/PCer ($17.9 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$). Los valores obtenidos sugieren que la impregnación de metales activos de esta manera no modifica significativamente la superficie del papel cerámico.

Tabla 2.6: Muestras de catalizador de papel cerámico preparadas por impregnación. Los precursores utilizados para los catalizadores de Ni y Co fueron $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ y $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ respectivamente.

Muestra	Denominación	Concentración solución precursora (mol L^{-1})
Papel cerámico con 2.6 % en peso de Ni	2.6%Ni/PCer	0.088
Papel cerámico con 5 % en peso de Ni	5%Ni/PCer	0.17
Papel cerámico con 10 % en peso de Ni	10%Ni/PCer	0.34
Papel cerámico con 1.8 % en peso de Co	1.8%Co/PCer	0.061
Papel cerámico con 3.4 % en peso de Co	3.4%Co/PCer	0.11

2.2.2. Incorporación de partículas core-shell

Como se describió anteriormente, se propuso incorporar partículas core-shell sobre las fibras como una posibilidad para aumentar la dispersión del metal y evitar una posible aglomeración por sinterización. Las partículas de core-shell han sido estudiadas en el Instituto de Ingeniería Química de la Universidad de Ulm en los últimos años. En particular, las nanopartículas de óxido de Co encapsuladas en sílice mesoporosa se han preparado con éxito en batch y en forma continua [13]. Este material también se ha convertido en una matriz de zeolita microporosa y cristalina con óxido de cobalto incrustado, y se ha demostrado que ambos materiales son activos en la metanación de CO y CO₂ [14]. Nanopartículas de Fe encapsuladas en sílica mesoporosa también han sido preparadas y testeadas en metanación de CO₂ [15]. Desafortunadamente, los intentos de encapsular nanopartículas de Ni no han sido exitosos hasta el momento. Se eligieron nanopartículas de óxido de cobalto encapsuladas en sílice mesoporosa para incorporarlas al papel cerámico como alternativa a la impregnación directa. Este trabajo se realizó en colaboración con el estudiante de maestría Luis Lugo como parte de su pasantía de investigación y su tesis de maestría, desarrollada en el Instituto de Ingeniería Química de la Universidad de Ulm.

El procedimiento descrito por Kruse et al. [16] se empleó para preparar el material de cobalto encapsulado. En primera instancia, nanopartículas de Co₃O₄ se sintetizaron mediante un

tratamiento solvotermal de una solución precursora, y luego se encapsularon en un cascarón mesoporoso de SiO_2 mediante el proceso Stöber, con TEOS (tetraetil ortosilicato) como fuente de silicio y CTAB (bromuro de cetiltrimetilamonio) como agente generador de poros. El procedimiento de síntesis se llevó a cabo como sigue. Para obtener la suspensión de nanopartículas de Co_3O_4 , 3.32 g of $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (Alfa Aesar®) y 6.64 g of PVP (polyvinylpyrrolidone) (Alfa Aesar®) se disolvieron en 375 ml de ethanol 96 % (AMRESCO®). La solución se colocó en autoclaves y en un horno calentado a 453 K durante 3 h. Los autoclaves se enfriaron luego con agua corriente. Posteriormente, se disolvieron 0.26 g de CTAB (AMRESCO®) en 24 ml de agua desionizada y 30 ml de etanol al 96 %. Esta solución se colocó en un balón junto con 10 g de la suspensión de Co obtenida y 2.5 ml de amoniaco acuoso (Carl Roth) y se agitó. Luego, se añadieron gota a gota 0.85 ml de TEOS (Merck) y se dejó reaccionar la mezcla durante 2 h. Después de la síntesis, la suspensión se centrifugó a 10000 min^{-1} por 5 min, y se enjuagó con agua desionizada 3 veces con pasos de centrifugación intermedios. Los sólidos recogidos se secaron durante la noche a 353 K y se calcinaron a 773 K durante 6 h. Este material fue denominado "Co@Si-A". Adicionalmente, se propuso preparar partículas core-shell con un cascarón más delgado, lo que sería beneficioso para incorporar una mayor proporción de material activo en las fibras. Para ello, las cantidades de CTAB y TEOS se redujeron proporcionalmente. En este caso, se redujeron a la mitad, de modo que se utilizaron 0.13 g de CTAB y 0.425 ml de TEOS por cada 10 g de Co suspensión. El resto del procedimiento fue idéntico. Cabe señalar que la centrifugación de estas muestras para recuperar los sólidos fue muy dificultosa, debido al pequeño tamaño de partícula. Este material fue etiquetado como "Co@Si-B".

El cálculo teórico del contenido de cobalto basado en el procedimiento de síntesis da como resultado 8.7 % en peso de Co y 15.6 % en peso de Co para Co@Si-A y Co@Si-B respectivamente. No está claro hasta qué punto el material utilizado en la síntesis se retiene en el producto final de core-shell. Los pesos obtenidos después de la calcinación muestran aproximadamente entre un 10 y un 15 % de diferencia con respecto a la retención total de cobalto y SiO_2 (para Co@Si-A y Co@Si-B respectivamente). La diferencia podría deberse a pérdidas durante la centrifugación y manipulación, o a una síntesis incompleta. Sería necesaria una caracterización cuantitativa para determinar el contenido exacto de cobalto de los materiales. Aquí, se considerará el contenido teórico.

Se tomaron imágenes TEM (microscopía electrónica de transmisión) para los dos materiales, con un microscopio Jeol 1400 operando a 120 kV. Las imágenes (ver ejemplo en la Figura 2.10) muestran que las nanopartículas de Co se encapsularon con éxito en pequeños grupos dentro de "shells" de sílice mesoporosa de tamaño bastante uniforme. No se observaron nanopartículas de cobalto fuera de los shells. También es visible que el material preparado con la mitad de sílice presenta un shell más delgado, y las partículas son de menor tamaño. Para ambos materiales, el tamaño de 75 partículas core-shell se midió a partir de las imágenes TEM utilizando el software ImageJ. La distribución del tamaño de partícula también se muestra en la Figura 2.10. Para Co@Si-A, el diámetro promedio obtenido fue de 154 nm, y para Co@Si-B, fue de 125 nm. Esto representa una reducción en el volumen del shell de aproximadamente un 50%, si se considera

que el diámetro medio del núcleo es de 50 nm. Se realizaron mediciones de adsorción de N_2 para ambos materiales. La superficie BET de Co@Si-A resultó ser $800.4 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$, y el tamaño de poro medio calculado con el modelo BJH (Barrett-Joyner-Halenda) fue de 2.1 nm. Para Co@Si-B, el área superficial BET fue de $728.9 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ y el tamaño de poro medio fue de 2.2 nm. El área superficial algo menor para el segundo material se debe a su menor porcentaje en peso de sílice. Ilsemann et al. [14] reportaron una superficie BET de $874 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ y un tamaño de poro de 2.7 nm para un material preparado con el mismo procedimiento, y un contenido de sílice 1.5 veces mayor que el material Co@Si-A, lo cual parece ser consistente con el resultados obtenidos aquí.

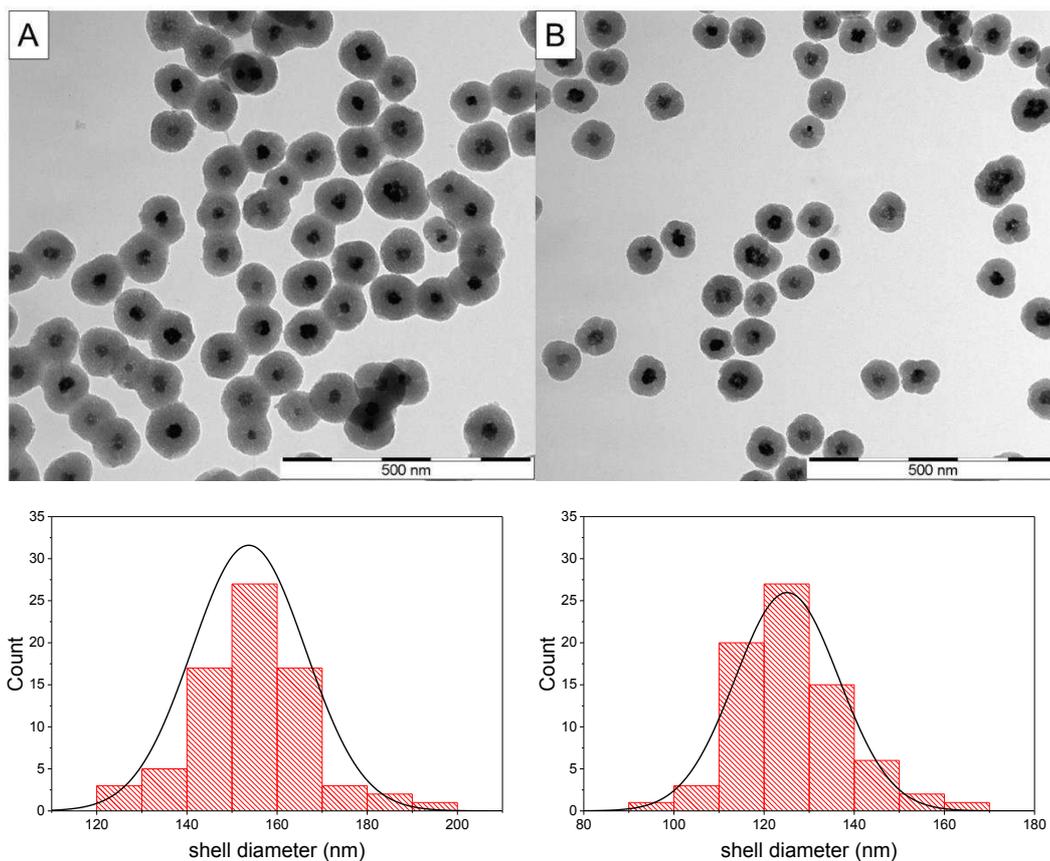


Figura 2.10: Imágenes TEM de cobalto encapsulado en sílice mesoporosa (core-shell) y distribuciones de tamaño de partícula correspondientes (75 mediciones cada una) con ajuste de distribución normal. A: Co@Si-A. Diámetro medio del shell = 154 nm; desviación estándar = 13 nm. B: Co@Si-B. Diámetro medio del shell = 125 nm; desviación estándar = 12 nm.

Cecchini et al. [8,17] propusieron en su trabajo la preparación de hojas de papel cerámico con zeolitas incorporadas, como catalizadores para la oxidación del CO. Observaron que la incorporación de las zeolitas a la suspensión durante el proceso de fabricación de papel daba como resultado una encapsulación parcial o cobertura de los cristales de zeolita por el ligante. Como resultado, los catalizadores así preparados fueron menos activos que aquellos en los cuales las zeolitas se incorporaron luego de calcinada la hoja de papel cerámico. Debido a esto, las partículas de core-shell aquí sintetizadas se incorporaron a la estructura fibrosa suspendiéndolas en un

solvente y luego impregnando la suspensión obtenida en muestras de papel cerámico, seguido de secado y calcinación de las muestras para permitir la adhesión a las fibras.

Para la impregnación de las partículas core-shell sobre el papel cerámico, se consideró la capacidad de absorción del papel cerámico como en la sección 2.2.1 (5 ml g^{-1}), y el procedimiento fue análogo al ya descrito. Se utilizó agua desionizada como solvente para la suspensión. También se ensayó el etanol, pero su baja tensión superficial causó que la suspensión se acumulara en la cara inferior de la muestra, por lo que las partículas se distribuyeron de manera desigual y no se fijaron adecuadamente en la estructura fibrosa. La cantidad deseada de material se suspendió mediante un tratamiento con ultrasonido de 30 min, seguido de agitación durante 1 h. El correspondiente volumen de suspensión a impregnar se tomó con una pipeta mientras la suspensión se mantenía agitada. Después de la impregnación, las muestras de papel cerámico se secaron a 403 K durante la noche y se calcinaron. La temperatura de calcinación fue 873 K para permitir una suave sinterización de la sílice mesoporosa, manteniendo la estructura porosa de las partículas. Silencieux et al. [18] depositaron una película de partículas de sílice mesoporosa sobre una lámina de silicio, y estudiaron la sinterización de las partículas a diferentes temperaturas. Demostraron que la calcinación a temperaturas superiores a 973 K provoca modificaciones en la estructura mesoporosa de las partículas de sílice, causando reducción del diámetro y del volumen de los poros.

La cantidad de material core-shell incorporada al papel cerámico se puede cuantificar mediante experimentos de adsorción de N_2 y cálculo del área de superficie específica con el modelo BET. La fracción en peso del material mesoporoso ($X_{\text{core-shell}}$) se estima empleando la ec. 2.5, como sugerido por Vu et al. [19] y aplicado por Cecchini et al. [8] para materiales zeolíticos depositados sobre materiales fibrosos cerámicos y celulósicos. La superficie BET de las fibras cerámicas se consideró en $20 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ (ver sección 2.1.4).

$$S_{\text{BET,muestra}} = S_{\text{BET,core-shell}} \cdot X_{\text{core-shell}} + S_{\text{BET,PCer}} \cdot (1 - X_{\text{core-shell}}) \quad \text{ec. 2.5}$$

Para comprobar la adhesión de las partículas de core-shell a las fibras, se trataron muestras de papel cerámico con 20 % en peso de materiales core-shell con ultrasonido durante 1 min, y la pérdida de material se estimó con la reducción en el área de superficie BET, asumiendo que solo el material core-shell se separa de la estructura del papel cerámico. Tabla 2.7 resume las muestras que se analizaron, su superficie y la pérdida de material estimada debido al tratamiento con ultrasonido. Dado que los análisis de adsorción de N_2 fueron destructivos para las muestras de papel cerámico (debido a la geometría de la celda en que se realiza el ensayo), las mediciones con y sin tratamiento con ultrasonido corresponden en realidad a diferentes muestras, que sin embargo se prepararon al mismo tiempo y con idéntico procedimiento. Se puede ver que la pérdida de material debido al tratamiento con ultrasonido fue solo alrededor del 10 % para ambas muestras, lo cual es bastante bajo, y sugiere que las partículas core-shell se encuentran adecuadamente adheridas a la estructura fibrosa. También se puede observar que el área de superficie BET para las muestras antes del tratamiento se estima adecuadamente empleando la ec. 2.5.

Tabla 2.7: Muestras de materiales core-shell soportados sobre papel cerámico que se utilizaron para pruebas de adhesión. Área superficial BET antes y después del tratamiento con ultrasonido.

Muestra	S_{BET} ($\text{m}^2 \text{g}^{-1}$)	S_{BET} post ultrasonido ($\text{m}^2 \text{g}^{-1}$)	% reducción de área sup.	% estimado pérdida material (ec. 2.5)
Papel cerámico con 20 % en peso Co@Si-A	175.64	163.77	6.7	7.9
Papel cerámico con 20 % en peso Co@Si-B	158.67	145.55	8.3	11.4

Se prepararon muestras de papel cerámico con materiales core-shell para los ensayos catalíticos, con el procedimiento ya descrito. Se da un resumen de las muestras preparadas en la Tabla 2.8. El contenido de cobalto de la muestra se calculó con el contenido de cobalto teórico del material core-shell, que se deriva de la suposición de retención completa de Co y SiO_2 durante la síntesis del core-shell, como ya se describió.

Tabla 2.8: Muestras de papel cerámico preparadas con materiales core-shell de cobalto.

Muestra	Denominación	Contenido de Co (% peso)
Papel cerámico con 2.7 % en peso Co@Si-A	2.7%Co@Si-A/PCer	0.23
Papel cerámico con 10 % en peso Co@Si-A	10%Co@Si-A/PCer	0.87
Papel cerámico con 20 % en peso Co@Si-A	20% Co@Si-A/PCer	1.75
Papel cerámico con 20 % en peso Co@Si-B	20%Co@Si-B/PCer	3.12

2.3. Ensayos catalíticos

Los experimentos catalíticos se realizaron en colaboración con el estudiante de maestría Luis Lugo en el Instituto de Ingeniería Química de la Universidad de Ulm. Los catalizadores preparados en este capítulo se probaron en metanación de CO_2 en un reactor de lecho fijo a escala de laboratorio. El equipamiento consta de tres secciones: una sección de mezcla de gas para preparar los gases de alimentación, el reactor de lecho fijo con un diámetro interno de 10 mm, calentado por un horno de calentamiento por resistencia, y una sección analítica aguas abajo. La Figura 2.11 muestra un diagrama de flujo de proceso con el equipo utilizado.

En la sección de aguas arriba, un controlador de flujo másico para cada gas (MFC, Bronckhorst EL-FLOW®) permite alimentar diferentes composiciones de gas al reactor. Luego, los reactivos pasan por el reactor, que es calentado por el horno, en dirección descendente. Aguas abajo, el gas de salida pasa a través de un condensador para eliminar el agua de la corriente de productos. La composición del gas producto seco se analiza mediante un cromatógrafo de gases (GC, ThermoScientific TRACE™ 1310) equipado con un detector de conductividad térmica (TCD). El GC permitió determinar las fracciones volumétricas de CO_2 , CO, CH_4 y Ar, y también detectar hidrocarburos superiores si estuvieran presentes. También se conectó en línea un espectrómetro de masas (MS, Pfeiffer Vacuum PrismaPlus®) que permitió monitorear los experimentos en

tiempo real, aunque no se utilizó para cuantificar las composiciones. El gas de alimentación también podría desviarse directamente a la sección analítica (sin pasar por el reactor) para medir su composición. El equipo se controla desde una interfaz de usuario, de modo que las condiciones de operación (flujos de gas, temperatura y presión) se pudieron modificar y monitorear fácilmente.

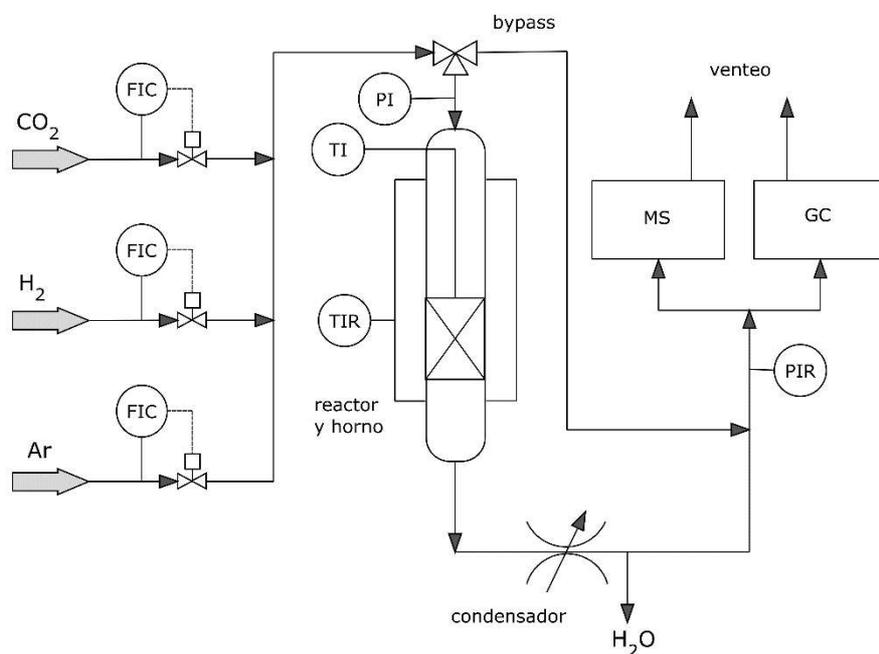


Figura 2.11: Diagrama de flujo de proceso con el reactor de lecho fijo empleado para los experimentos de reacción.

El diámetro del reactor de 10 mm se eligió para permitir una fácil instalación de los papeles cerámicos catalíticos cortados y preparados como discos de 10 mm, que encajan bien en el interior del tubo, y no se deslizan ni se mueven, debido al buen contacto con la pared. El reactor de acero inoxidable se construyó con un tubo de 10 mm de diámetro interno (150 mm de longitud) en la parte superior soldado a un tubo de 9 mm de diámetro interno en la parte inferior (70 mm de longitud). Esta reducción en el diámetro del tubo funcionó como un soporte que mantenía ubicados los discos de papel cerámico. La longitud de la sección calefaccionada del horno (120 mm) permitió que el gas de alimentación se calentara adecuadamente antes de llegar al lecho del catalizador (ver Figura 2.12). La medición de temperatura para los experimentos se realizó mediante una termocupla tipo K que se introdujo en el reactor a través de una conexión en la entrada. El punto de medición se ubicó en la parte superior del lecho de catalizador, antes de que el flujo de gas de reactivos ingrese al lecho de papel cerámico, por lo que corresponde a la temperatura de entrada. No fue posible medir la temperatura dentro del lecho catalítico, porque la introducción de una termocupla requería romper la estructura de los papeles cerámicos, lo cual era difícil de realizar en la práctica y podía conducir a caminos preferenciales y bypass. Las mediciones de temperatura se realizaron previamente con el reactor vacío en la posición del centro del lecho catalítico, y también en diferentes posiciones aguas arriba en la longitud del reactor.

Esto permitió calibrar la temperatura de consigna del horno, para asegurar la temperatura deseada en la entrada del reactor.

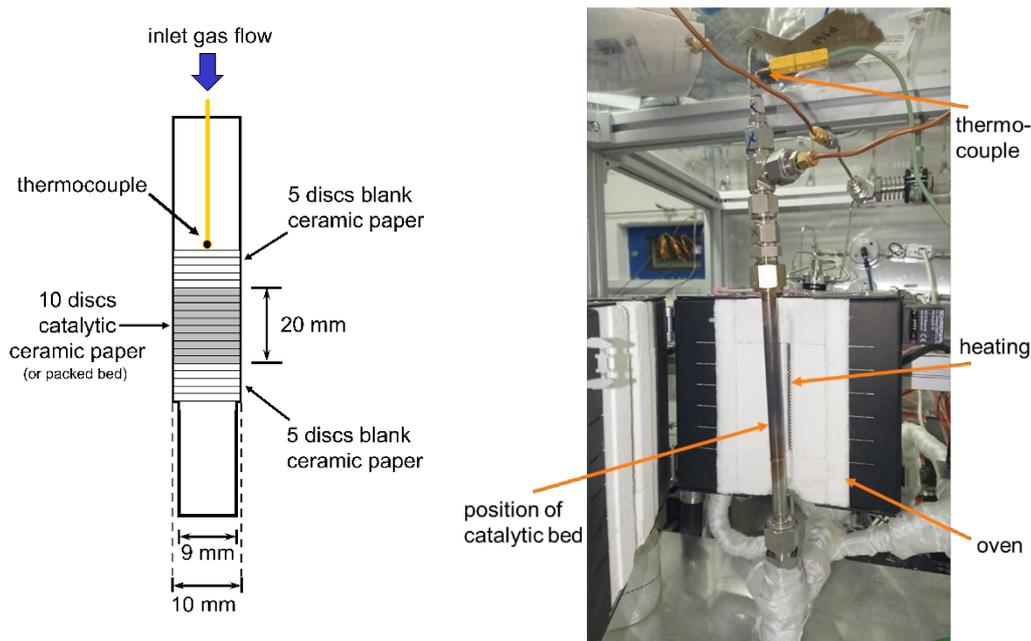


Figura 2.12: Esquemática del reactor y lecho catalítico. Fotografía del reactor en la instalación.

Para todos los experimentos realizados, el lecho de catalizador fue soportado por 5 discos de papel cerámico “blanco” (no activo) en la parte inferior (mantenidos en su lugar por la reducción en el tubo descrita anteriormente). A continuación se colocaron los papeles cerámicos catalíticos. En todos los casos se utilizaron 10 discos de papel cerámico catalítico, dando una longitud de lecho de 20 mm, como se ve en la Figura 2.12. Esta longitud del lecho también se mantuvo para los experimentos realizados con catalizadores en lechos empacados. Sobre el lecho del catalizador, se colocaron 5 discos de papel cerámico blanco para asegurar un flujo de entrada completamente desarrollado. Previo a los experimentos catalíticos, los catalizadores se redujeron in situ, siguiendo el mismo procedimiento para todos los casos. La reducción se realizó en un flujo de 50 ml min^{-1} (STP) H_2 a 300 kPa. La temperatura se elevó a 513 K desde la temperatura ambiente (a 2 K min^{-1}) y se mantuvo durante 1 h. Luego, la temperatura se elevó a 673 K (2 K min^{-1}) y se mantuvo durante 12 h. Si era necesario un período de espera antes del experimento de reacción, el flujo se cambiaba a 50 ml min^{-1} (STP) de $\text{H}_2/\text{Ar} = 1/9$, y el reactor se enfriaba y se mantenía a 323 K hasta comenzar el experimento de reacción.

Para realizar experimentos con un catalizador ya reducido, la alimentación de gas deseada se pasó a través de la sección analítica para determinar las composiciones de entrada. Se realizaron tres o cuatro inyecciones en el GC cada 20 minutos, y se promediaron las composiciones. Se utilizó una cierta cantidad de Ar como patrón interno para todos los experimentos. Las fracciones de H_2 se calcularon a partir de la diferencia de las fracciones de CO_2 y Ar. Posteriormente, el flujo se cambió al reactor, y el reactor se calentó para alcanzar la temperatura de entrada deseada. Por lo general, pasaban 20 minutos para garantizar que el reactor alcanzara el estado estacionario, lo cual se verificó monitoreando los cambios de señal en el MS. Se realizaron tres o cuatro mediciones

de GC cada 20 minutos para analizar la composición del gas del producto seco. La conversión de CO₂ (X_{CO_2}) y la selectividad hacia CH₄ (S_{CH_4}) se calcularon según la ec. 2.6 y la ec. 2.7, utilizando las fracciones de Ar como estándar. Luego, se promediaron los valores de conversión y selectividad para todas las mediciones de GC. Se varió la temperatura de alimentación y se repitió el procedimiento de medición.

$$X_{\text{CO}_2} = 1 - \frac{y_{\text{CO}_2,\text{out}} y_{\text{Ar},\text{in}}}{y_{\text{Ar},\text{out}} y_{\text{CO}_2,\text{in}}} \quad \text{ec. 2.6}$$

$$S_{\text{CH}_4} = \frac{y_{\text{CH}_4,\text{out}}}{y_{\text{Ar},\text{out}} \left(\frac{y_{\text{CO}_2,\text{in}}}{y_{\text{Ar},\text{in}}} - \frac{y_{\text{CO}_2,\text{out}}}{y_{\text{Ar},\text{out}}} \right)} \quad \text{ec. 2.7}$$

El papel cerámico blanco y el propio tubo del reactor se testearon en reacción con un flujo de composición molar CO₂/H₂/Ar 1/3.5/1, a 300 kPa y 553 – 723 K, para descartar sus posibles influencias en la conversión de dióxido de carbono. No se detectaron CH₄ ni CO en la salida del reactor para el rango de temperatura utilizado.

2.3.1. Catalizadores de Ni

Los catalizadores de papel cerámico con Ni preparados y mostrados en la Tabla 2.6 se ensayaron en reacción. La Tabla 2.9 muestra las composiciones de entrada para los experimentos realizados con catalizadores de Ni, así como el peso de la muestra y la cantidad total de Ni en el reactor. Como se explicó anteriormente, para las muestras de papeles cerámicos catalíticos, el lecho de catalizador constaba de 10 discos, y medía 20 mm de longitud. Todos los experimentos se realizaron con un caudal de 60 ml min⁻¹ (STP) a una presión de 300 kPa, y temperaturas de 553, 573, 593 y 623 K.

Tabla 2.9: Muestras utilizadas para cada experimento con catalizadores de Ni y composición de las corrientes de gas de entrada.

Experimento - Muestra	Masa muestra (mg)	Contenido nominal Ni en reactor (mg)	Contenido real Ni en reactor ^a (mg)	Composición de entrada, CO ₂ /H ₂ /Ar
1 - 2.6%Ni/PCer	380.1	9.6	9.9	1/3.1/1.02
2 - 5%Ni/PCer	385.5	18.3	17.8	1/3.38/1
3 - 10%Ni/PCer	426.1	38.7	36.5	1/3.39/1
4 - 5%Ni/A ₂ O ₃	200.4	10.02	-	1/3.45/1

^a Estimado por diferencia de peso de los discos de papel cerámico antes y después de la impregnación y calcinación.

A modo de comparación, también se ensayó un catalizador de pellets que constaba de 5 % en peso de Ni sobre Al₂O₃. Este catalizador de pellets se preparó mediante impregnación húmeda incipiente de esferas de Al₂O₃ (1 mm, PURALOX, Sasol Alemania) con una solución precursora de Ni(NO₃)₂ y calcinación en aire a 573 K [20]. El catalizador se designó como "5%Ni/Al₂O₃".

Un experimento de adsorción de N_2 en un dispositivo Micromeritics 3Flex permitió determinar valores para la superficie BET del material ($152 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$) y un tamaño de poro medio con el modelo BJH (10 nm). El volumen de poros, calculado a partir de un punto de adsorción con una presión relativa de 0,995, resultó ser de $0.36 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$. Para el experimento de reacción, se mezclaron 200.4 mg de catalizador 5%Ni/ Al_2O_3 con esferas inertes de Al_2O_3 del mismo tamaño, con el fin de lograr un lecho catalítico de 20 mm de longitud, lo cual resultó en una dilución de aproximadamente 1 parte de catalizador a 9 veces material inerte. El lecho empacado se colocó entre dos juegos de 5 discos de papel cerámico blanco, como para todos los experimentos de reacción.

La Figura 2.13 muestra los resultados de conversión de CO_2 y selectividad hacia CH_4 obtenidos con los diferentes catalizadores. La curva punteada en el gráfico representa las conversiones de equilibrio para las condiciones experimentales del experimento con el catalizador de 5%Ni/ Al_2O_3 (300 kPa, $CO_2/H_2/Ar = 1/3.45/1$). Las composiciones de salida, y los valores de conversión y selectividad se muestran en el Apéndice, sección 2.5.1. Para las mediciones correspondientes a los papeles cerámicos catalíticos, el incremento en la actividad del catalizador es aproximadamente proporcional al contenido de Ni. Duplicar el porcentaje de Ni produce el doble de conversión para valores inferiores al 20 %, donde el reactor podría considerarse diferencial. Esto sugiere características superficiales similares en términos de distribución de material activo, para las muestras de papel cerámico con diferente contenido de Ni. Los resultados experimentales de los catalizadores de Ni se estudian más a fondo en el Capítulo 4, donde se replican con simulaciones, empleando el modelo desarrollado.

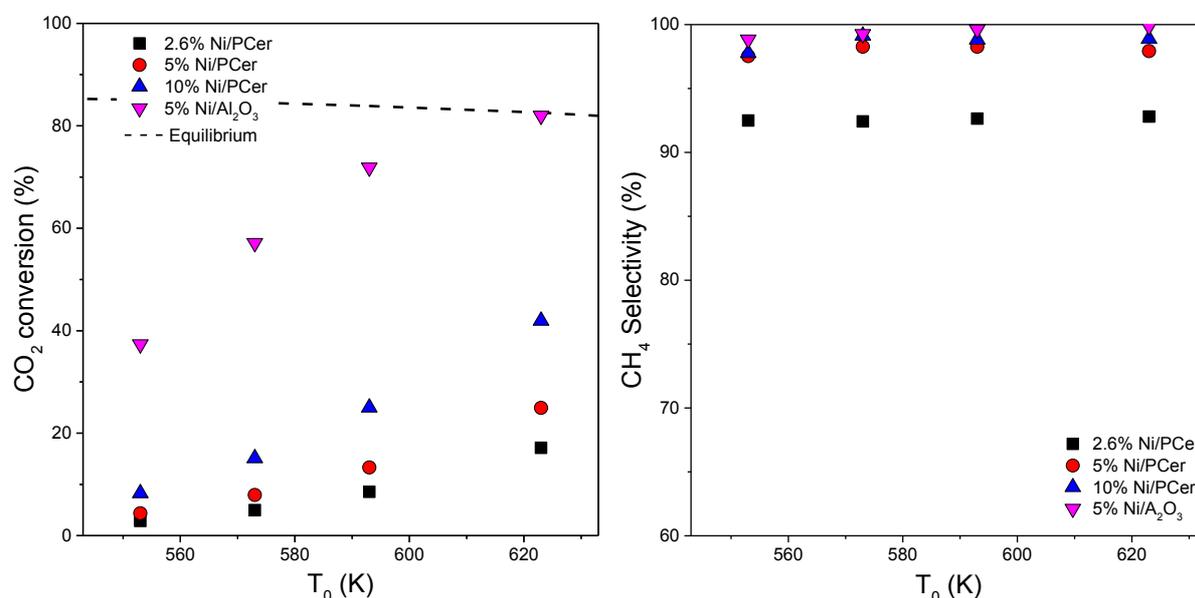


Figura 2.13: Conversión de CO_2 y selectividad hacia CH_4 para experimentos con catalizadores de Ni. La línea discontinua representa la conversión de equilibrio para el experimento con 5%Ni/ Al_2O_3 . La selectividad de equilibrio es cercana al 100 % para todas las condiciones experimentales utilizadas.

La selectividad hacia CH_4 lograda fue superior al 95% para los experimentos con 5%Ni/PCer y 10%Ni/PCer, y el efecto de la temperatura sobre la selectividad es bastante pequeño. Para el

catalizador 2.6%Ni/PCer la selectividad fue algo menor, del orden del 92 %. Esto podría deberse al menor grado de avance de la reacción. Las pequeñas cantidades de subproducto CO que se generan a través de la reacción inversa de water-gas shift podrían eventualmente convertirse al menos parcialmente en CH₄ a través de la metanación de CO, si se les diera suficiente tiempo de residencia. Esto se debe a que la selectividad de equilibrio hacia CH₄ permanece por encima del 99 % para las condiciones experimentales empleadas. La relación CO₂/H₂ más alta también podría reducir la selectividad, ya que las velocidades de ambas reacciones de metanación se verían menos favorecidas por las menores concentraciones de H₂, con respecto a la reacción de water-gas shift. Finalmente, efectos del tamaño de partícula metálica entre catalizadores de diferente carga de metal también podrían estar involucrados en el menor valor de selectividad. Se ha reportado que las diferentes vías de reacción para la hidrogenación de CO₂ dependen del tamaño de partícula del metal. Las pequeñas nanopartículas de metal presentes en los catalizadores con menor carga de metal parecen inducir una mayor tasa de formación de CO, lo que resulta en una menor selectividad hacia CH₄. [21–23]. Wu et al. [24] propusieron que en partículas muy pequeñas de Ni (que observaron en catalizadores de baja carga de Ni) la hidrogenación de CO₂ seguía principalmente una ruta consecutiva en la que el CO era el intermediario, lo que podría deberse a una baja cantidad de sitios de adsorción de H₂, y resultaba en una selectividad hacia CH₄ más baja. En los aglomerados de Ni más grandes, eran relevantes tanto la vía de reacción directa hacia metano como la vía consecutiva.

El catalizador de pellets muestra una actividad muy alta en comparación con los papeles cerámicos, ya que casi alcanza conversiones de equilibrio para las temperaturas más altas ensayadas. En particular, la actividad es mucho más alta que para el catalizador 5%Ni/PCer, que tiene la misma carga de Ni, y el catalizador 2.6%Ni/PCer, que representó una cantidad de Ni en el reactor similar durante los experimentos (10 mg). El catalizador de pellets parece ser un orden de magnitud más activo. Se puede calcular una velocidad de reacción para el consumo de CO₂ por masa de Ni para los experimentos realizados a 553 K (los resultados para el catalizador de pellets todavía se encuentran considerablemente lejos del equilibrio). Los valores obtenidos son 1.52 mmol min⁻¹ g⁻¹ para el 2.6%Ni PCer, 1.13 min⁻¹ g⁻¹ para el 5%Ni/PCer y 18.3 min⁻¹ g⁻¹ para el 5%Ni/Al₂O₃. Esto representa un factor de 16 entre los dos catalizadores con 5 % en peso de Ni. La elevada actividad del pellet podría deberse a una combinación de especies de Ni más activas y una mejor distribución de los sitios activos. Es probable que la superficie específica de los materiales sea un factor importante. El pellet presentó una superficie BET aproximadamente 7.5 veces mayor que el papel cerámico, lo que favorecería la distribución de los sitios activos durante la impregnación. Las fibras de papel cerámico ofrecen únicamente su superficie externa para la deposición de metal, y es probable que el Ni se deposite en agregados de mayor tamaño sobre la superficie. Son necesarios ensayos de caracterización adicionales para investigar en detalle la distribución de la fase activa en ambos tipos de catalizadores.

Los catalizadores de papel cerámico parecen estar en desventaja en comparación con el catalizador de pellets, porque su actividad es menor, lo que significa que se necesita una mayor cantidad de catalizador para lograr similares conversiones en las mismas condiciones de reacción. Sin embargo, en una escala técnica, el catalizador de pellets podría verse afectado por la generación y

transferencia de calor en mayor medida que los catalizadores de papel cerámico, porque la concentración de sitios activos por unidad de volumen es mayor y la eliminación de calor podría no ser suficientemente efectiva. En el caso del equipo experimental empleado, las limitaciones del transporte de calor podrían haber influido en las temperaturas en el lecho del catalizador. La actividad del catalizador de pellets podría no ser 16 veces mayor que la del papel cerámico. En parte, la diferencia en los valores de conversión podría deberse a un incremento en las velocidades de reacción debido a las mayores temperaturas, ya que la producción de calor es un orden de magnitud mayor. La posible influencia del calor de reacción en los experimentos con papeles cerámicos y catalizador de pellets se estudia en el Capítulo 4, mediante simulaciones con el modelo desarrollado.

2.3.2. Catalizadores de Co

Los papeles cerámicos catalíticos con Co de la Tabla 2.6 y la Tabla 2.8 fueron probados en reacción. Los pesos de las muestras y las cantidades totales de Co en el reactor, así como las composiciones de entrada se muestran en la Tabla 2.10. Nuevamente, el lecho de catalizador en cada caso constó de 10 discos de papel cerámico, con una longitud de 20 mm. Todos los experimentos se realizaron con un caudal de 150 ml min⁻¹ (STP), a una presión de 300 kPa y temperaturas de 553, 573, 593 y 623 K. También se ensayó un lecho empacado de material de core-shell diluido. Para ello una pastilla se prensó a 1.5 Tn con material Co@Si-A, se trituroó en un mortero y se tamizó para obtener partículas de 150 µm. El material de core-shell (10.5 mg) se diluyó en 2.9 g de perlas de vidrio de la misma granulometría (SiLi®), Sigmund Lindner), para una longitud del lecho de 20 mm. La muestra se etiquetó como "Packed bed Co@Si-A".

Tabla 2.10: Muestras utilizadas para cada experimento, y composición de corrientes de gas de entrada.

Experimento - Muestra	Masa muestra (mg)	Contenido nominal Co ⁰ en reactor (mg)	Contenido real Co ⁰ en reactor ^a (mg)	Composición gas entrada, CO ₂ /H ₂ /Ar
1 - 1.8%Co/PCer	388.5	6.8	6.3	1/2.81/4.7
2 - 3.4%Co/PCer	395.7	12.8	13.0	1/2.75/4.7
3 - 2.7%Co@Si-A/PCer	384.1	0.9	0.8	1/2.67/4.7
4 - 10%Co@Si-A/PCer	410.3	3.3	3.0	1/3.0/4.7
5 - 20% Co@Si-A	447.0	6.4	6.7	1/2.93/4.7
6 - 20%Co@Si-B/PCer	449.7	11.4	13.3	1/2.78/4.7
7 - Packed bed Co@Si-A	10.5	0.9	-	1/2.67/4.7

^a Estimado por diferencia de peso de los discos de papel cerámico antes y después de la impregnación y calcinación.

La Figura 2.14 muestra los resultados obtenidos para los catalizadores de cobalto en términos de conversión de CO₂ y selectividad hacia CH₄. Las composiciones de salida y los valores de conversión y selectividad obtenidos se muestran en el Apéndice, sección 2.5.2.

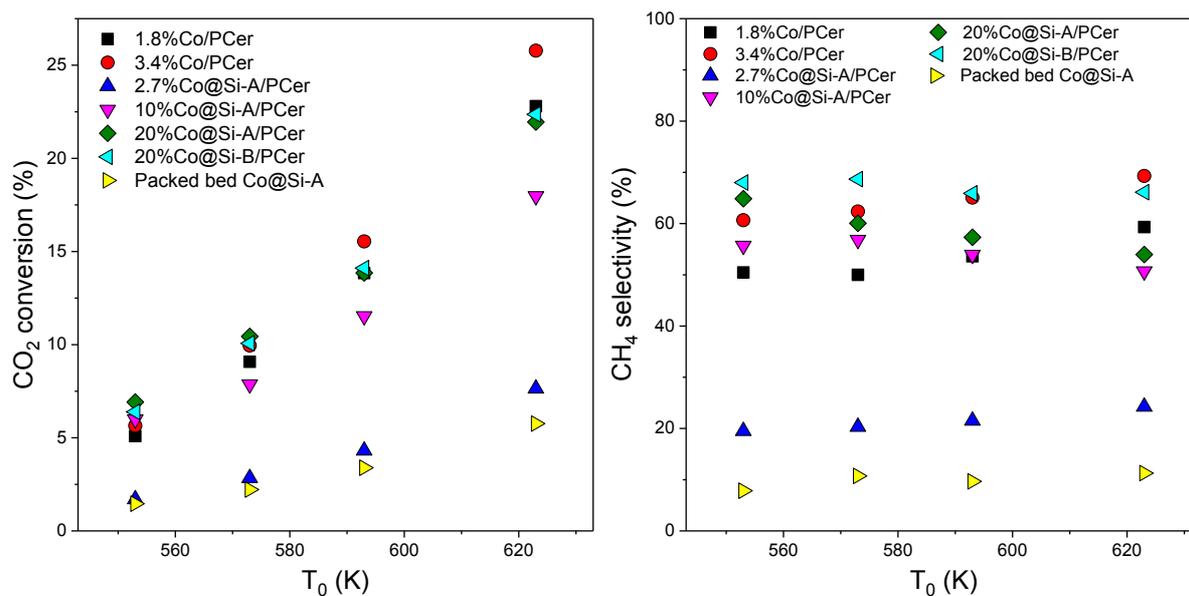


Figura 2.14: Conversión de CO_2 y selectividad hacia CH_4 para experimentos con catalizadores de Co.

Se puede hacer una comparación entre los experimentos 3 y 7, que se realizaron con el mismo contenido de Co en el reactor. El catalizador 2.7%Co@Si-A muestra una conversión algo más alta que el material core-shell preparado como un lecho empacado ("Packed bed"). Esto podría deberse a efectos del soporte de papel cerámico sobre el flujo dentro del reactor. El lecho empacado estaba constituido por partículas de polvo, con un tamaño de partícula de alrededor de $150 \mu\text{m}$, para las cuales la porosidad típica del lecho es de alrededor de 0.3 - 0.4. Con estas condiciones, se podrían generar vías de flujo preferenciales dentro del empaque, lo que provocaría una distribución irregular del flujo y, por lo tanto, shortcuts en el flujo del gas de reactivos. En contraste, el papel cerámico tiene una porosidad de 0.75, y las fibras colocadas al azar probablemente favorezcan el mezclamiento del flujo en dirección radial, en la sección transversal del reactor, de modo que minimizaría la aparición de caminos preferenciales. Otra posibilidad es que la presión aplicada sobre las partículas core-shell para formar partículas más grandes haya causado algún tipo de limitación por difusión o convección para que los reactivos accedan a los sitios catalíticos, ya que las partículas core-shell no solo tendrían una capa (el shell) que encapsula el metal activo, sino que también estarían rodeadas de más partículas en estrecho contacto. La selectividad hacia CH_4 también es mayor para el material con soporte de papel cerámico. Esto podría estar relacionado con el mayor grado de avance de la reacción, dada la vía de reacción consecutiva de generación de CO (a través de la reacción inversa de water-gas shift) y metanación de CO, que, para conversiones más bajas, da como resultado una mayor proporción de CO en la corriente de salida.

Los valores de conversión de CO_2 obtenidos para papel cerámico con diferentes cantidades de material Co@Si-A (experimentos 3, 4 y 5) aumentan con el porcentaje de core-shell, lo cual es esperado, ya que simultáneamente aumenta el contenido de Co. Sin embargo, la conversión no es proporcional al contenido de Co a valores de conversión bajos, como sería de esperar para un reactor diferencial. A medida que el contenido de Co se multiplica por ≈ 3.5 (experimentos 3 y

4), la conversión aumenta de 3.5 a 2.5 veces a lo largo del rango de temperatura, pero una duplicación adicional del contenido de Co (experimentos 4 y 5) solo causa que la conversión aumente alrededor de 25 % del valor original. Además, los valores de conversión que resultaron para el experimento 6 son muy similares a los del experimento 5, aunque el contenido de Co en el reactor fue un 80 % mayor. Los valores de conversión obtenidos para el experimento 1 (papel cerámico impregnado) podrían compararse con el experimento 5 (papel cerámico con core-shell), que se realizó con un contenido de Co muy similar en el reactor, y lo mismo podría hacerse para los experimentos 2 (impregnado) y 6 (core-shell). En ambos casos, los catalizadores impregnados producen conversiones muy similares a las obtenidas con los materiales core-shell. Así, la incorporación de cobalto en forma de core-shell en lugar de una simple impregnación no mejora a priori de forma notable la actividad de los papeles cerámicos catalíticos. Esto podría significar que el número de sitios activos no aumenta (es decir, la dispersión es similar), o que un incremento en el número de sitios activos en el material de core-shell podría estar de alguna manera enmascarado por una menor accesibilidad de los reactivos a esos sitios.

Parece haber un límite superior para la conversión lograda a medida que se incrementa el contenido de cobalto, lo que podría verse influenciado por varios factores. En primer lugar, dado que la relación molar de entrada CO_2/H_2 es menor que la relación estequiométrica (1/4) para todos los experimentos, las conversiones de equilibrio son menores que los valores para una alimentación estequiométrica. Cuando la relación es 1/2.8, las conversiones de equilibrio (considerando que no hay deposición de carbón) están alrededor del 55 – 60 %, mientras que las conversiones de equilibrio para una alimentación estequiométrica están alrededor del 94 – 97 % para el rango de temperatura empleado. Otro factor sería que la superficie disponible para depositar material activo sobre las fibras cerámicas podría estar de algún modo “saturada”, de modo que la incorporación de más material activo no incrementara el número de sitios activos accesibles, o que las partículas estuvieran bloqueando parcialmente el acceso a los sitios activos. Esto podría ser relevante para los catalizadores de core-shell, pero probablemente no sea el caso de los catalizadores impregnados, ya que los papeles cerámicos se impregnaron anteriormente con hasta un 10 % en peso de Ni (ver sección 2.2.1) y la actividad aún se incrementó de forma casi proporcional. Finalmente, la deposición de carbón sólido sobre los catalizadores debido a la reacción de Boudouard ($2\text{CO}(\text{g}) \rightleftharpoons \text{C}(\text{s}) + \text{CO}_2(\text{g})$) podría estar limitando las velocidades de reacción y provocando la desactivación del catalizador. Es muy probable que éste sea el caso, considerando que la relación de alimentación de CO_2 a H_2 utilizada para los experimentos es considerablemente menor que la estequiométrica, por lo que podría encontrarse una fase de carbono sólido en equilibrio. Para temperaturas entre 553 y 623 K y 300 kPa de presión, cualquier composición de entrada con una relación CO_2/H_2 superior a 1/3 estaría en equilibrio con una fase de carbón sólido, por lo que la deposición de carbón está favorecida termodinámicamente [25,26]. Esta es una causa conocida y frecuente de desactivación del catalizador, ya que los sitios activos son bloqueados por el depósito sólido. Ilsemann et al. [14] confirmaron que la deposición de carbón fue una causa de desactivación para los catalizadores core-shell de cobalto a temperaturas superiores a 573 K. El efecto se observó principalmente para la metanación de CO, pero también para la metanación de CO_2 , aunque a un ritmo mucho más lento, debido a las condiciones

estequiométricas en las que se llevaron a cabo los experimentos. Los autores propusieron que el bloqueo de los mesoporos en la sílice mesoporosa por el carbón podría agravar la desactivación.

Riani et al. [27] observaron desactivación debido a la sinterización y la deposición de carbón en un catalizador de nanopartículas de Co, durante experimentos de metanación de CO_2 . Realizaron experimentos con escalones de temperatura, en los que la tasa de desactivación para la metanación aumentaba con cada incremento de temperatura, lo que los autores atribuyeron a deposición de carbón. Sin embargo, no hubo una desactivación marcada para la reacción de water-gas shift y, como resultado, la selectividad hacia CH_4 disminuyó irreversiblemente. Un mecanismo similar podría explicar la tendencia observadas en la selectividad en los experimentos aquí realizados. La selectividad se vería positivamente influenciada por los incrementos en el grado de avance con el aumento de la temperatura (debido a la vía de la reacción consecutiva de reacción inversa de water-gas shift y metanación de CO), y negativamente influenciada por la deposición de carbón. Esta podría ser la razón por la que la selectividad aumenta ligeramente con la temperatura para los catalizadores impregnados (experimentos 1 y 2) y disminuye para el papel cerámico con catalizadores de core-shell con contenido de cobalto y conversiones similares (experimentos 4, 5 y 6). Los catalizadores impregnados también muestran un crecimiento en la conversión ligeramente más pronunciado con la temperatura, en comparación con los catalizadores de papel cerámico con core-shell.

La Figura 2.15 muestra los valores de las fracciones molares de CH_4 y CO medidos para los experimentos 1 y 5, que tenían el mismo contenido de Co en el reactor. Las mediciones de GC se tomaron a intervalos de 20 min. La conversión y la selectividad muestran tendencias decrecientes, que se vuelven más pronunciadas para temperaturas más altas. Si la posibilidad de sinterización se descarta, o se la considera un mecanismo de desactivación menor para los catalizadores core-shell [14], la deposición de carbono parece ser la causa más probable de la disminución de la conversión y la selectividad. Se puede apreciar que la fracción molar de CH_4 aumenta a medida que aumenta la temperatura, pero luego disminuye entre cada inyección de GC a la misma temperatura, lo cual se vuelve más pronunciado para las temperaturas más altas. La fracción molar de CO no disminuye, sino que aumenta ligeramente y luego se mantiene constante para cada temperatura ensayada. Esto sugiere que la desactivación por deposición de carbono afecta principalmente a las reacciones de metanación, y no a la vía de water-gas shift, lo que parece concordar con los resultados observados por Riani et al. [27].

Para el catalizador impregnado (experimento 1), la fracción molar de CH_4 también disminuye para cada temperatura, pero de manera menos prominente. A la temperatura más baja de 553 K, la fracción molar de CH_4 obtenida es dos veces mayor para el experimento 5 que para el experimento 1, lo que sugiere una actividad intrínseca más alta. A medida que se incrementó la temperatura, el incremento en la fracción molar de CH_4 fue más pronunciado para el experimento 1, hasta que finalmente alcanzó valores muy similares al experimento 5 (a 623 K), probablemente debido a la desactivación más fuerte observada para este último. Esto se vio reflejado en la Figura 2.14, donde la conversión promedio para cada temperatura mostró una mayor pendiente con la temperatura. A 623 K, la fracción molar de CH_4 para el experimento 5 disminuyó un 33 % en 60

min. El Experimento 1 se mantuvo funcionando durante la noche una vez que alcanzó los 623 K (ver Figura 2.16). La fracción molar de CH_4 disminuyó 33 % después de 260 min a esta temperatura, por lo que en este caso, la desactivación fue 4 veces más rápida para el catalizador de papel cerámico con partículas core-shell, que para el papel cerámico impregnado con cobalto. Esto podría estar relacionado con la formación de carbono, que bloquea no solo algunos sitios activos, sino también los mesoporos del core-shell, lo que dificultaría aún más el acceso de los reactivos a los sitios activos. La caída en la fracción molar de CO es menos del 5 % del máximo después de 15 horas. El hecho de que la fracción molar de CO que se muestra en la Figura 2.16 fue bastante estable es consistente con el argumento de que la deposición de carbón afecta principalmente a las reacciones de metanación. En ese caso, no parece haber una desactivación significativa debido a sinterización del metal a esta temperatura, aunque no es sabido si hubo sinterizado durante las etapas previas del experimento, a las temperaturas más bajas.

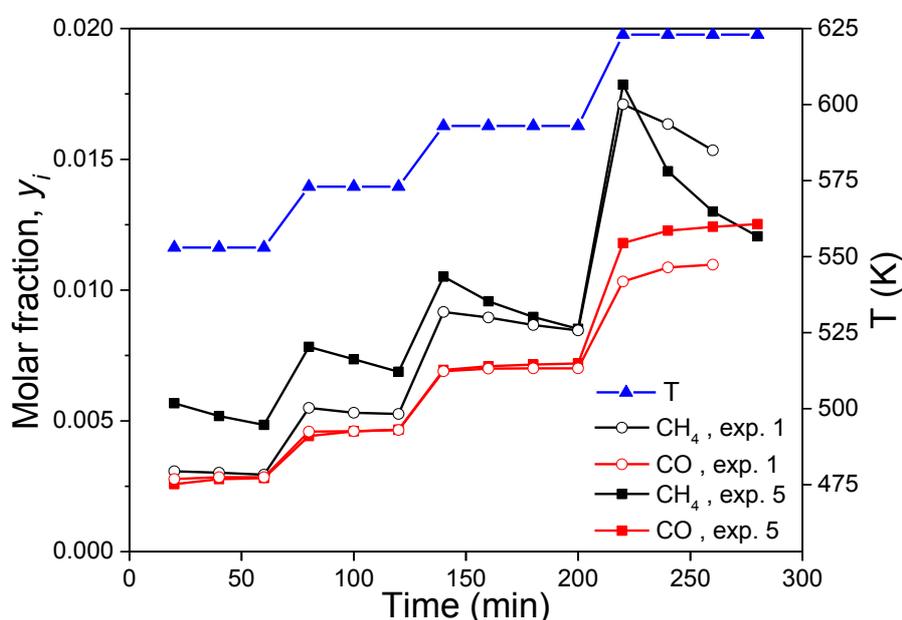


Figura 2.15: Fracciones molares de CH_4 y CO medidas durante los experimentos 1 y 5 (ver Tabla 2.10) con catalizadores de cobalto.

Para confirmar el comportamiento de los catalizadores durante los experimentos de reacción, es necesaria una caracterización extensa y detallada del material. Mediante mediciones de quimisorción se podrían determinar las densidades de sitios activos para papeles cerámicos con Co incorporado de diferentes formas. Ensayos de difracción de rayos X y de espectroscopía Raman de los catalizadores usados podrían revelar la presencia de carbón sólido en las superficies.

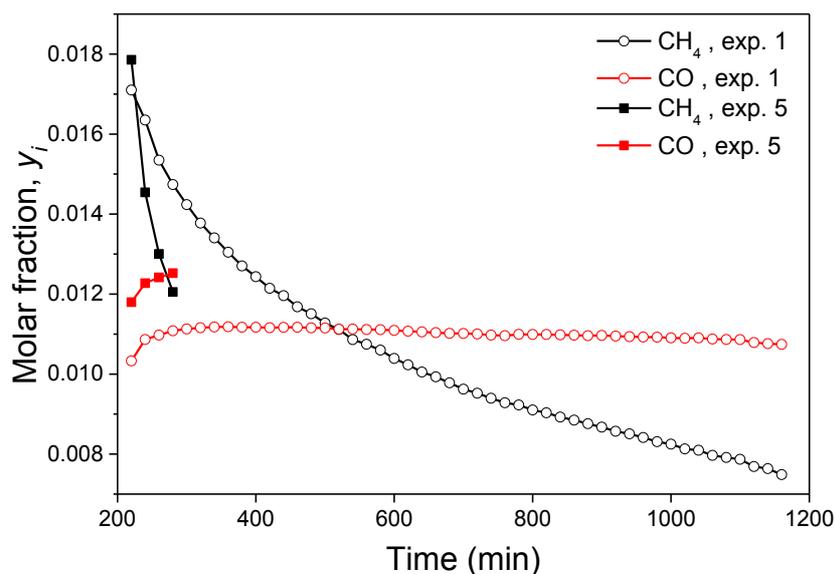


Figura 2.16: Fracciones molares de CH_4 y CO medidas en los experimentos 1 (extendido) y 5, a 623 K.

2.4. Observaciones finales

Se prepararon exitosamente papeles cerámicos utilizando una técnica estándar de fabricación de papel, con ligante Al_2O_3 . Se observó que el ligante se adhirió a la superficie de las fibras y el sistema de polielectrolitos dual empleado incrementó la cantidad de ligante retenido. El protocolo se modificó para mejorar la retención del ligante y las propiedades mecánicas de los papeles cerámicos. Las hojas resultantes fueron fáciles de manejar, resistentes y no se rompían ni perdían material cuando se cortaban con una herramienta perforadora. A pesar de la elevada retención de ligante, de alrededor del 10 %, la porosidad del material resultó bastante alta (75 %). Las hojas de papel cerámico se utilizaron para preparar catalizadores de Co y Ni por impregnación y por incorporación de materiales de cobalto tipo core-shell.

Se realizaron pruebas de reacción de CO_2 con los catalizadores preparados. Los catalizadores de papel cerámico de Ni mostraron una alta selectividad hacia metano. Su actividad parece ser aproximadamente proporcional al contenido de Ni en el papel cerámico, lo que sugiere que el metal se distribuyó de manera similar. La actividad de los catalizadores de papel cerámico resultó un orden de magnitud menor en comparación con un catalizador de pellets $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$ con el mismo contenido de Ni. Es probable que la diferencia esté relacionada con la superficie específica de los materiales y el grado de distribución o dispersión del metal activo. Los valores de conversión y selectividad obtenidos en los experimentos con catalizadores de Ni se simularán en el Capítulo 4, utilizando el modelo de reactor de lecho fijo propuesto.

Los catalizadores de Co también se probaron en reacción, con el fin de estudiar las diferencias entre los catalizadores de core-shell y los catalizadores impregnados. La actividad aumentó cuando se incrementó el porcentaje de core-shell (y por lo tanto el contenido de Co), pero hubo limitaciones al crecimiento en la actividad para los valores más altos de contenido de Co, tanto para catalizadores de core-shell como impregnados. La selectividad aumentó con el avance de la

reacción a niveles más bajos de conversión, pero disminuyó ligeramente para los catalizadores de core-shell que mostraron conversiones más altas. La causa de las limitaciones observadas para la conversión y la selectividad es probablemente la desactivación del catalizador, que se observó en las mediciones de las composiciones de los gases de salida del reactor a temperaturas fijas. La desactivación parece ser más rápida para los catalizadores de core-shell, lo que podría estar relacionado con el bloqueo de los poros por parte del carbón depositado. Son necesarios más experimentos de reacción y caracterización para confirmar los mecanismos de desactivación y la influencia del contenido de cobalto en la actividad de los papeles cerámicos catalíticos.

Si bien la impregnación de metales activos es el método más utilizado para preparar catalizadores de papel cerámico, y ha mostrado resultados interesantes (como los que se presentan aquí para los catalizadores de Ni), la incorporación de catalizadores de core-shell sobre papel cerámico como alternativa tiene varias desventajas. En particular, la desactivación parece más pronunciada que para el papel cerámico impregnado. Además, la cantidad de metal que se puede agregar es limitada por la adición simultánea de material inerte que conforma el cascarón, o "shell", lo que reduciría la fracción hueca en el papel cerámico. Son necesarios más estudios para explorar las ventajas que podrían presentar, como la reducción o supresión de los mecanismos de sinterización de metales, y mejoras en la selectividad dadas por el reportado "efecto de confinamiento" [14,28].

2.5. Apéndice: Composiciones, conversión y selectividad para los experimentos catalíticos realizados.

2.5.1. Catalizadores de Ni

T (K)	$\dot{n}_{i,in}/\dot{n}_{CO_2,in}$	$y_{CO_2,out}$	$y_{Ar,out}$	$y_{CH_4,out}$	$y_{CO,out}$	$y_{H_2,out}$	X_{CO_2} (%)	S_{CH_4} (%)
Experimento 1 - 2.6%Ni/PCer								
553	1/3.1/1.02	0.1913	0.2006	0.0057	0.0005	0.6019	2.87	92.49
573	1/3.1/1.02	0.1886	0.2012	0.0089	0.0007	0.6006	4.98	92.42
593	1/3.1/1.02	0.1839	0.2041	0.0158	0.0012	0.5950	8.55	92.64
623	1/3.1/1.02	0.1754	0.2137	0.0325	0.0024	0.5760	17.14	92.80
Experimento 2 - 5%Ni/PCer								
553	1/3.38/1	0.1800	0.1892	0.0080	0.0003	0.6225	4.36	97.53
573	1/3.38/1	0.1776	0.1939	0.0150	0.0005	0.6129	7.93	98.27
593	1/3.38/1	0.1738	0.2014	0.0262	0.0008	0.5978	13.30	98.28
623	1/3.38/1	0.1641	0.2196	0.0534	0.0016	0.5614	24.93	97.93
Experimento 3 - 10%Ni/PCer								
553	1/3.39/1	0.1776	0.1944	0.0156	0.0002	0.6121	8.27	97.78
573	1/3.39/1	0.1724	0.2039	0.0304	0.0003	0.5929	15.12	99.13
593	1/3.39/1	0.1642	0.2199	0.0541	0.0006	0.5612	24.99	98.82
623	1/3.39/1	0.1460	0.2526	0.1044	0.0013	0.4956	41.95	98.88
Experimento 4 - 5%Ni/Al ₂ O ₃								
553	1/3.45/1	0.1502	0.2403	0.0885	0.0011	0.5198	37.35	98.83
573	1/3.45/1	0.1241	0.2899	0.1640	0.0016	0.4204	57.11	99.26
593	1/3.45/1	0.0945	0.3365	0.2404	0.0015	0.3271	71.86	99.63
623	1/3.45/1	0.0693	0.3850	0.3145	0.0011	0.2300	81.97	99.87

2.5.2. Catalizadores de Co

T (K)	$\dot{n}_{i,in}/\dot{n}_{CO_2,in}$	$y_{CO_2,out}$	$y_{Ar,out}$	$y_{CH_4,out}$	$y_{CO,out}$	$y_{H_2,out}$	X_{CO_2} (%)	S_{CH_4} (%)
Experimento 1 - 1.8%Co/PCer								
553	1/2.81/4.7	0.1116	0.5573	0.0030	0.0028	0.3252	5.09	50.46
573	1/2.81/4.7	0.1073	0.5595	0.0054	0.0046	0.3232	9.08	50.00
593	1/2.81/4.7	0.1023	0.5629	0.0088	0.0070	0.3190	13.84	53.62
623	1/2.81/4.7	0.0928*	0.5699*	0.0163*	0.0107*	0.3102*	22.8*	59.32*
Experimento 2 - 3.4%Co/PCer								
553	1/2.75/4.7	0.1117	0.5620	0.0041	0.0026	0.3195	5.65	60.65
573	1/2.75/4.7	0.1073	0.5652	0.0074	0.0043	0.3159	9.95	62.36
593	1/2.75/4.7	0.1014	0.5696	0.0121	0.0063	0.3106	15.54	65.07
623	1/2.75/4.7	0.0907	0.5800	0.0218	0.0094	0.2979	25.78	69.3
Experimento 3 - 2.7%Co@Si-A/PCer								
553	1/2.67/4.7	0.1176	0.5630	0.0004	0.0013	0.3177	1.70	19.51
573	1/2.67/4.7	0.1163	0.5631	0.0007	0.0023	0.3176	2.84	20.32
593	1/2.67/4.7	0.1145	0.5633	0.0011	0.0037	0.3173	4.31	21.51
623	1/2.67/4.7	0.1107	0.5643	0.0022	0.0068	0.3160	7.64	24.25
Experimento 4 - 10%Co@Si-A/PCer								
553	1/3.0/4.7	0.1077	0.5397	0.0038	0.0021	0.3466	5.99	55.67
573	1/3.0/4.7	0.1057	54.08	0.0052	0.0032	0.3450	7.87	56.82
593	1/3.0/4.7	0.1021	54.34	0.0071	0.0054	0.3419	11.53	53.90
623	1/3.0/4.7	0.0961	55.16	0.0107	0.0097	0.3319	17.97	50.67
Experimento 5 - 20%Co@Si-A/PCer								
553	1/2.93/4.7	0.1085	0.5516	0.0052	0.0027	33.19	6.92	64.85
573	1/2.93/4.7	0.1050	0.5551	0.0073	0.0046	32.79	10.44	60.05
593	1/2.93/4.7	0.1018	55.93	0.0094	0.0071	32.23	13.85	57.32
623	1/2.93/4.7	0.0941	57.06	0.0144	0.0122	30.87	21.95	53.96
Experimento 6 - 20%Co@Si-B/PCer								
553	1/2.78/4.7	0.1114	0.5624	0.0052	0.0018	0.3192	6.39	68.00
573	1/2.78/4.7	0.1076	0.5651	0.0083	0.0031	0.3159	10.07	68.68
593	1/2.78/4.7	0.1033	0.5683	0.0112	0.0050	0.3121	14.11	65.89
623	1/2.78/4.7	0.0946	0.5755	0.0180	0.0085	0.3034	22.36	66.12
Experimento 7 - Packed bed Co@Si-A								
553	1/2.67/4.7	0.1178	0.5623	0.0001	0.0012	0.3185	1.46	7.85
573	1/2.67/4.7	0.1165	0.5625	0.0003	0.0025	0.3182	2.22	10.74
593	1/2.67/4.7	0.1156	0.5626	0.0004	0.0032	0.3183	3.39	9.67
623	1/2.67/4.7	0.1128	0.5631	0.0008	0.0057	0.3176	5.76	11.29

* Valores obtenidos para las 4 primeras mediciones a esta temperatura.

2.6. Referencias

- [1] E.D. Banús, M.A. Ulla, M. V. Galván, M.A. Zanuttini, V.G. Milt, E.E. Miró, Catalytic ceramic paper for the combustion of diesel soot, *Catal. Commun.* (2010). <https://doi.org/10.1016/j.catcom.2010.08.004>.
- [2] H. Ishihara, H. Koga, T. Kitaoka, H. Wariishi, A. Tomoda, R. Suzuki, Paper-structured catalyst for catalytic NO_x removal from combustion exhaust gas, *Chem. Eng. Sci.* 65 (2010) 208–213. <https://doi.org/10.1016/j.ces.2009.05.042>.
- [3] J.P. Bortolozzi, E.D. Banús, N.L. Courtalón, M.A. Ulla, V.G. Milt, E.E. Miró, Flexible NiZr-based structured catalysts for ethylene production through ODH of ethane: Catalytic performance enhancement, *Catal. Today.* 273 (2016) 252–258. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2016.03.005>.
- [4] S.A. Leonardi, M.A. Zanuttini, E.E. Miró, V.G. Milt, Catalytic paper made from ceramic fibres and natural ulexite. Application to diesel particulate removal, *Chem. Eng. J.* 317 (2017) 394–403. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2017.02.013>.
- [5] N.A. Sacco, E.D. Banús, J.P. Bortolozzi, V.G. Milt, E.E. Miro, Ultrasound-Assisted Deposition of Co–CeO₂ onto Ceramic Microfibers to Conform Catalytic Papers: Their Application in Engine Exhaust Treatment, *ACS Omega.* 3 (2018) 18334–18342. <https://doi.org/10.1021/acsomega.8b02949>.
- [6] F.E. Tuler, E.M. Gaigneaux, E.E. Miró, V.G. Milt, D.P. Debecker, Catalytic ceramic papers for diesel soot oxidation: A spray method for enhanced performance, *Catal. Commun.* 72 (2015) 116–120. <https://doi.org/10.1016/j.catcom.2015.09.013>.
- [7] J.P. Cecchini, R.M. Serra, M.A. Ulla, M.A. Zanuttini, V.G. Milt, Enhancing Mechanical Properties of Ceramic Papers Loaded with Zeolites using Borate Compounds as Binders, *Bioresour.* Vol 8, No 1. (2012). <https://doi.org/10.15376/biores.8.1.313-326>.
- [8] J.P. Cecchini, R.M. Serra, C.M. Barrientos, M.A. Ulla, M. V. Galván, V.G. Milt, Ceramic papers containing zeolite for toluene removal, *Microporous Mesoporous Mater.* (2011). <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2011.04.024>.
- [9] F.E. Tuler, E.D. Banús, M.A. Zanuttini, E.E. Miró, V.G. Milt, Ceramic papers as flexible structures for the development of novel diesel soot combustion catalysts, *Chem. Eng. J.* 246 (2014) 287–298. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2014.02.083>.
- [10] G. Busca, Catalytic materials based on silica and alumina: Structural features and generation of surface acidity, *Prog. Mater. Sci.* 104 (2019) 215–249. <https://doi.org/10.1016/j.pmatsci.2019.04.003>.
- [11] P. Mocchiutti, M.A. Zanuttini, A useful equation for estimating the surface charge of pulp fibers, *Tappi J.* 4 (2005) 18–22.
- [12] J.A. Schwarz, C.T. Driscoll, A.K. Bhanot, The zero point of charge of silica-alumina oxide suspensions, *J. Colloid Interface Sci.* 97 (1984) 55–61. [https://doi.org/10.1016/0021-9797\(84\)90274-1](https://doi.org/10.1016/0021-9797(84)90274-1).
- [13] A. Straß, R. Maier, R. Güttel, Continuous Synthesis of Nanostructured Co₃O₄@SiO₂ Core-Shell Particles in a Laminar-Flow Reactor, *Chemie-Ingenieur-Technik.* 89 (2017) 963–967. <https://doi.org/10.1002/cite.201600162>.
- [14] J. Ilsemann, A. Straß-Eifert, J. Friedland, L. Kiewidt, J. Thöming, M. Bäumer, R. Güttel, Cobalt@Silica Core-Shell Catalysts for Hydrogenation of CO/CO₂ Mixtures to Methane, *ChemCatChem.* 11 (2019) 4884–4893. <https://doi.org/10.1002/cctc.201900916>.

- [15] J. Kirchner, C. Zambrzycki, S. Kureti, R. Güttel, CO₂ Methanation on Fe Catalysts Using Different Structural Concepts, *Chemie-Ingenieur-Technik*. 92 (2020) 603–607. <https://doi.org/10.1002/cite.201900157>.
- [16] N. Kruse, A.G. Machoke, W. Schwieger, R. Güttel, Nanostructured encapsulated catalysts for combination of fischer-tropsch synthesis and hydroprocessing, *ChemCatChem*. 7 (2015) 1018–1022. <https://doi.org/10.1002/cctc.201403004>.
- [17] J.P. Cecchini, E.D. Banús, S.A. Leonardi, M.A. Zanuttini, M.A. Ulla, V.G. Milt, Flexible-structured systems made of ceramic fibers containing Pt-NaY zeolite used as CO oxidation catalysts, *J. Mater. Sci.* 50 (2015) 755–768. <https://doi.org/10.1007/s10853-014-8635-z>.
- [18] F. Silencieux, M. Bouchoucha, O. Mercier, S. Turgeon, P. Chevallier, F. Kleitz, M.A. Fortin, Mesoporous Silica Nanoparticles under Sintering Conditions: A Quantitative Study, *Langmuir*. 31 (2015) 13011–13021. <https://doi.org/10.1021/acs.langmuir.5b02961>.
- [19] D. Vu, M. Marquez, G. Larsen, A facile method to deposit zeolites Y and L onto cellulose fibers, *Microporous Mesoporous Mater.* 55 (2002) 93–101. [https://doi.org/10.1016/S1387-1811\(02\)00409-2](https://doi.org/10.1016/S1387-1811(02)00409-2).
- [20] D. Meyer, J. Schumacher, J. Friedland, R. Güttel, Hydrogenation of CO/CO₂ Mixtures on Nickel Catalysts: Kinetics and Flexibility for Nickel Catalysts, *Ind. Eng. Chem. Res.* (2020). <https://doi.org/10.1021/acs.iecr.0c02072>.
- [21] J.K. Kesavan, I. Luisetto, S. Tuti, C. Meneghini, G. Iucci, C. Battocchio, S. Mobilio, S. Casciardi, R. Sisto, Nickel supported on YSZ: The effect of Ni particle size on the catalytic activity for CO₂ methanation, *J. CO₂ Util.* 23 (2018) 200–211. <https://doi.org/10.1016/j.jcou.2017.11.015>.
- [22] G. Du, S. Lim, Y. Yang, C. Wang, L. Pfefferle, G.L. Haller, Methanation of carbon dioxide on Ni-incorporated MCM-41 catalysts: The influence of catalyst pretreatment and study of steady-state reaction, *J. Catal.* 249 (2007) 370–379. <https://doi.org/10.1016/j.jcat.2007.03.029>.
- [23] J.H. Kwak, L. Kovarik, J. Szanyi, CO₂ Reduction on Supported Ru/Al₂O₃ Catalysts: Cluster Size Dependence of Product Selectivity, *ACS Catal.* 3 (2013) 2449–2455. <https://doi.org/10.1021/cs400381f>.
- [24] H.C. Wu, Y.C. Chang, J.H. Wu, J.H. Lin, I.K. Lin, C.S. Chen, Methanation of CO₂ and reverse water gas shift reactions on Ni/SiO₂ catalysts: the influence of particle size on selectivity and reaction pathway, *Catal. Sci. Technol.* 5 (2015) 4154–4163. <https://doi.org/10.1039/C5CY00667H>.
- [25] F. Massa, A. Coppola, F. Scala, A thermodynamic study of sorption-enhanced CO₂ methanation at low pressure, *J. CO₂ Util.* 35 (2020) 176–184. <https://doi.org/10.1016/j.jcou.2019.09.014>.
- [26] J. Gao, Y. Wang, Y. Ping, D. Hu, G. Xu, F. Gu, F. Su, A thermodynamic analysis of methanation reactions of carbon oxides for the production of synthetic natural gas, *RSC Adv.* 2 (2012) 2358–2368. <https://doi.org/10.1039/c2ra00632d>.
- [27] P. Riani, G. Garbarino, T. Cavattoni, F. Canepa, G. Busca, Unsupported cobalt nanoparticles as catalysts: Effect of preparation method on catalytic activity in CO₂ methanation and ethanol steam reforming, *Int. J. Hydrogen Energy*. 44 (2019) 27319–27328. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2019.08.228>.
- [28] T. Le, A. Striolo, C.H. Turner, D.R. Cole, Confinement Effects on Carbon Dioxide

Methanation: A Novel Mechanism for Abiotic Methane Formation, *Sci. Rep.* 7 (2017) 1–12. <https://doi.org/10.1038/s41598-017-09445-1>.

3. Modelo de reactor y simulación

3.1. Descripción del modelo

Se construyó un modelo de reactor con el objetivo de replicar resultados experimentales catalíticos, estudiar la variación de parámetros de los materiales fibrosos, y adaptarlo a diferentes estructuras para su estudio y comparación. El último punto podría llevarse a cabo simplemente cambiando los parámetros y correlaciones para adaptarse a diferentes materiales, como pellets y fibras, y podría potencialmente adaptarse a otras estructuras (monolitos, placas planas, etc.) siempre que los datos y las correlaciones para describirlos estén disponibles en la literatura.

El reactor descrito es un lecho fijo tubular refrigerado en estado estacionario, lo que significa que no se tiene en cuenta ninguna evolución en el tiempo. Las fases presentes son un catalizador sólido y poroso, y una fase gas que fluye a través de los espacios vacíos entre los elementos sólidos que conforman el lecho de catalizador. El modelo de reactor implementado adopta un enfoque heterogéneo 1D-1D para describir el transporte de calor y masa y las reacciones químicas en el lecho del catalizador, de modo que se consideran gradientes en la dirección axial del reactor y el interior de la fase del catalizador sólido. Las variaciones de concentración y temperatura en la dirección radial del reactor se desprecian. Las coordenadas resultantes son una coordenada axial z y una coordenada "en el sólido" y .

El modelo tiene en cuenta el transporte de calor y masa a lo largo del reactor, así como en la película de difusión alrededor del catalizador, donde se encuentran concentradas todas las resistencias a la transferencia de calor y masa entre el gas y el sólido. Dentro de la fase de catalizador, se tienen en cuenta la difusión de especies y las reacciones químicas. Las ecuaciones que modelan la fase del catalizador sólido se resuelven para cada punto de la discretización del eje del reactor. Las ecuaciones de la fase sólida y las ecuaciones de la fase gas están acopladas en la frontera entre ambas fases, a través de las condiciones en la superficie externa del sólido. Las asunciones hechas para desarrollar el modelo se enumeran en la Tabla 3.1.

Tabla 3.1: Asunciones hechas para el desarrollo del modelo.

Reactor tubular
Estado estacionario
No hay gradientes radiales de temperatura y concentración en el reactor
No hay gradientes de temperatura dentro de la fase sólida
No hay dispersión axial
Hay un film difusivo alrededor del catalizador (teoría del film)
Operación politrópica (ni adiabática ni isotérmica)
Temperatura de enfriamiento constante
Propiedades físicas constantes
Los gases se rigen por la ley del gas ideal

Se asume que el lecho del catalizador está compuesto de elementos de tamaño uniforme (fibras o pellets), con una porosidad aparente constante en todo el lecho del reactor. Dado que la conductividad térmica del sólido suele ser mucho más alta que la conductividad en la fase gas, la resistencia a la transferencia de calor es generalmente más prominente en el límite entre ambas fases que dentro de la fase sólida [1]. Esto es especialmente relevante cuando las dimensiones de la fase sólida son pequeñas, como en el caso de los catalizadores fibrosos. Teniendo esto en cuenta, se asume que el material sólido es isotérmico, de modo que no se producen gradientes de temperatura en el interior de la fase sólida en ninguna posición axial dada. Esta asunción es evaluada en el Apéndice, sección 3.7.4, y también es comentada en la validación del modelo, en la sección 3.6. Las propiedades físicas se consideran constantes en el modelo. El enfoque para el cálculo de las propiedades físicas de la fase gas está dado en el Apéndice, sección 3.7.1.

3.2. Ecuaciones del modelo: balances

Para establecer las ecuaciones que definen el modelo se utiliza una representación esquemática del reactor, como se ve en la Figura 3.1. La corriente de gas fluye a lo largo del reactor (eje z), mientras que la transferencia de masa externa ocurre en el límite entre el gas y el sólido, y los diferentes componentes de la corriente de gas difunden dentro de los poros del catalizador y reaccionan. El calor se genera dentro del catalizador a medida que avanzan las reacciones y se transporta hacia el gas, y desde el gas hacia la pared del reactor, que se mantiene a una temperatura constante T_w . Por lo tanto, el contacto gas-sólido es despreciado, pero se considera a través de las correlaciones para la transferencia de calor radial efectiva, descrita en la sección 3.3.4.

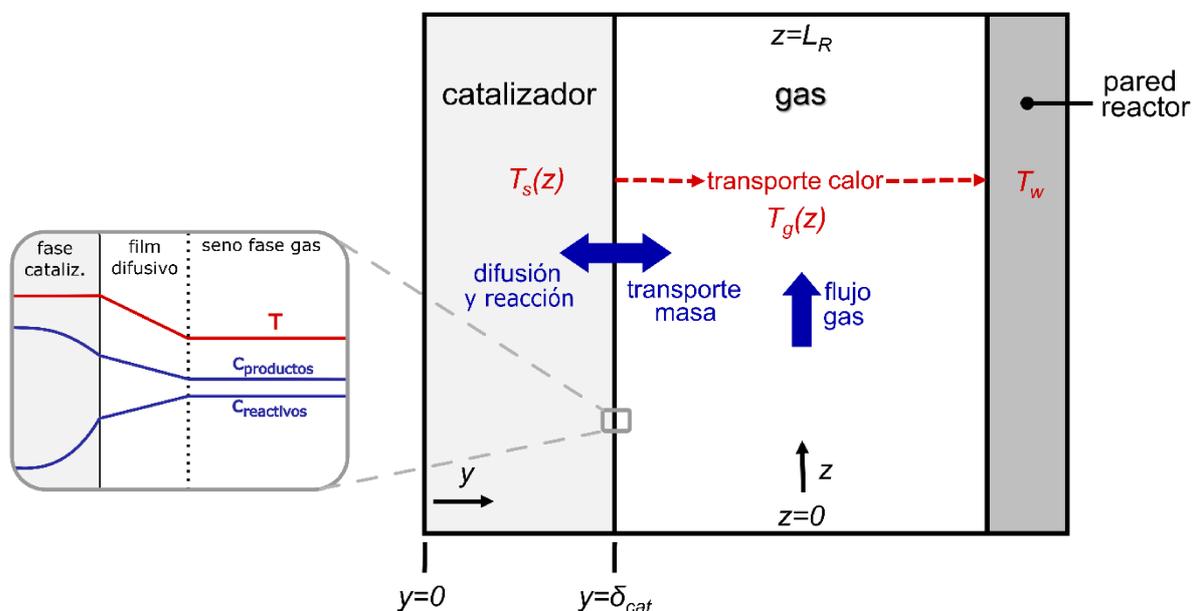


Figura 3.1: Representación esquemática del reactor para el desarrollo del modelo. Perfiles de temperatura y concentración en la interfase catalizador-gas (izquierda).

3.2.1. Fase gas

Al tomar un volumen de control dentro de la fase gaseosa que tiene gradientes solo en la dirección axial, se pueden derivar los balances de calor, masa y momento que la describen. Para el balance de masa de la especie i , no se produce ninguna reacción química en la fase gaseosa, y no hay acumulación debido a la operación en estado estacionario, por lo que sólo los términos de transporte conforman el balance de masa, como se ve en la ec. 3.1. El transporte en la fase gaseosa se compone de convección (primer término) y transferencia de masa gas-sólido en la película de difusión alrededor del catalizador (segundo término). El coeficiente de transferencia de masa $k_{gs,i}$ puede obtenerse de correlaciones específicas de la estructura del catalizador (sección 3.3.2), mientras que la superficie específica para la transferencia de masa a_{gs} se considera como la superficie externa del catalizador, que está sometida al contacto gas-sólido.

$$0 = -\frac{d}{dz} [u_g(z)c_{g,i}(z)] - k_{gs,i}a_{gs}[c_{g,i}(z) - c_{s,i}(z, \delta_{cat})] \quad ec. 3.1$$

La condición de borde para esta ecuación diferencial ordinaria es la composición fija en la entrada del reactor:

$$c_{g,i}(z = 0) = c_{g,i,in} \quad ec. 3.2$$

Similar al balance de masa, el balance de calor solo presenta términos de transporte. El primer término de la ec. 3.3 corresponde al transporte de calor por convección a lo largo de la longitud del reactor. El segundo término corresponde a la extracción de calor del reactor hacia la pared enfriada, (mantenida a temperatura constante T_w) y se caracteriza por un coeficiente de transferencia de calor efectivo, que se discutirá en la sección 3.3.4. Finalmente, el tercer término corresponde a la transferencia de calor de la fase del catalizador a una temperatura T_s a la fase gaseosa a una temperatura T_g , que también se describe a través de un coeficiente de transferencia de calor h_{gs} (sección 3.3.3). Nuevamente, la superficie específica para la transferencia de calor a_{gs} se considera como la superficie externa del catalizador.

$$0 = -c_{p,g} \rho_g(z) u_g(z) \frac{d}{dz} T_g(z) - \frac{4}{d_{tube}} h_{eff} [T_g(z) - T_w] + h_{gs} a_{gs} (T_s(z) - T_g(z)) \quad ec. 3.3$$

La condición de borde consiste en la temperatura fija del gas en la entrada. T_0 .

$$T_g(z = 0) = T_0 \quad ec. 3.4$$

Para el balance de cantidad de movimiento, solo se tuvo en cuenta la caída de presión debida a pérdidas por fricción. La caída de presión por unidad de longitud de tubo se describe normalmente mediante correlaciones (sección 3.3.1).

$$p(z) = p(0) - \frac{\Delta p}{L} z \quad \text{ec. 3.5}$$

Se asume el comportamiento de flujo pistón para el flujo de gas, de modo que la velocidad es constante en el radio del reactor. Para un área de sección transversal constante del reactor tubular, el flujo de masa permanece constante, debido a la conservación de masa. El flujo de masa G es igual a la velocidad superficial multiplicada por la densidad del gas.

$$G = \rho_g u_g = \text{constant} \quad \text{ec. 3.6}$$

El cambio de velocidad es entonces inversamente proporcional al cambio de densidad, lo cual también se deriva de la ecuación de continuidad. Por esta razón, el producto de $\rho_g u_g$ se mantiene fuera de la derivada en la ec. 3.3.

$$u_g(z) = u_g(0) \frac{\rho_g(0)}{\rho_g(z)} \quad \text{ec. 3.7}$$

La ecuación de estado para gases ideales describe el cambio en la densidad del gas de la siguiente manera, siendo M_g el peso molecular promedio del gas:

$$\rho_g = \frac{p M_g}{RT} \quad \text{ec. 3.8}$$

El peso molecular promedio del gas cambia a medida que avanza la reacción para reacciones que presentan un cambio en el número de moles, como la metanación de CO_2 . La velocidad también se puede expresar en términos del flujo molar \dot{n} . La expresión de la ec. 3.9 se implementó en el modelo, del modo que se muestra en el Apéndice, sección 3.7.3.

$$u_g(z) = u_g(0) \frac{p(0) T_g(z) \dot{n}(z)}{p(z) T_g(0) \dot{n}(0)} \quad \text{ec. 3.9}$$

3.2.2. Fase del catalizador

Se toma un volumen de control dentro del catalizador, que tiene gradientes en la coordenada y . El valor de las variables también cambia a lo largo de la coordenada z , porque está acoplado a la

fase gaseosa, aunque no hay transporte en esa dirección (el modelo es 1D-1D). En la ec. 3.10 se muestra el balance de masa en el catalizador sólido. El primer término corresponde al transporte de masa por difusión dentro del medio poroso, en la dirección de la coordenada y . El coeficiente g tiene en cuenta la geometría de la fase de catalizador sólido ($g = 0$ para una placa o recubrimiento plano, $g = 1$ para un pellet cilíndrico o fibra, $g = 2$ para un pellet esférico). El segundo término de la ecuación corresponde a la reacción química que ocurre dentro del catalizador sólido.

$$0 = D_{\text{eff},i} \left[\frac{\partial^2 c_{s,i}(z,y)}{\partial y^2} + \frac{g}{y} \frac{\partial c_{s,i}(z,y)}{\partial y} \right] + \rho_{\text{cat}} \sum_j \nu_{i,j} r_j(z,y) \quad \text{ec. 3.10}$$

Se necesitan dos condiciones de borde para esta ecuación diferencial de segundo orden. La primera es la condición de simetría en el centro ($y = 0$), o flujo cero en el borde interno de la fase del catalizador (ec. 3.11). La segunda condición es el acoplamiento a las concentraciones de la fase gas a través de la transferencia de masa en la película o film ($y = \delta_{\text{cat}}$) (ec. 3.12). Esta última condición fija que el transporte de la especie i entre las fases gaseosa y sólida es igual a la aparición y desaparición de i debido a la reacción química dentro del volumen del catalizador.

$$\frac{\partial c_{s,i}(z,0)}{\partial y} = 0 \quad \text{ec. 3.11}$$

$$0 = k_{\text{gs},i} a_{\text{gs}} [c_{\text{g},i}(z) - c_{s,i}(z, \delta_{\text{cat}})] + x_{\text{cat}} \rho_{\text{cat}} \sum_j \nu_{i,j} r_j(z, \delta_{\text{cat}}) \eta_j(z) \quad \text{ec. 3.12}$$

Como se indicó anteriormente, el modelo considera que la temperatura del sólido T_s no cambia en la dirección de la coordenada y , considerando que el calor generado por las reacciones químicas se distribuye uniformemente por todo el sólido. Sin embargo, la temperatura del sólido cambia a lo largo de la dirección de la coordenada z , y se acopla a la temperatura del gas T_g a través de la transferencia de calor de la película, de acuerdo con ec. 3.13.

$$0 = h_{\text{gs}} a_{\text{gs}} [T_s(z) - T_g(z)] + x_{\text{cat}} \rho_{\text{cat}} \sum_j r_j(z, \delta_{\text{cat}}) \eta_j(z) \Delta H_{r,j}(T_s(z)) \quad \text{ec. 3.13}$$

El factor de efectividad para la reacción j (η_j) describe la interacción entre la reacción y la difusión dentro del catalizador y varía a lo largo del lecho del reactor en la dirección de la coordenada z . Permite calcular el consumo y generación de especies en términos de una tasa de reacción promedio, y acoplarlo al transporte hacia y desde la fase gaseosa, como se muestra en la ec. 3.12 y la ec. 3.13. El factor de efectividad se calcula según la ec. 3.14, donde, al igual que antes, g tiene en cuenta la geometría de la fase de catalizador sólido ($g = 0$ para una placa o recubrimiento

plano, $g = 1$ para un pellet cilíndrico o fibra, $g = 2$ para un pellet esférico). El factor de efectividad puede describirse como la relación entre la velocidad de reacción dentro del catalizador y la velocidad de reacción en las condiciones de la superficie externa del catalizador ($y = \delta_{\text{cat}}$).

$$\eta_j(z) = \frac{g + 1}{\delta_{\text{cat}}^{g+1}} \frac{\int_{y=0}^{\delta_{\text{cat}}} r_j(z, y) y^g dy}{r_j(z, \delta_{\text{cat}})} \quad \text{ec. 3.14}$$

El coeficiente de difusión efectivo para el transporte de masa dentro del catalizador sólido ($D_{\text{eff},i}$) como aparece en la ec. 3.10 se calcula mediante un enfoque combinado de contribuciones moleculares y de Knudsen (ec. 3.15), donde la difusividad Knudsen ($D_{K,i}$) es dada por la teoría cinética de los gases (ec. 3.16), en función del diámetro de poro, la temperatura y la masa molar del componente i . El método para calcular el coeficiente de difusión molecular $D_{m,i}$ se muestra en el Apéndice, sección 3.7.1. Las cantidades ε_{cat} y τ_{cat} son la porosidad y tortuosidad del catalizador respectivamente.

$$D_{\text{eff},i} = \left(D_{m,i}^{-1} + D_{K,i}^{-1} \right)^{-1} \frac{\varepsilon_{\text{cat}}}{\tau_{\text{cat}}} \quad \text{ec. 3.15}$$

$$D_{K,i} = \frac{d_{\text{pore}}}{3} \sqrt{\frac{8RT}{\pi M_i}} \quad \text{ec. 3.16}$$

3.3. Correlaciones empleadas en el modelo

Estas correlaciones permiten el cálculo del transporte de masa y calor y la caída de presión en el modelo de reactor, y pueden cambiarse por otras específicas para adaptarse a las diferentes geometrías que puede tener un catalizador.

3.3.1. Caída de presión

Para lechos empacados de sólidos, la ecuación de Ergun [2] (ec. 3.17) se ha utilizado durante mucho tiempo debido a su simplicidad y predicción razonable de la caída de presión por unidad de longitud de tubo $\Delta p/L$. La longitud característica es el diámetro esférico de las partículas. Esta correlación se empleó en esta tesis para el cálculo de la caída de presión en un lecho de pellets esféricos.

$$\frac{\Delta p}{L} = 150 \frac{(1 - \varepsilon_B)^2 \mu_g u_g}{\varepsilon_B^3 d^2} + 1.75 \frac{(1 - \varepsilon_B) \rho_g u_g^2}{\varepsilon_B^3 d} \quad \text{ec. 3.17}$$

Para lechos empacados de materiales fibrosos se han propuesto diferentes correlaciones, aunque muchas de ellas se desarrollan para materiales de fibras ordenadas, como telas metálicas tejidas [3,4], que tienen patrones de flujo muy diferentes a las fibras colocadas aleatoriamente que se

pueden encontrar en un papel cerámico, un filtro de fibras u otros tipos de materiales fibrosos. Reichelt y Jahn [5] encontraron que la ecuación de Ergun predice con precisión la caída de presión a través de un lecho empacado de fibras dispuestas al azar, cuando se usa el diámetro de Sauter para una fibra muy larga como diámetro característico. El diámetro de Sauter d_s es el diámetro de una esfera que tiene la misma relación de superficie a volumen que una estructura dada, que para las fibras viene dada por la ec. 3.18.

$$d_s = \frac{6}{S_{v, \text{fiber}}} = 1.5 d_f \quad \text{ec. 3.18}$$

Los autores mostraron que ec. 3.17 es aplicable para una amplia gama de materiales fibrosos (filtros de fibra, mallas de alambre, etc.) con diferentes porosidades ($\varepsilon_B = 0.59 - 0.95$) y condiciones de operación, incluso a valores muy bajos del número de Reynolds ($Re = 0.02 - 1100$). Se eligió este enfoque por su simplicidad y la posibilidad de representar tanto un lecho de esferas empaquetadas como un lecho empacado de fibras con la misma ecuación ampliamente conocida y estudiada.

3.3.2. Transferencia de masa externa

El transporte de masa entre el gas y el sólido a través de la película alrededor del catalizador se cuantifica mediante el coeficiente de transferencia de masa $k_{gs,i}$, que generalmente se correlaciona a través del número adimensional de Sherwood (Sh).

$$Sh = \frac{k_{gs,i} d}{D_{m,i}} \quad \text{ec. 3.19}$$

De manera similar al caso de la caída de presión, la mayoría de las correlaciones disponibles para la transferencia de masa externa en materiales fibrosos se desarrollaron para telas metálicas tejidas, lo que plantea dudas sobre su aplicación a lechos de fibras dispuestas aleatoriamente. Reichelt y Jahn[5] generalizaron una correlación para la transferencia de masa externa para un lecho empacado de fibras (ec. 3.20), nuevamente, usando el diámetro de Sauter (ec. 3.18) de las fibras como longitud característica. La correlación original fue desarrollada por Reichelt et al. [6] para transferencia de masa externa en un lecho relleno de esferas, y extendido para números de Reynolds más bajos. Su modelo fue validado para un amplio rango de número de Reynolds ($Re = 0.01 - 10000$), número de Schmidt ($Sc = 0.6 - 72000$) y porosidad ($\varepsilon_B = 0.26 - 1$).

$$Sh = Sh_{Re=0} + 1.26 \left[\frac{1 - (1 - \varepsilon_B)^{5/3}}{2 - 3(1 - \varepsilon_B)^{1/3} + 3(1 - \varepsilon_B)^{5/3} - 2(1 - \varepsilon_B)^2} \right]^{1/3} \times \left[0.991 Pe^{1/3} + \frac{0.037 Re^{0.8} Sc}{1 + 2.44 Re^{-0.1} (Sc^{2/3} - 1)} \right] \quad \text{ec. 3.20}$$

Nuevamente, este enfoque se eligió por la simplicidad de representar tanto un lecho empacado de esferas como un lecho relleno de un material fibroso con la misma correlación. La diferencia entre los lechos empacados de esferas y los catalizadores basados en fibras es el valor límite del número de Sherwood ($Sh_{Re=0}$). Para estructuras de catalizadores fibrosos construidas a partir de fibras infinitas, el valor límite siempre se aproxima a 0 [5]. Para lechos empacados de esferas, el valor límite depende de las propiedades del lecho [6], pero también está cerca de 0 para las condiciones más relevantes a nivel industrial, que consisten en $d_{\text{tube}}/d_p > 5 - 10$ y fracción de partículas activas cercana a 1 (dilución de catalizador baja o nula). En esta tesis, el $Sh_{Re=0}$ se mantuvo en un valor de 0.

3.3.3. Transferencia de calor externa

El transporte de calor entre el gas y el sólido a través de la película alrededor del catalizador se cuantifica mediante el coeficiente de transferencia de calor h_{gs} , que normalmente se correlaciona a través del número adimensional de Nusselt Nu_{gs} , donde d es una longitud característica.

$$Nu_{gs} = \frac{h_{gs} d}{\lambda_g} \quad \text{ec. 3.21}$$

Para el caso de un lecho de esferas empaquetadas, la correlación de Wakao [7] es una ecuación muy conocida, ampliamente utilizada para predecir la transferencia de calor en lechos empacados aleatoriamente. Se destaca por su simplicidad, sin dejar de ofrecer resultados precisos. La longitud característica correspondiente es el diámetro de las esferas.

$$Nu_{gs} = 2 + 1.1 Pr^{1/3} Re^{0.6} \quad \text{ec. 3.22}$$

Para el caso de un lecho relleno de fibras, no existen correlaciones específicas para el número de Nusselt que describan la transferencia de calor entre las fases sólida y fluida, excepto para las ampliamente estudiadas mallas de alambre tejido. La dificultad de adoptar tales correlaciones para aplicarlas a modelos de lechos fibrosos dispuestos aleatoriamente está, como se mencionó anteriormente, relacionada con los patrones de flujo en estructuras altamente organizadas, que son bastante diferentes.

Para estimar un coeficiente de transferencia de calor h_{gs} para el caso de un lecho relleno de fibras, se utilizó la analogía generalizada de Levêque. Esta analogía proporciona una correlación entre la caída de presión, la transferencia de masa y la transferencia de calor a través de los números de Hagen, Sherwood y Nusselt (ec. 3.23). Martin [8,9] mostró la validez de la analogía para diferentes geometrías, incluyendo lechos empacados de sólidos no esféricos y matrices de varillas cilíndricas cruzadas. Más recientemente, Dietrich [10] mostró que la analogía también correlaciona las tendencias observadas en datos experimentales obtenidos con esponjas cerámicas, al introducir una serie de factores geométricos para dar cuenta de las diferentes geometrías de la parte sólida

y las ventanas de las esponjas. Dado que ya se han elegido correlaciones adecuadas para describir la transferencia de masa y la caída de presión en un lecho compacto de fibras, el enfoque de la analogía es prometedor y se utilizará en esta tesis.

$$\frac{Nu_{gs}}{Pr^{1/3}} = \frac{Sh}{Sc^{1/3}} = 0.4038 \left(2 f_r Hg \frac{d_h}{L} \right)^{1/3} \quad \text{ec. 3.23}$$

La fracción de fricción f_r es la fracción de las fuerzas totales que se deben a la fricción solo en la superficie. En el trabajo de Martin [9], se muestra que este valor es constante en todo el rango del número de Reynolds para lechos empacados de sólidos esféricos y no esféricos, y estructuras similares de disposición periódica, lo que en conclusión significa que esta analogía puede usarse para predecir la transferencia de calor y masa a partir de la caída de presión. Se dan diferentes valores de la fracción de fricción f_r para diversas geometrías sólidas. El valor dado para matrices de varillas cruzadas escalonadas se eligió para su uso en lechos rellenos de fibras. ($f_r = 0.46$, muy similar al valor de 0.44 dado para esferas). Cualquier longitud característica puede ser empleada en esta analogía, siempre que se emplee la misma para todos los números adimensionales que la requieran. Si el diámetro de Sauter es la longitud característica utilizada para los cálculos de caída de presión y transferencia de masa, el diámetro hidráulico d_h de la ec. 3.23 es equivalente al de la esfera Sauter, y la longitud L viene dada por la distancia entre dos esferas Sauter. Martin mostró que, en ese caso, la relación geométrica es una función únicamente de la porosidad del lecho [8], como puede verse en la ec. 3.24. Por esto, la longitud característica empleada en Nu_{gs} fue el diámetro de Sauter.

$$\frac{d_h}{L} = \frac{2/3 \varepsilon_B}{(1 - \varepsilon_B)^{2/3}} \quad \text{ec. 3.24}$$

3.3.4. Transferencia de calor hacia la pared

Como se describió anteriormente, no se considera un perfil de temperatura radial en el reactor, y la temperatura del gas es solo función de la posición axial en la coordenada z . La transferencia de calor del lecho empacado a la pared enfriada, cuantificada mediante el coeficiente de transferencia de calor efectivo h_{eff} , se puede describirse considerando una contribución de transferencia de calor radial así como una contribución a la transferencia de calor cerca de la pared. Según de Wasch y Froment [11], en un modelo 1-D, la aproximación de la ec. 3.25 se puede hacer para describir el coeficiente de transferencia de calor efectivo para el interior del tubo h_{eff} , asumiendo una serie de resistencias. Esto considera el transporte de calor en el lecho fijo (λ_{eff} , dispersión térmica radial efectiva), y la transferencia de calor adyacente a la pared del tubo (h_w , coeficiente de transferencia de calor en las cercanías a la pared). De acuerdo con Tsotsas [12], tanto λ_{eff} como h_w se dividen en una contribución dinámica y una contribución estática.

$$\frac{1}{h_{\text{eff}}} = \frac{1}{h_w} + \frac{d_{\text{tube}}}{8 \lambda_{\text{eff}}} \quad \text{ec. 3.25}$$

En el caso de un lecho empacado de pellets esféricos, las correlaciones de Tsotsas publicadas en VDI-Wärmeatlas [12] fueron elegidas para predecir la dispersión térmica radial efectiva.

$$\frac{\lambda_{\text{eff}}}{\lambda_g} = \frac{\lambda_0}{\lambda_g} + \frac{Pe_T}{8} \quad \text{ec. 3.26}$$

$$Pe_T = \frac{u_g \rho_g c_{p,g} d_p}{\lambda_g} \quad \text{ec. 3.27}$$

En la ec. 3.26, Pe_T es el número de Péclet térmico (la contribución dinámica), y λ_0 es la contribución estática a la dispersión radial, y es función de las conductividades térmicas del gas y del sólido, así como de la porosidad del lecho (ec. 3.28).

$$\frac{\lambda_0}{\lambda_g} = 1 - \sqrt{1 - \varepsilon_B} + \sqrt{1 - \varepsilon_B} k_c \quad \text{ec. 3.28}$$

$$k_c = \frac{2}{N} \left(\frac{B}{N^2} \frac{k_p - 1}{k_p} \ln \frac{k_p}{B} - \frac{B + 1}{2} - \frac{B - 1}{N} \right)$$

$$N = 1 - \frac{B}{k_p}, \quad k_p = \frac{\lambda_p}{\lambda_g}, \quad B = 1.25 \left(\frac{1 - \varepsilon_B}{\varepsilon_B} \right)^{10/9}$$

El coeficiente de transferencia de calor adyacente a la pared (h_w) se calcula con la correlación propuesta por Martin y Nilles [13] para lechos empacados, la cual es bien conocida y ampliamente aceptada. El primer término de la ec. 3.29 corresponde a la contribución estática, basada en la conductividad térmica del sólido y el gas (ver ec. 3.28), y la relación entre el diámetro del tubo y el diámetro de las partículas. El segundo término, corresponde a la contribución dinámica, basada en el número de Reynolds. La longitud característica es el diámetro de la partícula esférica.

$$Nu_w = \left(1.3 + \frac{5}{d_{\text{tube}}/d_p} \right) \frac{\lambda_0}{\lambda_g} + 0.19 Pr^{0.33} Re^{0.75} \quad \text{ec. 3.29}$$

Para el caso de materiales fibrosos, no se han publicado correlaciones para la transferencia de calor hacia la pared. Para describir este fenómeno con cierto nivel de precisión, las correlaciones para esponjas cerámicas publicadas por Wallenstein et al. [14] fueron adoptadas. Las espumas y

esponjas pueden, hasta cierto punto, considerarse similares en estructura a un lecho relleno de fibras. Ambas estructuras tienen elementos cilíndricos con puntos de contacto y geometrías de celda abierta con porosidades similares (70 – 90 %), mientras que la orientación de los elementos cilíndricos de las esponjas y de las fibras es aleatoria. Sin embargo, pueden surgir ciertos problemas con esta aproximación. En particular, las esponjas se componen de una fase sólida continua, por lo que el grado de transferencia de calor por conducción puede presentar diferencias con el de los materiales fibrosos, en los que las fibras se unen en los puntos de contacto formados por sinterización, o con un ligante. Sin embargo, se eligió este enfoque por su sencillez y por la disponibilidad de la información.

Wallenstein et al. [14] propusieron el mismo enfoque de la ec. 3.25 basado en la aproximación de Froment [11], y adicionalmente, basan su cálculo de λ_{eff} en la misma expresión ya mostrada en la ec. 3.26 (una contribución estática y una dinámica). La contribución estática λ_0 se divide a su vez en contribuciones paralela y en serie. Un parámetro denominado b (ec. 3.30) pesa la relación entre la transferencia de calor en paralelo y en serie, y está relacionado con el grado de continuidad de la fase sólida, lo que afecta el grado en que el calor puede transferirse a través de conducción sólida directa (transferencia en paralelo), independientemente de la fase gaseosa. Los autores encontraron que el valor era $b = 0.63$ para todas las esponjas cerámicas que estudiaron. Este valor se utilizará para las simulaciones de catalizadores de papel cerámico.

$$\lambda_0 = b \left[\frac{\varepsilon_B}{\lambda_g} + \frac{(1 - \varepsilon_B)}{\lambda_s} \right]^{-1} + (1 - b) [\varepsilon_B \lambda_g + (1 - \varepsilon_B) \lambda_s] \quad \text{ec. 3.30}$$

Para la contribución dinámica a λ_{eff} , el número de Péclet térmico es análogo al mostrado en la ec. 3.27, pero basado en la velocidad intersticial (u_g/ε_B), y empleando la longitud de mezclado de la esponja x_f (ec. 3.33) como longitud característica.

$$Pe_{T,xf} = \frac{u_g \rho_g c_{p,g} x_f}{\varepsilon_B \lambda_g} \quad \text{ec. 3.31}$$

El coeficiente de transferencia de calor cerca de la pared (h_w) se calcula mediante el número de Nusselt correspondiente. Nu_w es una función de la relación entre la longitud de mezcla de la esponja x_f (ec. 3.33) y el diámetro del tubo, y el número de Reynolds es calculado con la velocidad intersticial y con x_f .

$$Nu_w = 0.31 + \left(0.04 + 1.54 \frac{x_f}{d_{\text{tube}}} \right) Pr^{1/3} Re_{xf}^{3/4} \quad \text{ec. 3.32}$$

La longitud de mezcla es la suma del puntal y el diámetro de la ventana de la esponja, multiplicada por 0.39 para esponjas con puntales circulares [14], que es un caso similar a las estructuras

fibrosas. El diámetro de fibra es empleado en lugar del diámetro de los puntales, y el tamaño de los espacios entre fibras d_{vs} es empleado en lugar del diámetro de las ventanas.

$$x_f = 0.39 (d_{strut} + d_{window}) = 0.39 (d_f + d_{vs}) \quad \text{ec. 3.33}$$

3.4. Cinética

El trabajo de simulación de esta tesis se centra en la metanación de CO_2 sobre catalizadores de Ni. Para ello se eligieron las ecuaciones de velocidades de reacción propuestas por Xu y Froment [15]. Este modelo cinético se aplica con frecuencia en estudios de simulación de metanación. Una ventaja que presenta este modelo es que reconoce la presencia de CO en el sistema de reacción, a diferencia de, por ejemplo, la cinética publicada por Koschany et al. [16], que solo considera la metanación de CO_2 , sin formación de CO. Originalmente, el modelo fue desarrollado para el proceso de reformado con vapor de metano, que es la reacción inversa de las de metanación de CO y CO_2 . Sin embargo, los autores también realizaron experimentos para la metanación de dióxido de carbono, que se tomaron en consideración para la discriminación del modelo. Los parámetros cinéticos fueron ajustados con ecuaciones de velocidades de reacción de Langmuir-Hinshelwood-Hougen-Watson. La Figura 3.2 muestra el esquema de reacción propuesto.

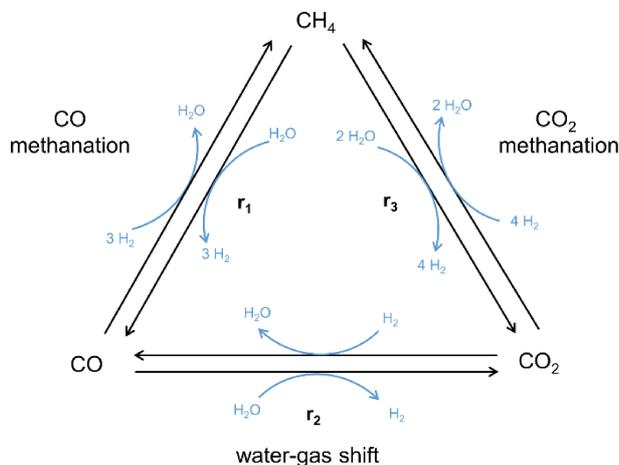


Figura 3.2: Esquema de reacción para la metanación de CO_2 sobre un catalizador $\text{Ni/MgAl}_2\text{O}_3$, de acuerdo con Xu y Froment [15].

Las expresiones cinéticas se muestran en ec. 3.34, ec. 3.35 y ec. 3.36, y los parámetros cinéticos y de adsorción se encuentran en la Tabla 3.2. Las reacciones incluyen la reacción inversa a la metanación de CO (r_1), la reacción de water-gas shift (r_2) y la reacción inversa a la metanación de CO_2 (r_3), sobre un catalizador de $\text{Ni/MgAl}_2\text{O}_4$. Los experimentos de metanación de CO_2 en el trabajo de Xu y Froment [15] se llevaron a cabo a temperaturas entre 573 y 673 K, y presiones entre 300 y 1000 kPa, con alimentaciones de gas sin diluir.

$$r_1 = \frac{k_1}{p_{H_2}^{2.5}} \left(p_{CH_4} p_{H_2O} - \frac{p_{H_2}^3 p_{CO}}{K_1} \right) / DEN^2 \quad \text{ec. 3.34}$$

$$r_2 = \frac{k_2}{p_{H_2}} \left(p_{CO} p_{H_2O} - \frac{p_{H_2} p_{CO_2}}{K_2} \right) / DEN^2 \quad \text{ec. 3.35}$$

$$r_3 = \frac{k_3}{p_{H_2}^{3.5}} \left(p_{CH_4} p_{H_2O}^2 - \frac{p_{H_2}^4 p_{CO_2}}{K_3} \right) / DEN^2 \quad \text{ec. 3.36}$$

$$DEN = 1 + K_{CO} p_{CO} + K_{H_2} p_{H_2} + K_{CH_4} p_{CH_4} + K_{H_2O} p_{H_2O} / p_{H_2}$$

Tabla 3.2: Parámetros cinéticos de Xu y Froment [15].

Parámetro	$k_1(648 K)$	$k_2(648 K)$	$k_3(648 K)$	$K_{CO}(648 K)$	$K_{H_2}(648 K)$	$K_{CH_4}(823 K)$	$K_{H_2O}(823 K)$
Unidad	$\text{kmol bar}^{0.5} \text{kg}_{\text{cat}}^{-1} \text{h}^{-1}$	$\text{kmol kg}_{\text{cat}}^{-1} \text{h}^{-1} \text{bar}^{-1}$	$\text{kmol bar}^{0.5} \text{kg}_{\text{cat}}^{-1} \text{h}^{-1}$	bar^{-1}	bar^{-1}	bar^{-1}	-
Valor	$1.842 \cdot 10^{-4}$	7.558	$2.193 \cdot 10^{-5}$	40.91	0.02960	0.1791	0.4152
Parametro	$E_{a,1}$	$E_{a,2}$	$E_{a,3}$	ΔH_{CO}	ΔH_{H_2}	ΔH_{CH_4}	ΔH_{H_2O}
Unitdad	kJ mol^{-1}	kJ mol^{-1}	kJ mol^{-1}	kJ mol^{-1}	kJ mol^{-1}	kJ mol^{-1}	kJ mol^{-1}
Valor	240.1	67.1	243.9	-70.65	-82.90	-38.28	88.68

En ec. 3.34 a ec. 3.36, p_i es la presión parcial de la especie i , k_j es la constant de reacción específica para la reacción j , K_i es la constante de adsorción de la especie i , and K_j es la constante de equilibrio para la reacción j . Las K_j se calcularon usando la ecuación de van't Hoff (ec. 3.37, ver Apéndice, sección 3.7.2), y las k_j y K_i , usando la ecuación de Arrhenius (ec. 3.38 y ec. 3.39).

$$K_j = \exp \left(-\frac{\Delta H_{r,j}}{RT} + \frac{\Delta S_{r,j}}{R} \right) \quad \text{ec. 3.37}$$

$$k_j = k_{j,T_{\text{ref}}} \exp \left[\frac{-E_{a,j}}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_{\text{ref}}} \right) \right] \quad \text{ec. 3.38}$$

$$K_i = K_{i,T_{\text{ref}}} \exp \left[\frac{-\Delta H_i}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_{\text{ref}}} \right) \right] \quad \text{ec. 3.39}$$

3.5. Simulación

3.5.1. Implementación

El modelo descrito anteriormente se implementó y resolvió utilizando Aspen Custom Modeler™, un paquete de software disponible comercialmente desarrollado por AspenTech para simulación de procesos. Este software está orientado a ecuaciones y permite construir modelos personalizados desde cero, definiendo las variables y ecuaciones de ingeniería necesarias dentro de su interfaz.

El sistema de ecuaciones se resolvió con un método de diferencias finitas, que está basado en grillas uniformes, y produce un conjunto de aproximaciones numéricas discretas a las derivadas. En los métodos de diferencias finitas, el dominio continuo del problema es discretizado en términos únicamente de los valores de las variables dependientes en los puntos discretos (nodos). Las derivadas parciales de primer y segundo orden son aproximadas con fórmulas de diferencias finitas que se derivan a partir de expansiones de Taylor.

La dirección axial del reactor y el interior de la fase de catalizador sólido se discretizaron usando el método de diferencias finitas central de cuarto orden (CFD4). Las ecuaciones se implementaron en los nodos como se muestra en la Figura 3.3.

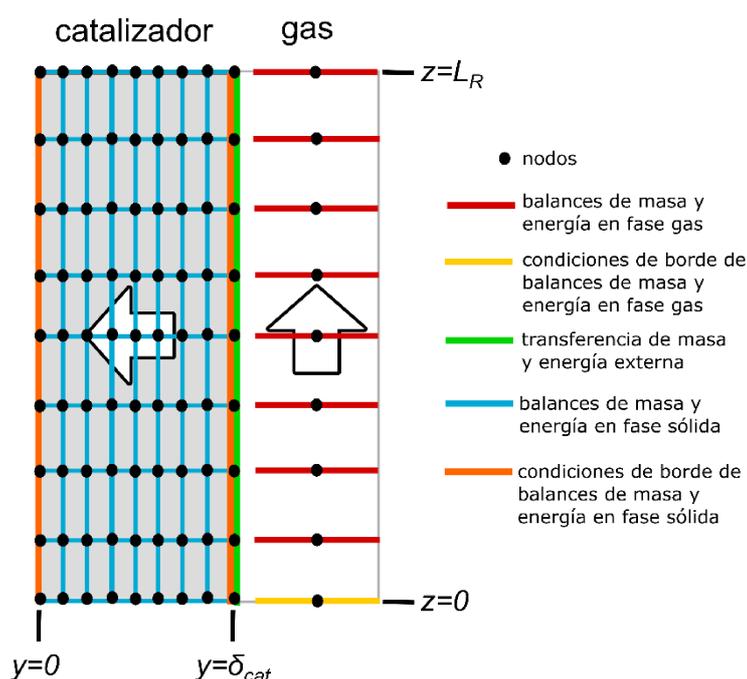


Figura 3.3: Discretización de los dominios del reactor en la dirección axial (z) y en la dirección del catalizador sólido (y). Los colores indican los balances y ecuaciones definidos en los nodos. Las flechas indican la dirección del transporte en cada dominio, ambos 1D.

3.5.2. Presiones parciales

Las concentraciones de la especie i en la masa del gas y el interior del catalizador sólido que aparecen en las ecuaciones de balance de la sección 3.2 ($c_{g,i}$ y $c_{s,i}$) fueron convertidas en presiones parciales como variables de equilibrio para la implementación del modelo. Esto permite combinar

el sistema de ecuaciones con las expresiones cinéticas, ya que estas últimas se expresan en términos de presiones parciales. Se utilizó la ecuación del gas ideal para la conversión:

$$p_i = c_i R T \quad \text{ec. 3.40}$$

Las fracciones molares de las especies i entonces satisfacen las siguientes relaciones. La expresión de la ec. 3.41 es implementada en el modelo, mientras que la expresión de la ec. 3.42 es verificada con los resultados calculados.

$$y_i = p_i/p \quad \text{ec. 3.41}$$

$$\sum_i y_i = 1 \quad \text{ec. 3.42}$$

3.5.3. Conversiones y rendimientos

La conversión de CO_2 y los rendimientos a CH_4 y CO se pueden calcular como sigue:

$$X_{\text{CO}_2} = 1 - \frac{\dot{n}_{\text{CO}_2}}{\dot{n}_{\text{CO}_2,\text{in}}} \quad \text{ec. 3.43}$$

$$Y_i = \frac{\dot{n}_i}{\dot{n}_{\text{CO}_2,\text{in}}} ; i = \text{CH}_4, \text{CO} \quad \text{ec. 3.44}$$

Dado que el flujo molar total cambia a medida que avanza la reacción, la conversión, los rendimientos y la velocidad del gas (descrita en la sección 3.2.1) se implementaron como funciones de las fracciones molares (ver Apéndice, sección 3.7.3).

3.5.4. Eficiencia del reactor

Como herramienta adicional para comparar y evaluar el desempeño del reactor en la presente tesis, se calculó la eficiencia de un reactor, tal como lo proponen Güttel y Turek [17]. Los autores realizaron un estudio sobre reactores para síntesis de Fischer-Tropsch, donde definieron matemáticamente la eficiencia de un reactor según ec. 3.45.

$$E_{\text{reactor}} = \frac{\int_0^{L_R} r_{\text{CH}_4,\text{eff}}(T_s) dz}{\int_0^{L_R} r_{\text{CH}_4}(c_{g,i}, T_{\text{max}}) dz} \quad \text{ec. 3.45}$$

Esto puede interpretarse como la relación entre la velocidad de reacción aparente media alcanzada y la velocidad de reacción media "máxima" en ausencia de resistencias a la transferencia de masa, a la temperatura máxima del reactor. Cuantifica el grado en el que la velocidad de reacción promedio se reduce debido a las resistencias de transferencia de masa y el funcionamiento a temperaturas inferiores a la máxima. La diferencia de la eficiencia del reactor a la unidad se debe entonces a resistencias a la transferencia de calor y masa.

Las pérdidas causadas por la resistencia a la transferencia de calor. (ec. 3.46) se deben a la disminución de la velocidad de reacción alcanzable cuando la temperatura media de reacción es inferior a la temperatura máxima, debido al desarrollo de un perfil de temperatura. Las pérdidas de eficiencia debidas a las resistencias internas de transferencia de masa se pueden calcular con ec. 3.47, donde la velocidad de reacción en la integral del denominador es calculada para la concentración de la especie i en la posición δ_{cat} del catalizador (velocidad de reacción sin resistencias a la transferencia de masa interna). Las pérdidas de eficiencia causadas por resistencias externas a la transferencia de masa son calculadas con la ec. 3.48.

$$\Delta E_T = \frac{\int_0^{L_R} r_{\text{CH}_4, \text{eff}}(T_s) dz}{\int_0^{L_R} r_{\text{CH}_4}(c_{g,i}, T_s) dz} - E_{\text{reactor}} \quad \text{ec. 3.46}$$

$$\Delta E_{\text{int}} = 1 - \frac{\int_0^{L_R} r_{\text{CH}_4, \text{eff}}(T_s) dz}{\int_0^{L_R} r_{\text{CH}_4}(c_{s,i}(\delta_{\text{cat}}), T_s) dz} \quad \text{ec. 3.47}$$

$$\Delta E_{\text{ext}} = 1 - (E_{\text{reactor}} + \Delta E_T + \Delta E_{\text{int}}) \quad \text{ec. 3.48}$$

Estos parámetros, calculados con la velocidad de formación de CH_4 , fueron utilizadas en esta tesis. Como puede verse en la Figura 3.2, el CH_4 se forma a través de dos reacciones, por lo que la velocidad de formación en condiciones dadas se puede calcular con la ec. 3.49. De manera similar, $r_{\text{CH}_4, \text{eff}}$ (ec. 3.50) se refiere a la velocidad efectiva de formación de metano, considerando las limitaciones de difusión interna. Esto se logra multiplicando las velocidades de reacción máximas en el catalizador (en la posición $y = \delta_{\text{cat}}$) por los factores de efectividad correspondientes. Los signos negativos se deben a la dirección en la que se definen las velocidades de reacción en la cinética original, que es la inversa de las reacciones de metanación. Finalmente, un factor de efectividad general η_{CH_4} para la formación de CH_4 se define en la ec. 3.51.

$$r_{\text{CH}_4} = -r_1 - r_3 \quad \text{ec. 3.49}$$

$$r_{\text{CH}_4,\text{eff}} = -r_1(\delta_{\text{cat}})\eta_1 - r_3(\delta_{\text{cat}})\eta_3 \quad \text{ec. 3.50}$$

$$\eta_{\text{CH}_4} = \frac{-r_1(\delta_{\text{cat}})\eta_1 - r_3(\delta_{\text{cat}})\eta_3}{-r_1(\delta_{\text{cat}}) - r_3(\delta_{\text{cat}})} \quad \text{ec. 3.51}$$

3.6. Validación del modelo

3.6.1. Curvas de conversión y rendimiento de Xu y Froment

Los resultados publicados por Xu y Froment[15] para el desarrollo de su modelo cinético fueron simulados con el modelo de reactor aquí descrito. El objetivo fue verificar que los balances de masa, la cinética y las constantes de equilibrio se implementaron correctamente. Los parámetros utilizados para las simulaciones se enumeran en la Tabla 3.3, y se tomaron de los datos reportados por los autores.

Dado que los autores no dan información sobre la estructura porosa del catalizador utilizado, no se consideraron resistencias internas de transferencia de masa para los cálculos. Asimismo, las simulaciones se realizaron en condiciones isotérmicas. Esto replicaría las condiciones utilizadas en los experimentos, donde los autores afirman haber demostrado la ausencia de limitaciones internas de transferencia de masa, así como de resistencias externas de transferencia de masa y calor, para los experimentos cinéticos.

Tabla 3.3: Parámetros para simulación de los resultados de reacción publicados por Xu y Froment [15].

Parámetro	Valor	Unidad	Parámetro	Valor	Unidad
$W/\dot{n}_{\text{CO}_2,\text{in}}$	0.05-0.5	g h mol^{-1}	L_R	0.1	m
T	573-673	K	d_{tube}	0.0107	m
p	1000	kPa	d_p	2×10^{-4}	m
$y_{\text{H}_2,\text{in}} = y_{\text{CO}_2,\text{in}}$	0.5	-	ϵ_{cat}	0.53	-

Los resultados de conversión de CO_2 y rendimiento de CH_4 se muestran en la Figura 3.4. Las líneas continuas corresponden a las simulaciones realizadas para la validación, mientras que las líneas discontinuas corresponden a los resultados publicados por Xu y Froment [15]. Las simulaciones realizadas en este trabajo replican los valores originales de forma casi idéntica. Parecen indicar que tanto el modelo cinético como los balances de masa están correctamente implementados, ya que se introdujeron tanto variaciones en el caudal ($W/\dot{n}_{\text{CO}_2,\text{in}}$) como en la temperatura.

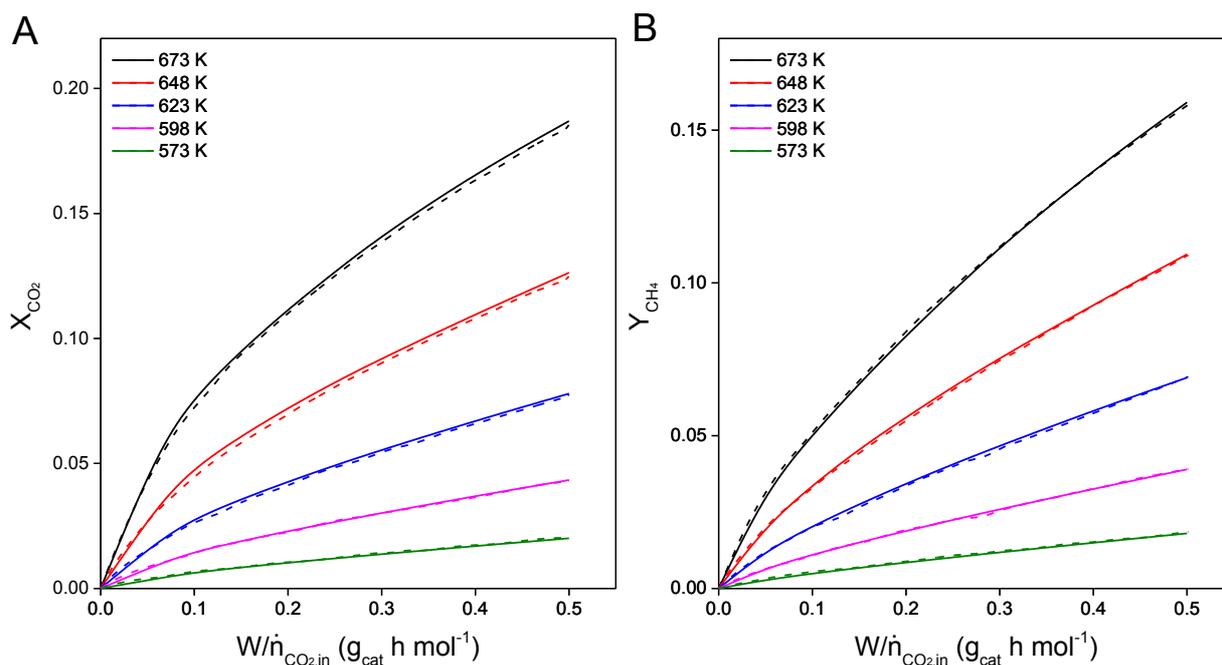


Figura 3.4: Replicación de los resultados de Xu y Froment [15], A) conversión de CO₂. B) Rendimiento de CH₄. Líneas continuas: simulaciones propias. Líneas discontinuas: datos de Xu y Froment, simulación de resultados experimentales con su modelo cinético.

Se necesitarían más detalles sobre el catalizador utilizado en los experimentos para verificar la ausencia relativa de resistencias de transferencia de masa y calor con simulaciones. Esto podría ser útil para evaluar la precisión del modelo con respecto a las correlaciones de transferencia de calor y masa y los datos empleados. A modo de ejemplo, una simulación en operación politrópica, asumiendo una conductividad térmica del sólido λ_s de $0.15 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$ (valor típico para catalizadores porosos, aunque en el extremo inferior) y un área específica para transferencia de calor a_{gs} de 600 m^{-1} (estimada a partir del tamaño de partícula d_p , la masa de catalizador W y una densidad de catalizador de 2300 kg m^{-3}) da como resultado los perfiles de temperatura que se observan en la Figura 3.5 A, para un valor de $W/\dot{n}_{CO_2,in}$ de 0.5 y una temperatura de entrada de 673 K. La diferencia entre las temperaturas del gas y del sólido es sólo de 1 K, y el valor máximo de la temperatura del sólido es menos de 3 K mayor que la temperatura de entrada. Estas diferencias son lo suficientemente pequeñas como para que el reactor pueda considerarse de comportamiento isotérmico. También sería difícil detectar diferencias tan pequeñas durante el trabajo experimental. El cambio en conversión y rendimiento debido al perfil de temperatura introducido representa menos del 2 % del valor total, lo cual también sustenta el supuesto de operación isotérmica.

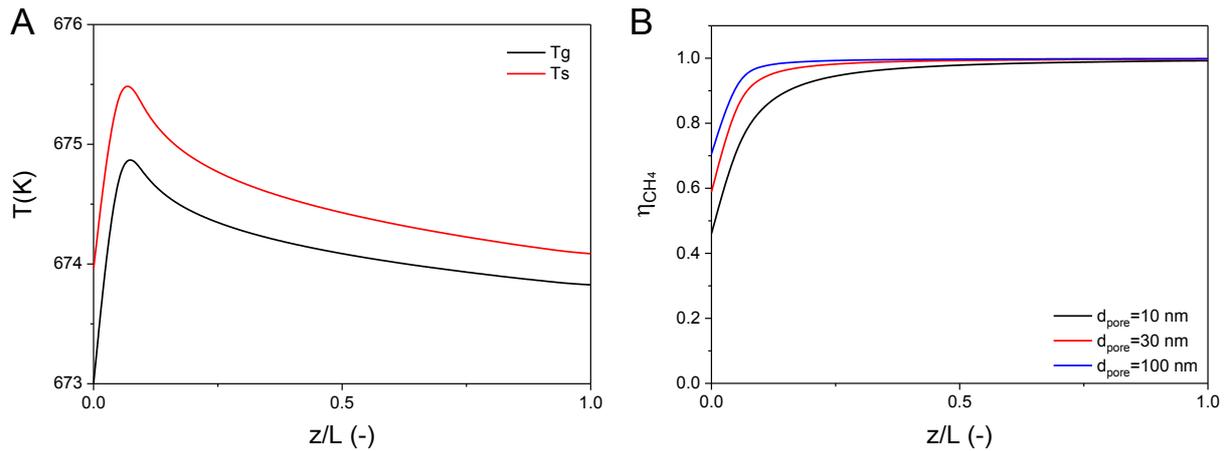


Figura 3.5: Resultados adicionales de simulación del trabajo de Xu y Froment [15]. A) Perfiles de temperatura, $\lambda_s = 0.15 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$, $a_{gs} = 600 \text{ m}^{-1}$. B) Factor de efectividad en condiciones isotérmicas, $\tau_{cat} = 4$.

Las limitaciones de transporte de masa interno dependen en gran medida de la estructura de poros del sólido (tamaño de poro, tortuosidad y porosidad), de la cual no se ha proporcionado mucha información. Como ejemplo, la Figura 3.5 B muestra el factor de efectividad η_{CH_4} a lo largo del reactor para una tortuosidad τ_{cat} de 4, y tres valores de diámetro de poro d_{pore} , simulado en condiciones isotérmicas. Puede verse que el diámetro de poro más pequeño de 10 nm introduce cierta resistencia a la transferencia de masa interna que puede llegar a ser importante. El valor de ΔE_{int} (pérdidas de eficiencia debido a las resistencias internas de transferencia de masa, como se define en ec. 3.47) es 0.16, mientras que el valor para un diámetro de poro de 100 nm es de sólo 0.04. Sin embargo, una menor tortuosidad podría mitigar el efecto de un diámetro de poro pequeño. La dispersión axial y el retromezclado (que el modelo no tiene en cuenta) también podrían modificar los valores de η_{CH_4} , porque diluirían la concentración de reactivos cerca de la entrada del reactor, donde las velocidades de reacción son más altas, y se observan efectos difusivos más marcados. En general, despreciar las limitaciones a la transferencia de masa interna aun parece ser razonable, en particular considerando que estos cálculos fueron hechos a la temperatura máxima de los experimentos originales, y que los factores de efectividad son sólo menores a 1 cerca de la entrada del reactor.

3.6.2. Resultados de la simulación: temperatura, fracción molar y factor de efectividad

Schlereth y Hinrichsen [18] realizaron simulaciones de un reactor de lecho fijo para metanación, utilizando las expresiones cinéticas de Xu y Froment [15]. Su modelo es similar al propuesto en esta tesis, con un enfoque 1D-1D, pero considera un perfil de temperatura dentro del pellet de catalizador, y utiliza el modelo de dusty-gas para describir la difusión dentro de la fase sólida del catalizador, el cual da cuenta de los mecanismos de transporte de difusión molecular y de Knudsen, así como de flujo viscoso. La caída de presión no se tuvo en cuenta en su trabajo, por lo que la presión total se mantiene constante a lo largo del reactor. Los resultados publicados para los perfiles de temperatura, fracción molar y factor de efectividad a lo largo del reactor fueron replicados con el modelo aquí propuesto, para verificar la implementación de los balances de calor

y difusión interna, así como los balances de masa. Los parámetros utilizados para las simulaciones se tomaron del trabajo original y se enumeran en la Tabla 3.4. Las correlaciones que utilizaron los autores son las mismas implementadas en el presente trabajo, excepto para k_{gs} , para la cual los autores emplearon la correlación de Wakao [7].

Tabla 3.4: Parámetros para la simulación de los resultados publicados por Schlereth y Hinrichsen [18].

Parámetro	Valor	Unidad	Parámetro	Valor	Unidad
W	3	kg	d_{tube}	0.02	m
$T_0 = T_w$	593	K	d_p	5×10^{-3}	m
P	1000	kPa	d_{pore}	2×10^{-8}	m
$y_{\text{H}_2,\text{in}}/y_{\text{CO}_2,\text{in}}$	4	-	τ_{cat}	4	-
\dot{n}_{in}	486.9	mol h ⁻¹	ρ_{cat}	0.02	kg m ⁻³
$\Delta p/L$	0	kPa	ε_B	0.4	-

Los resultados de los perfiles obtenidos con las simulaciones se muestran en la Figura 3.6 A (perfiles de temperatura), B (perfiles de fracción molar) y C (factor de efectividad a lo largo del reactor), en línea continua. Los datos originales publicados por Schlereth y Hinrichsen [18] se muestran en líneas discontinuas. Se puede apreciar que el modelo propuesto simula los resultados obtenidos por los autores originales de manera adecuada. En el caso de los perfiles de temperatura (Figura 3.6 A), se alcanzan casi los mismos valores máximos en la misma posición, tanto para T_g como para T_s , con diferencias de menos de 10 K. El enfriamiento también es muy similar, y la temperatura de entrada casi se alcanza aproximadamente en la misma posición (1/4 de la longitud del reactor). Esto indica que los balances de calor se implementan de manera precisa y que las propiedades de transferencia de calor también son bastante precisas. En particular, las conductividades del gas se consideraron constantes para esta tesis y los resultados parecen sugerir que el error cometido con esta suposición es bastante pequeño. La conductividad térmica de la partícula considerada ($\lambda_p = 0.15 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$), está en el mismo orden de magnitud que la conductividad del gas, por lo que la conductividad del gas no es el principal factor controlando la transferencia de calor. Los resultados originales de Schlereth y Hinrichsen [18] incluyen el perfil de la temperatura en el centro del pellet, ya que también se modeló la transferencia de calor dentro de la partícula de catalizador. Sin embargo, encontraron que la diferencia de temperatura entre el centro del pellet y la superficie externa era inferior a 5 K en la posición de temperaturas máximas, lo que indica que la resistencia a la transferencia de calor en el sólido es bastante pequeña y la partícula podría ser considerada isotérmica, como se consideró en esta tesis.

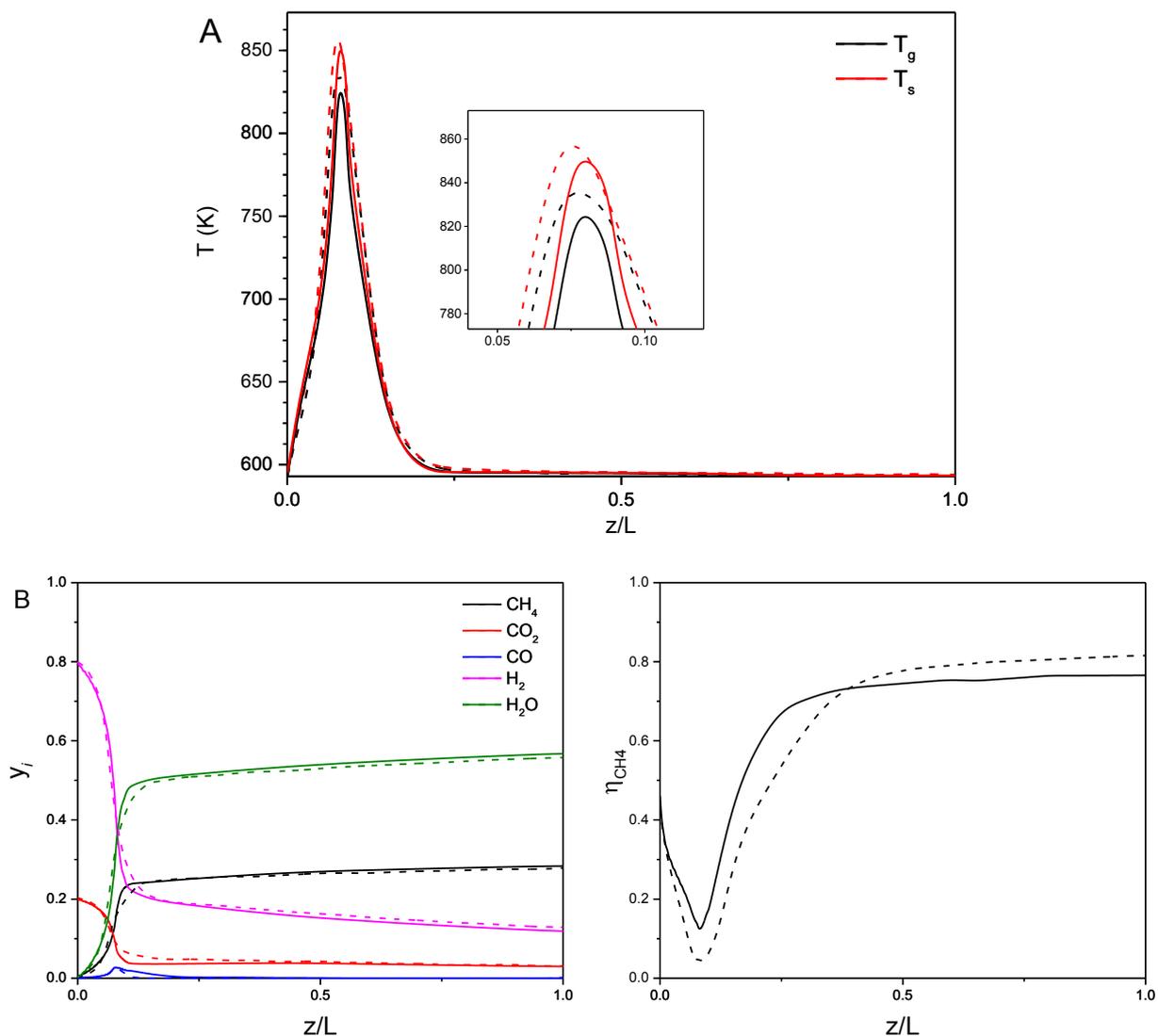


Figura 3.6: Resultados de la simulación replicando el trabajo de Schlereth y Hinrichsen [18]. A) Perfiles de temperatura. B) Perfiles de fracciones molares. C) Factor de efectividad para la formación de CH_4 (η_{CH_4}). Línea continua: simulaciones propias. Línea discontinua: Resultados originales de los autores.

Para las fracciones molares (Figura 3.6 B), los perfiles simulados también son muy similares a los resultados originales, lo que indica una correcta implementación de los balances de masa y calor. El cambio más importante en las composiciones ocurre en el primer 1/10 de la longitud del reactor. Esto coincide con la posición axial donde las temperaturas son más altas, debido a la interacción entre el calor de reacción liberado, el aumento de temperatura y las velocidades de reacción. Hay un pequeño incremento en la concentración de CO en la posición de temperatura máxima ($y_{CO} \cong 0,03$), debido a que el equilibrio se desplaza hacia composiciones más ricas en CO a temperaturas más altas. Sin embargo, debido a las reacciones reversibles, a medida que el reactor se enfría, el equilibrio se desplaza nuevamente hacia una mayor selectividad hacia CH_4 . El CO se consume y su fracción molar alcanza valores cercanos a 0 a la salida del reactor.

La Figura 3.6 C muestra el factor de efectividad para la formación de CH₄ (η_{CH_4}) a lo largo del reactor. Este perfil también es replicado con bastante precisión con las simulaciones. Las diferencias podrían atribuirse a las diferentes descripciones de la transferencia de masa interna. Mientras que los resultados originales se simulan con un enfoque de dusty-gas, este modelo utiliza un enfoque simple que da cuenta de la difusión molecular y de Knudsen como una combinación de resistencias paralelas. De cualquier modo, el comportamiento general del factor de efectividad es muy similar, al igual que las composiciones a lo largo del reactor, lo que indica una buena concordancia entre el modelo propuesto y el publicado por Schlereth y Hinrichsen [18].

3.7. Apéndice

3.7.1. Cálculo de las propiedades físicas de la fase gas

Las propiedades físicas de la fase gas se calcularon con datos numéricos publicados por Todd y Young [19] y datos de VDI-Wärmeatlas [12]. Las reglas para mezcla empleadas se detallan a continuación.

- Capacidad calorífica del gas ($c_{p,g}$) para una mezcla de gases ideales de n especies i , donde $c_{p,i}$ está dado por una función polinomial de la temperatura [19]:

$$c_{p,g} = \sum_{i=1}^n y_i c_{p,i}$$

- Viscosidad (μ_g) de una mezcla de gases de n especies i (método de Hering y Zipperer [20]), donde μ_i está dado por una función polinomial de la temperatura [19]:

$$\mu_g = \frac{\sum_{i=1}^n y_i \mu_i \sqrt{M_i}}{\sum_{i=1}^n y_i \sqrt{M_i}}$$

- Conductividad térmica (λ_g) de una mezcla de gases de n especies i (regla de Wassiljeva, modificada por Mason and Saxena [12]), donde λ_i está dado por una función polinomial de la temperatura [19]:

$$\lambda_g = \frac{\sum_{i=1}^n y_i \lambda_i}{\sum_{i=1}^n \lambda_i A_{ij}}$$

$$A_{ij} = \frac{\left[1 + \left(\frac{\mu_i M_j}{\mu_j M_i} \right)^{1/2} \left(\frac{M_i}{M_j} \right)^{1/4} \right]^2}{\left[8 \left(1 + \frac{M_i}{M_j} \right) \right]^{1/2}}$$

- Coeficientes de difusión molecular ($D_{m,i}$) para una mezcla de gases de n especies i (fórmula de Wilke [12]), donde D_{ij} son coeficientes de difusión binarios, dados por la expresión de Fuller [19]:

$$D_{m,i} = \frac{1 - y_i}{\sum_{j=1, i \neq j}^n \frac{y_j}{D_{ij}}}$$

3.7.2. Cálculo de las entalpías de reacción y constantes de equilibrio

Las constantes de equilibrio se calcularon empleando la ley de van't Hoff:

$$K_j = \exp\left(-\frac{\Delta H_{r,j}}{RT} + \frac{\Delta S_{r,j}}{R}\right)$$

Donde las entalpías y entropías de reacción se calculan como sigue. Los datos termodinámicos se obtuvieron de Perry's Chemical Engineering Handbook [21]:

$$\Delta H_{r,j} = \Delta H_{r,j}(298 \text{ K}) + \int_{298 \text{ K}}^T \Delta c_{p,r} dT$$

$$\Delta S_{r,j} = \Delta S_{r,j}(298 \text{ K}) + \int_{298 \text{ K}}^T \frac{\Delta c_{p,r}}{T} dT$$

A partir de las constantes de equilibrio, las composiciones de equilibrio se pueden obtener resolviendo el Sistema de ecuaciones para las j reacciones (válido únicamente para un sistema homogéneo de fase gas ideal):

$$K_j \left(\frac{p_{\text{standard}}}{p}\right)^{\Delta n} = \prod_i y_i^{\nu_i}$$

3.7.3. Cálculo de la velocidad del gas, conversión y rendimientos

La velocidad del gas, y la conversión y rendimientos son funciones del número de moles. Se implementan en el modelo como funciones de la composición del gas. Para el sistema de reacción de metanación de CO_2 sin alimentación de CH_4 ($y_{\text{CH}_4,\text{in}} = 0$), un balance de moles conduce a las siguientes ecuaciones:

$$\frac{\dot{n}(z)}{\dot{n}(0)} = \frac{1}{1 + 2 y_{\text{CH}_4}}$$

$$u_g(z) = u_g(0) \frac{p(0) T_g(z)}{p(z) T_g(0)} \frac{1}{(1 + 2 y_{\text{CH}_4})}$$

$$X_{\text{CO}_2} = 1 - \frac{y_{\text{CO}_2}}{y_{\text{CO}_2,\text{in}}(1 + 2 y_{\text{CH}_4})}$$

$$Y_i = \frac{y_i}{y_{\text{CO}_2,\text{in}}(1 + 2 y_{\text{CH}_4})} ; i = \text{CH}_4, \text{CO}$$

3.7.4. Evaluación de la asunción de sólido isotérmico

En el modelo, se asumen catalizadores isotérmicos. Con objeto de estimar el incremento de temperatura máximo en el sólido debido al calor de reacción de la metanación de CO₂, se puede calcular el número de Prater, el cual es derivado independientemente de la geometría y de las expresiones cinéticas [22]. El número de Prater es equivalente a la diferencia de temperatura máxima relativa con respecto a la temperatura en la superficie del catalizador:

$$\beta = \frac{\Delta H_r D_{\text{eff,CO}_2} c_{\text{g,CO}_2}}{\lambda_p T} = \frac{(T - T_{\text{surface}})}{T_{\text{surface}}}$$

Empleando las siguientes condiciones: $T_{\text{surface}} = 600$ K, $p = 100$ kPa, $y_{\text{CO}_2,\text{in}} = 0.2$, $d_{\text{pore}} = 20$ nm, $\lambda_p = 0.15$ W m⁻¹ K⁻¹; el valor resultante es $\beta = 0.02$. Esto significa que la diferencia de temperatura máxima con respecto a la superficie es 2 % del valor de la temperatura, o 12 K. Sin embargo, este es un caso extremo, que corresponde a composiciones de entrada (concentraciones de CO₂ elevadas) en la superficie del catalizador, y consumo total del CO₂ dentro del catalizador (catalizador muy activo o longitudes de difusión elevadas). Adicionalmente, la conductividad térmica considerada está en el extremo más bajo para un catalizador poroso. Si la conductividad se asume en el rango de 0.3 – 0.45 W m⁻¹ K⁻¹, valores que están reportados en la literatura para catalizadores de Ni/Al₂O₃ [23], entonces el número de Prater toma valores de 0.01 – 0.006, correspondientes a diferencias de temperatura máximas 6 a 4 K. Para composiciones del gas alejadas de la entrada del reactor (concentraciones bajas de CO₂) la diferencia de temperatura máxima alcanzable es incluso menor.

3.8. Referencias

- [1] D.E. Mears, Tests for Transport Limitations in Experimental Catalytic Reactors, *Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev.* 10 (1971) 541–547. <https://doi.org/10.1021/i260040a020>.
- [2] S. Ergun, Fluid flow through packed columns, *Chem. Eng. Prog.* 48 (1952) 89–94.
- [3] A.F. Ahlström-Silversand, C.U.I. Odenbrand, Modelling catalytic combustion of carbon monoxide and hydrocarbons over catalytically active wire meshes, *Chem. Eng. J.* 73 (1999) 205–216. [https://doi.org/10.1016/S1385-8947\(99\)00029-7](https://doi.org/10.1016/S1385-8947(99)00029-7).
- [4] A. Kołodziej, J. Łojewska, Experimental and modelling study on flow resistance of wire gauzes, *Chem. Eng. Process. Process Intensif.* 48 (2009) 816–822. <https://doi.org/10.1016/j.cep.2008.10.009>.
- [5] E. Reichelt, M. Jahn, Generalized correlations for mass transfer and pressure drop in fiber-based catalyst supports, *Chem. Eng. J.* 325 (2017) 655–664. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2017.05.119>.
- [6] E. Reichelt, M. Jahn, R. Lange, Derivation and Application of a Generalized Correlation for Mass Transfer in Packed Beds, *Chemie Ing. Tech.* 89 (2017) 390–400. <https://doi.org/10.1002/cite.201600045>.
- [7] N. Wakao, S. Kagueli, T. Funazkri, Effect of fluid dispersion coefficients on particle-to-fluid heat transfer coefficients in packed beds. Correlation of nusselt numbers, *Chem. Eng. Sci.* 34 (1979) 325–336. [https://doi.org/10.1016/0009-2509\(79\)85064-2](https://doi.org/10.1016/0009-2509(79)85064-2).
- [8] H. Martin, The Leveque-analogy or how to predict heat and mass transfer from fluid friction, in: *4th Int. Conf. Heat Transf. Fluid Mech. Thermodyn.*, Cairo, 2005.
- [9] H. Martin, The generalized L ev e equation and its practical use for the prediction of heat and mass transfer rates from pressure drop, *Chem. Eng. Sci.* 57 (2002) 3217–3223. [https://doi.org/10.1016/S0009-2509\(02\)00194-X](https://doi.org/10.1016/S0009-2509(02)00194-X).
- [10] B. Dietrich, Heat transfer coefficients for solid ceramic sponges-Experimental results and correlation, *Int. J. Heat Mass Transf.* 61 (2013) 627–637. <https://doi.org/10.1016/j.ijheatmasstransfer.2013.02.019>.
- [11] A.P. de Wasch, G.F. Froment, Heat transfer in packed beds, *Chem. Eng. Sci.* 27 (1972) 567–576. [https://doi.org/10.1016/0009-2509\(72\)87012-X](https://doi.org/10.1016/0009-2509(72)87012-X).
- [12] S. Kabelac, M. Kind, H. Martin, D. Mewes, K. Schaber, P. Stephan, *VDI-Wärmeatlas*, 11. Auflage, 11th ed., Springer, Berlin/Heidelberg, 2013. <https://doi.org/10.1007/978-3-642-19981-3>.
- [13] H. Martin, M. Nilles, Radiale Warmeleitung in durchstromten Schuttungsrohren, *Chemie Ing. Tech.* 65 (1993) 1468–1477.
- [14] M. Wallenstein, M. Kind, B. Dietrich, Radial two-phase thermal conductivity and wall heat transfer coefficient of ceramic sponges - Experimental results and correlation, *Int. J. Heat Mass Transf.* 79 (2014) 486–495. <https://doi.org/10.1016/j.ijheatmasstransfer.2014.08.003>.
- [15] J. Xu, G.F. Froment, Methane steam reforming, methanation and water-gas shift: I. Intrinsic kinetics, *AIChE J.* 35 (1989) 88–96. <https://doi.org/https://doi.org/10.1002/aic.690350109>.

- [16] F. Koschany, D. Schlereth, O. Hinrichsen, On the kinetics of the methanation of carbon dioxide on coprecipitated NiAl(O)_x, *Appl. Catal. B Environ.* 181 (2016) 504–516. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2015.07.026>.
- [17] R. Guettel, T. Turek, Comparison of different reactor types for low temperature Fischer-Tropsch synthesis: A simulation study, *Chem. Eng. Sci.* 64 (2009) 955–964. <https://doi.org/10.1016/j.ces.2008.10.059>.
- [18] D. Schlereth, O. Hinrichsen, A fixed-bed reactor modeling study on the methanation of CO₂, *Chem. Eng. Res. Des.* 92 (2014) 702–712. <https://doi.org/10.1016/j.cherd.2013.11.014>.
- [19] B. Todd, J.B. Young, Thermodynamic and transport properties of gases for use in solid oxide fuel cell modelling, *J. Power Sources.* (2002). [https://doi.org/10.1016/S0378-7753\(02\)00277-X](https://doi.org/10.1016/S0378-7753(02)00277-X).
- [20] F. Hering, L. Zipperer, Calculation of the viscosity of technical gas mixtures from the viscosity of the individual gases., *Gas u. Wasserfach.* 79 (1936) 69.
- [21] R.H. Perry, D.W. Green, *Perry's Chemical Engineers' Handbook*, 7th ed., McGraw-Hill, New York, 1998.
- [22] C.D. Prater, The temperature produced by heat of reaction in the interior of porous particles, *Chem. Eng. Sci.* 8 (1958) 284–286.
- [23] M. Soomro, R. Hughes, The thermal conductivity of porous catalyst pellets, *Can. J. Chem. Eng.* 57 (1979) 24–28. <https://doi.org/10.1002/cjce.5450570104>.

4. Modelado de reactor con papeles cerámicos catalíticos aplicado a la metanación de CO₂: eficiencia y principales limitaciones

4.1. Ajuste de resultados experimentales con el modelo desarrollado

Los resultados experimentales obtenidos con catalizadores de Ni en el capítulo 2, sección 2.3.1 fueron seleccionados para ajustarse utilizando el modelo. Tanto los catalizadores de Ni impregnado en papel cerámico, como los pellets de Ni/Al₂O₃, se basan en Ni depositado sobre Al₂O₃. En el caso de los catalizadores de papel cerámico, las fibras están compuestas de una mezcla de alúmina y sílice, cuya superficie está cubierta por Al₂O₃ proveniente del ligante que las une. Los resultados experimentales se reprodujeron con el modelo, utilizando las expresiones cinéticas de Xu y Froment [1] que ya se han mostrado en el Capítulo 3, sección 3.4. Para utilizar el modelo para ajustar los resultados experimentales, se adoptan una serie de parámetros y asunciones.

4.1.1. Parámetros para los papeles cerámicos catalíticos

Para las simulaciones, se asumió que el lecho de papel cerámico está hecho de fibras de tamaño uniforme, con un diámetro d_f de 6 μm (6×10^{-6} m), que corresponde al tamaño promedio de las fibras cerámicas. Se asumió que el tamaño de los espacios vacíos entre las fibras d_{vs} corresponde al valor promedio determinado por microtomografía de rayos X (Capítulo 2, sección 2.1.4.), que es de 26 μm (2.6×10^{-5} m). La porosidad del lecho ε_B se consideró uniforme, con un valor de 0.75, de acuerdo al valor obtenido del mismo análisis.

El área superficial externa de las fibras por volumen de lecho a_{gs} aparece en los balances, en los términos de transferencia de calor y masa entre gas y sólido. Este parámetro se calculó como la superficie externa de cilindros muy largos, considerando los valores de diámetro de fibra y porosidad del lecho ya mencionados, como se ve en la ec. 4.1. Debido a los pequeños diámetros de las fibras, el valor obtenido es bastante alto (ver Tabla 4.1) lo que hace previsible que se vea favorecida la transferencia de masa y calor gas-sólido.

$$a_{gs} = (1 - \varepsilon_B) \frac{a_{\text{fiber}}}{V_{\text{fiber}}} = (1 - \varepsilon_B) \frac{4}{d_f} \quad \text{ec. 4.1}$$

Otro parámetro adoptado fue la conductividad térmica de la fibra sólida (λ_s). Las fibras que componen el papel cerámico están hechas de Al₂O₃ and SiO₂ en cantidades similares. Como se ha visto en otros trabajos de nuestro grupo, las fibras no parecen ser cristalinas, sino amorfas, dado que no se han detectado fases de aluminosilicatos en ensayos de XRD (Capítulo 2, sección 2.1.1). La conductividad térmica de materiales vítreos de SiO₂ puede tomar valores entre 1 y 4 W m⁻¹ K⁻¹ [2,3] dependiendo de su composición. La tendencia es que una mezcla más compleja muestre una conductividad térmica menor [4,5]. Como referencia, la mulita, un aluminosilicato común que se utiliza a menudo para estructuras de soporte de catalizadores, tiene una

conductividad térmica de alrededor de $6 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$ [6]. Para esta tesis, se asumió la conductividad térmica de las fibras cerámicas hechas de Al_2O_3 y SiO_2 en un valor de $2.5 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$. Los valores de los parámetros discutidos se resumen en la Tabla 4.1.

Tabla 4.1: Parámetros de las fibras y el lecho catalítico modelados.

Parámetro	Valor	Unidad	Parámetro	Valor	Unidad
d_f	6×10^{-6}	m	ε_B	0.75	-
d_{vs}	2.6×10^{-5}	m	d_{tube}	0.01	m
a_{gs}	1.67×10^5	m^{-1}	L_R	0.02	m
λ_s	2.5	$\text{W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$			

En el modelo, se supone que una capa porosa uniforme de catalizador de espesor δ_{cat} se deposita sobre las fibras, como se muestra en la Figura 4.1. El valor de δ_{cat} es la longitud del dominio donde aplican los balances dentro de la fase de catalizador sólido.

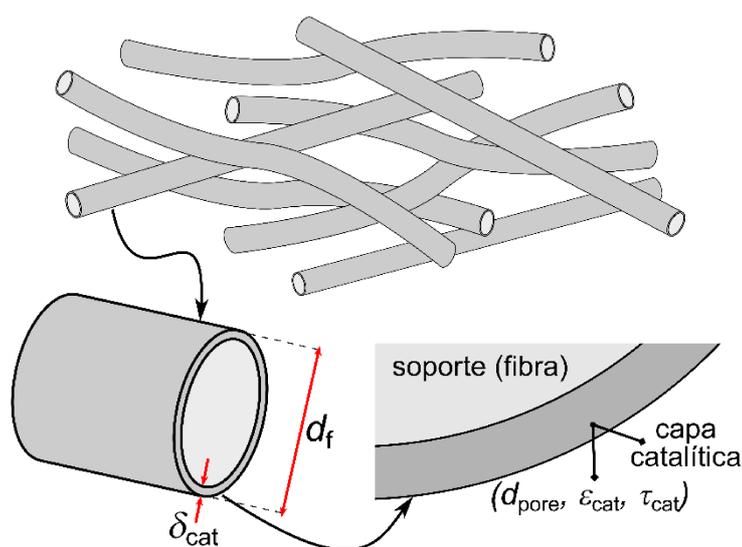


Figura 4.1: Representación esquemática de una capa de catalizador poroso de espesor δ_{cat} sobre fibras cerámicas, que actúan como soporte. El diámetro de fibra d_f se refiere al diámetro externo que incluye la capa de catalizador.

En los catalizadores de papel cerámico preparados, el Ni impregnado forma agregados heterogéneos en la superficie de las fibras. En el Capítulo 2, sección 2.2.1., se observó en las mediciones EDX que el Ni estaba distribuido de manera desigual en diferentes partes del material. Esto hace que sea difícil extraer un valor para δ_{cat} , porque no se observa una capa porosa uniforme. Para dar un valor significativo a δ_{cat} , el espesor de la capa de catalizador se adoptó. Se basa en una capa hipotética de recubrimiento catalítico de 15.2 % en peso de Ni/MgAl₂O₄ (el catalizador con el que se desarrollaron las expresiones cinéticas originales [1]), con lo cual se logra relacionar el volumen de control del sólido con la cinética. La capa catalítica resulta de un cierto espesor, que satisface el contenido de Ni correspondiente a cada catalizador ensayado en los

experimentos de reacción. Así, la fracción volumétrica de catalizador en el reactor x_{cat} es proporcional al contenido de Ni en las evaluaciones catalíticas.

Los valores de x_{cat} y δ_{cat} se calcularon con la ec. 4.2 y la ec. 4.3, considerando una densidad de catalizador ρ_{cat} de 2350 kg m⁻³, el volumen de lecho V_B (1.57x10⁻⁶ m³), y the nominal Ni col contenido nominal de Ni en el lecho W_{Ni} para cada muestra de papel cerámico catalítico. Los resultados se muestran en la Tabla 4.2.

$$\frac{W_{\text{Ni}}/(V_B \times \rho_{\text{cat}})}{15.2 \text{ gNi}/100 \text{ gcat}} = \frac{V_{\text{cat}}}{V_B} = x_{\text{cat}} \quad \text{ec. 4.2}$$

$$x_{\text{cat}} = (1 - \varepsilon_B) \frac{V_{\text{cat}}}{V_{\text{fibers}}} = (1 - \varepsilon_B) \frac{d_f^2 - (d_f - 2 \delta_{\text{cat}})^2}{d_f^2} \quad \text{ec. 4.3}$$

Tabla 4.2: Parámetros de la capa de catalizador sobre fibras del papel cerámico.

Muestra	Contenido Ni en lecho (mg)	x_{cat}	δ_{cat} (m)
2.6%Ni/PCer	9.9	0.017	1.0x10 ⁻⁷
5%Ni/PCer	17.8	0.033	2.0x10 ⁻⁷
10%Ni/PCer	36.5	0.068	4.1x10 ⁻⁷
	d_{pore} (m)	ε_{cat}	τ_{cat}
Todas	1.0x10 ⁻⁸	0.5	4
			ρ_{cat} (kg m ⁻³)
			2350

El diámetro de poro d_{pore} , la porosidad ε_{cat} y la tortuosidad τ_{cat} de la capa de catalizador poroso también se adoptaron, y se muestran en la Tabla 4.2. Se asumió como diámetro de los poros un valor de 10 nm. Este es más bien un tamaño de poro pequeño, lo que permitiría estudiar las potenciales limitaciones internas de transferencia de masa. La porosidad y la tortuosidad son valores típicos para catalizadores porosos [7,8].

4.1.2. Parámetros para el catalizador de pellets

Para simular el lecho de pellets del experimento con el catalizador 5%Ni/Al₂O₃, los parámetros empleados fueron los enumerados en la Tabla 4.3. El diámetro de partícula d_p corresponde al diámetro del pellet como se especificó en el Capítulo 2, sección 2.3.1, y el diámetro de poro d_{pore} corresponde al valor determinado por adsorción de N₂ para el pellet empleado. La densidad del catalizador ρ_{cat} y porosidad ε_{cat} se estimaron a partir de la densidad aparente sólida (3900 kg m⁻³) y el volumen de poro determinado por adsorción de N₂ (0.36 cm³ g⁻¹).

El valor de a_{gs} puede calcularse con la ec. 4.4. La ecuación se multiplica por un factor estimado de 0.1 porque, para los experimentos de reacción, el catalizador se diluyó (con esferas inertes de Al₂O₃ del mismo diámetro) aproximadamente diez veces en volumen. Esto lleva a que el área

activa para la transferencia de calor y masa por volumen de lecho sea 0.1 del área total del lecho de esferas.

$$a_{gs} = 0.1 (1 - \varepsilon_B) \frac{a_{\text{sphere}}}{V_{\text{sphere}}} = 0.1 (1 - \varepsilon_B) \frac{6}{d_p} \quad \text{ec. 4.4}$$

Se supuso que la conductividad del pellet, λ_s , es de $0.3 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$, un valor extraído de la literatura para un pellet de catalizador de $5\% \text{ Ni/Al}_2\text{O}_3$ [9]. La porosidad del lecho ε_B , and tortuosidad del catalizador τ_{cat} se adoptaron a partir de valores típicos para los catalizadores de pellets en un lecho empacado [7,10].

Tabla 4.3: Parámetros del lecho de catalizador de pellets modelado.

Parámetro	Valor	Unidad	Parámetro	Valor	Unidad
d_p	1×10^{-3}	m	d_{pore}	1×10^{-8}	m
a_{gs}	3.6×10^2	m^{-1}	ε_{cat}	0.58	-
ε_B	0.4	-	τ_{cat}	4	-
W	0.2	g	x_{cat}	0.081	-
ρ_{cat}	1650	kg m^{-3}	d_{tube}	0.01	m
λ_p	0.3	$\text{W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$	L_R	0.02	m

4.1.3. Factor de actividad

Los datos cinéticos publicados por Xu y Froment [1] se dan para un catalizador constituido por $\text{Ni/MgAl}_2\text{O}_4$, con un contenido de Ni del 15.2 %, como se consideró previamente. Los catalizadores utilizados para los experimentos de reacción tienen diferentes estructuras de soporte y diferentes contenidos de Ni, por lo que la actividad que presentan es diferente en cada caso. Para describir las actividades de los diferentes catalizadores, se introdujo un factor de actividad (a_f) en el modelo, que multiplica el valor de las constantes cinéticas k_j para las tres reacciones propuestas.

El factor de actividad a_f reúne en un número todas las características de los catalizadores que pueden causar diferencias en las velocidades de reacción intrínsecas y actividades de los catalizadores. Estas características pueden ser el número de sitios activos por unidad de masa de catalizador, la naturaleza de los sitios activos (presencia de diferentes especies de Ni con diferentes actividades [11]), y la interacción con el soporte.

Para reproducir los puntos de conversión de CO_2 experimentales obtenidos con el modelo, este factor de actividad se consideró separadamente para cada catalizador. Los valores resultantes de las conversiones de CO_2 se compararon con los experimentales. Se utilizó un máximo de dos cifras significativas para el factor de actividad, y se consideró un valor como la mejor aproximación cuando suma de cuadrados de los residuos de las conversiones de CO_2 fue la más pequeña.

La Figura 4.2 muestra un ejemplo del criterio utilizado. Las conversiones experimentales a diferentes temperaturas del catalizador 5%Ni/PCer se muestran en símbolos. Las líneas corresponden a tres conjuntos de simulaciones con diferentes valores del factor de actividad a_f . El valor de la suma de cuadrados de los residuos también se muestra en la leyenda. En este ejemplo, el factor de actividad 0.9 es la mejor aproximación de los tres, ya que la suma de cuadrados de los residuos es la más baja.

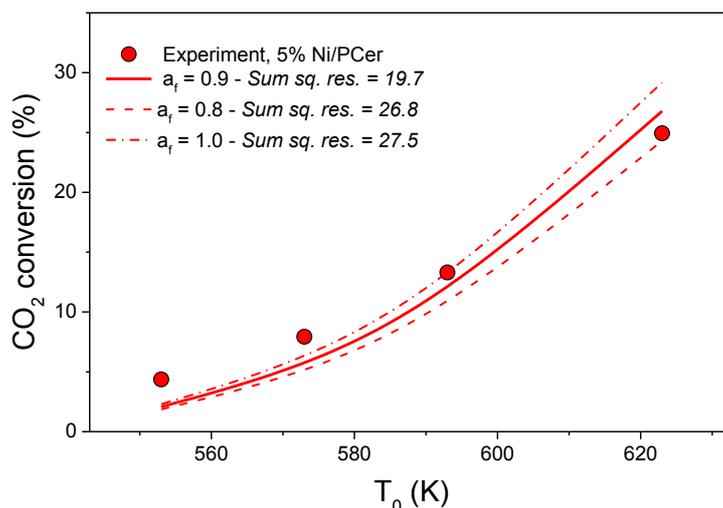


Figura 4.2: Ejemplo del criterio empleado para ajustar el factor de actividad. Símbolos: valores experimentales de conversión de CO₂ para el catalizador 5%Ni/PCer. Líneas: simulaciones con diferentes valores del factor de actividad a_f . La leyenda muestra la suma de cuadrados de los residuos.

Los datos de todos los experimentos realizados con catalizadores de Ni se trataron de esta manera. La Figura 4.3 muestra los resultados del ajuste. Los símbolos corresponden a los valores experimentales de la conversión de CO₂. Las líneas continuas corresponden al mejor ajuste del factor de actividad logrado. Como referencia, la línea discontinua corresponde a la conversión de equilibrio, para la composición de alimentación del experimento con el catalizador de 5%Ni/Al₂O₃ (ver Capítulo 2, sección 2.3.1). La Tabla 4.4 reúne los valores de los factores de actividad para cada caso.

De la Figura 4.3, es evidente que las simulaciones se ajustan hasta cierto punto a los resultados experimentales, pero la tendencia del cambio en las conversiones de CO₂ con la temperatura no se replica de una manera muy precisa. Los valores simulados son bastante pequeños en la región de temperatura más baja. Para los catalizadores de papel cerámico, el modelo predice conversiones alrededor de un 40 – 50 % menores que las medidas para T_0 553 y 573 K. Incluso cuando se eligen valores más altos de a_f las estimaciones a temperaturas más bajas no mejoran significativamente, como se puede ver en la Figura 4.2. En el rango de temperatura más alto, el modelo tiende a predecir conversiones más altas que las observadas en los experimentos. El ajuste general se puede cuantificar hasta cierto punto con el valor de R^2 (Tabla 4.4). Estos valores son superiores a 0.9, pero no tan altos, para los catalizadores de papel cerámico.

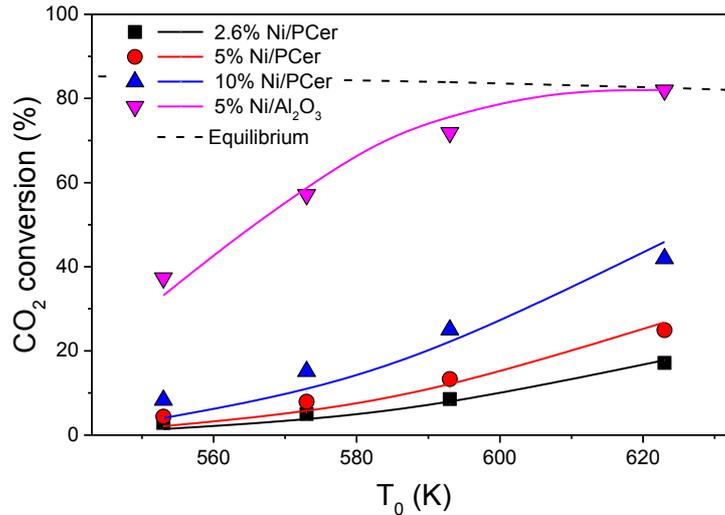


Figura 4.3: Conversiones de CO₂ de los experimentos y simuladas con el factor de actividad mejor ajustado. Símbolos: valores experimentales. Líneas continuas: simulaciones. Línea discontinua: conversión de CO₂ en equilibrio, composición de entrada del experimento con 5%Ni/Al₂O₃.

Tabla 4.4: Mejor ajuste de factores de actividad para los diferentes catalizadores.

Catalizador	a_f	Suma de cuadrados de residuos – conversión CO ₂	R ²
2.6%Ni/PCer	1.1	6.30	0.962
5%Ni/PCer	0.9	19.7	0.946
10%Ni/PCer	0.89	73.5	0.929
5%Ni/Al ₂ O ₃	13	38.0	0.974

En el caso del catalizador de 5% Ni/Al₂O₃ la predicción para la conversión es menor que el valor experimental a 553 K, y se vuelve mayor a 573 y 593 K. A 623 K, la predicción y el experimento son muy similares, y llegan casi al valor de equilibrio. Tanto los datos simulados como los experimentales se aproximan al equilibrio a medida que aumentan las temperaturas y las conversiones, por lo que los valores predichos a 593 y 623 K no son tan diferentes de los experimentales ($R^2 > 0.95$). Sin embargo, la tendencia es la misma para todos los catalizadores: las curvas predichas con el modelo muestran un crecimiento más pronunciado con la temperatura que los valores experimentales, lo que puede estar relacionado con la energía de activación (ver sección 4.1.4).

Los valores predichos y medidos de selectividad hacia CH₄ se muestran en la Figura 4.4. El modelo predice valores de selectividad algo más bajos que los observados experimentalmente. En particular, los catalizadores 5%Ni/PCer y 10%Ni/PCer muestran valores de selectividad muy altos en los experimentos (superiores al 97 %), que no se reproducen tan bien con las simulaciones. La selectividad predicha es menor que los valores experimentales incluso para el catalizador 2.6%Ni/PCer que mostró una selectividad bastante menor en primer lugar, en comparación con los otros catalizadores. El catalizador 5%Ni/Al₂O₃ es muy activo y sus altas velocidades de

reacción hacen que la mayor parte del CO formado a través de la vía de reacción inversa de water-gas shift se convierta en CH₄ mediante metanación, ya que la selectividad de equilibrio hacia CH₄ es cercana al 100 %.

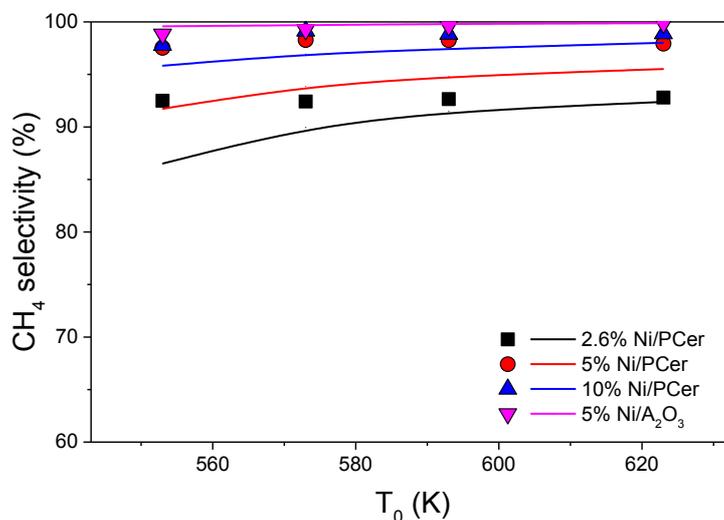


Figura 4.4: Selectividad hacia CH₄ de los experimentos y simulada con el factor de actividad a_f mejor ajustado. Símbolos: valores experimentales. Líneas continuas: simulaciones. La selectividad de equilibrio es cercana al 100 % para todas las temperaturas, y, para mayor claridad, no se dibujó.

4.1.4. Energía de activación

Como se discutió anteriormente, los valores de conversión predichos muestran un aumento más pronunciado con la temperatura que los valores experimentales, cuando simplemente las constantes cinéticas son multiplicadas por el factor de actividad a_f . Con base en la ecuación de Arrhenius, que da la dependencia de las constantes cinéticas con la temperatura (ver ec. 3.36 en el Capítulo 3, sección 3.4), se puede proponer que los valores de las energías de activación $E_{a,j}$ son menores para los catalizadores utilizados en los experimentos.

Las diferencias en la morfología y composición de los soportes catalíticos pueden modificar los valores de las energías de activación, ya que pueden aparecer diferentes especies superficiales de Ni. Además de eso, Xu y Froment [1] desarrollaron su cinética para el reformado con vapor a temperaturas altas (773 – 848 K), y para la metanación de CO₂ en un rango de temperatura más alto (573 – 673 K) que el considerado en este estudio, lo cual puede también provocar ligeras diferencias en la energía de activación. La mayoría de los trabajos que tratan sobre la metanación de CO₂ en catalizadores de Ni no informan las energías de activación para las tres reacciones separadas, porque desprecian la formación de CO a través de la reacción de cambio inverso de agua-gas, y la subsecuente reacción de metanación de CO. En general, solo se informa un valor, una energía de activación aparente para la formación de CH₄, que a menudo se calcula a partir de las velocidades de reacción observadas a valores bajos de conversión, empleando un enfoque de reacción no reversible y ley de potencia (ec. 4.5, ec. 4.6).

$$r_{\text{obs}} = k(T) c_{\text{CO}_2}^n c_{\text{H}_2}^m \quad \text{ec. 4.5}$$

$$\frac{r_{\text{obs}}(T_1)}{r_{\text{obs}}(T_2)} = \frac{k(T_1)}{k(T_2)} = \exp \left[\frac{E_{\text{a,app}}}{R} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right) \right] \quad \text{ec. 4.6}$$

Los valores de la energía de activación aparente para la formación de CH₄ en la literatura varían de 75 a 120 kJ mol⁻¹ para catalizadores de Ni/Al₂O₃ [12–17]. La Tabla 4.5 muestra la energía de activación aparente calculada para el catalizador Ni/MgAl₂O₄ y los catalizadores de papel cerámico usados en este estudio. No se realizó ninguna estimación para el catalizador de 5%Ni/Al₂O₃ porque no se realizaron mediciones a bajas conversiones con él. Todos los valores calculados caen dentro del rango de la literatura, pero es notable que los valores de energía de activación aparente para los catalizadores de papel cerámico son bastante similares entre ellos, mientras que el del catalizador Ni/MgAl₂O₄ es algo más alto. En la misma línea, Schlereth y Hinrichsen [18] observaron que el modelo de Xu y Froment [1] sobrestimaba ligeramente la energía de activación cuando lo utilizaron para reproducir los resultados experimentales de un catalizador de Ni/ZrO₂ publicado por Schoder et al. [19]. Ducamp et al. [20] usaron un catalizador comercial 14 – 17 % Ni/Al₂O₃ para metanación de CO₂, y ajustaron la cinética de Xu y Froment estimando sus propias energías de activación, lo que resultó en valores alrededor de un 10 – 14 % menores que los originales para las tres reacciones. Asimismo, Oliveira et al. [21] usaron un catalizador comercial 15 % Ni/Al₂O₃ para reformado con vapor. También ajustaron los resultados a la cinética Xu y Froment, obteniendo valores de energías de activación en torno a un 10 % inferiores a los valores originales. Siguiendo estos argumentos y referencias, es razonable considerar que los valores de energía de activación para los catalizadores de papel cerámico y para el catalizador de 5%Ni/Al₂O₃ sean ligeramente más bajos que los valores originales publicados para el catalizador de Ni/MgAl₂O₄.

Tabla 4.5: Energías de activación aparentes para la metanación de CO₂ methanation.

Catalizador	$E_{\text{a,app}}$ (kJ mol ⁻¹)
Ni/MgAl ₂ O ₄ ^a	118
2.6%Ni/PCer	76
5%Ni/PCer	79
10%Ni/PCer	80

^aCatalizador del trabajo de Xu y Froment [1].

4.1.5. Ajuste de factores de actividad con nuevos valores de energías de activación

Para ajustar los resultados de conversión de CO₂ con mayor precisión, se utilizaron en el modelo energías de activación ligeramente menores para las tres reacciones. Esto se hizo por simplicidad,

ya que un estudio cinético, necesario para determinar el valor exacto de cada energía de activación, no está dentro del alcance de este trabajo. El enfoque ya descrito en la sección 4.1.3 se utilizó para ajustar nuevos valores del factor de actividad a_f para cada catalizador. Los nuevos valores de energías de activación se fijaron en 86 % de los valores originales (listados en la Tabla 3.2, Capítulo 3), porque permitieron ajustar los resultados experimentales con éxito para los cuatro catalizadores. Los valores finales de las energías de activación y factores de actividad se muestran en la Tabla 4.6.

Tabla 4.6: Valores modificados de energías de activación y mejor ajuste de factores de actividad para los diferentes catalizadores.

Todos los catalizadores	$E_{a,1}$ (kJ mol ⁻¹)	$E_{a,2}$ (kJ mol ⁻¹)	$E_{a,3}$ (kJ mol ⁻¹)
	206.1	57.6	209.6
Catalizador	a_f	Suma de cuadrados de residuos – conversión CO ₂	R ²
2.6%Ni/PCer	0.82	0.59	0.995
5%Ni/PCer	0.66	0.30	0.998
10%Ni/PCer	0.64	0.62	0.999
5%Ni/Al ₂ O ₃	6.0	0.85	0.999

La Figura 4.5 muestra las conversiones experimentales de CO₂ y los nuevos valores predichos, con los valores modificados de las energías de activación, y el mejor ajuste de los factores de actividad. Es evidente que el ajuste es significativamente mejor que el de la Figura 4.3. Las sumas de los cuadrados de los residuos son mucho más pequeñas que para el conjunto anterior de simulaciones, y muy similares para todas las muestras (ver Tabla 4.6). Además, el valor de R² para el ajuste es superior a 0.99 para todas las muestras. El enfoque propuesto parece estar de acuerdo con los valores experimentales para todos los catalizadores probados, siendo muy precisa la dependencia de la conversión con la temperatura.

Para los catalizadores de papel cerámico, el incremento en la conversión es aproximadamente proporcional al contenido de Ni, ya que duplicar el porcentaje de Ni produce el doble de conversión para valores inferiores al 20 %. Los valores ajustados de los factores de actividad para los catalizadores de papel cerámico son comparables, especialmente para 5%Ni/PCer y 10%Ni/PCer. Dado que el cambio en la carga de metal se tiene en cuenta en la fracción volumétrica del catalizador en el reactor x_{cat} , el factor de actividad representa principalmente las diferencias en la naturaleza y distribución de las especies activas, lo que sugiere características superficiales similares para las muestras de papel cerámico con diferente contenido de Ni. En este contexto, el factor de actividad ligeramente más alto para 2.6%Ni/PCer podría indicar un mayor grado de distribución de los sitios activos, o mayores cantidades de especies más activas cuando se incorporó una menor carga de metal en las fibras de papel cerámico, lo cual es un fenómeno común, especialmente para catalizadores impregnados [22].

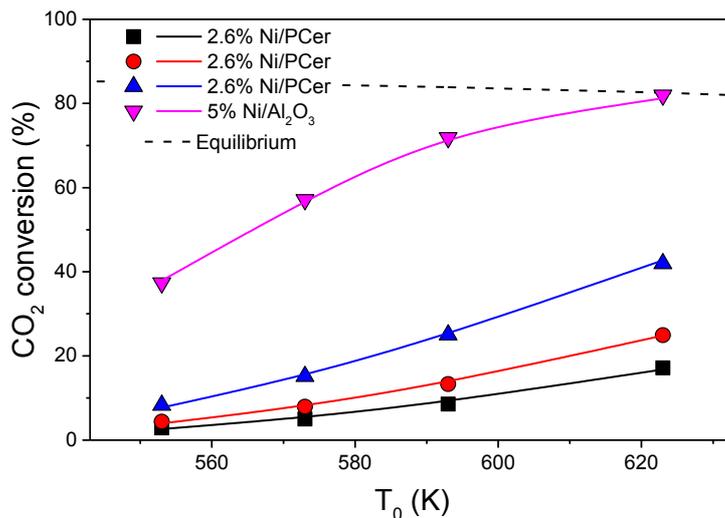


Figura 4.5: Conversiones de CO_2 de los experimentos y simuladas con el factor de actividad a_f mejor ajustado (Tabla 4.6), y menores valores de energías de activación $E_{a,j}$. Símbolos: valores experimentales. Líneas continuas: simulaciones. Línea discontinua: conversión de CO_2 en equilibrio, composición de entrada del experimento con 5%Ni/Al₂O₃.

El catalizador de pellets 5%Ni/Al₂O₃ fue ajustado con un factor de actividad 9 veces mayor al de 5%Ni/Al₂O₃, que tiene el mismo contenido de Ni por masa de catalizador. Siguiendo el razonamiento anterior, esto significaría que el catalizador de pellets es un orden de magnitud más activo que el catalizador de papel cerámico del mismo contenido de Ni. La actividad mejorada podría deberse a una combinación de especies de Ni más activas y una mejor distribución de los sitios activos. Un factor importante es probablemente, como se muestra en el Capítulo 2, sección 2.3.1, La superficie específica de los soportes, que es alrededor de 7.5 veces mayor para el pellet que para el papel cerámico. Mientras que el pellet tiene elevada porosidad y permite la deposición de material activo en un área superficial más alta, las fibras de papel cerámico son lisas y el Ni se deposita en agregados en la superficie, como sugieren los resultados de ensayos de EDX (ver Capítulo 2, sección 2.2.1).

La selectividad hacia CH₄ también cambió con la nueva estimación de las energías de activación (Figura 4.6). Los valores predichos son una mejor aproximación a los experimentales que el conjunto anterior de simulaciones, particularmente para los catalizadores 5%Ni/PCer y 10%Ni/PCer, para los cuales la selectividad lograda hacia CH₄ es superior al 95 %. Para 2.6%Ni/PCer, la selectividad fue algo menor, alrededor del 92 %. Esto podría deberse a efectos del tamaño de las partículas de Ni, que se discuten brevemente en el Capítulo 2, sección 2.3.1, por lo que el modelo cinético tal como se usó podría no ser tan preciso como para los otros catalizadores.

Debido al buen ajuste de la conversión y selectividad lograda con el modelo para todos los catalizadores utilizados, los valores de energía de activación estimados se mantuvieron para los estudios de simulación, ya que aparentemente representan los catalizadores de Ni en este estudio con precisión.

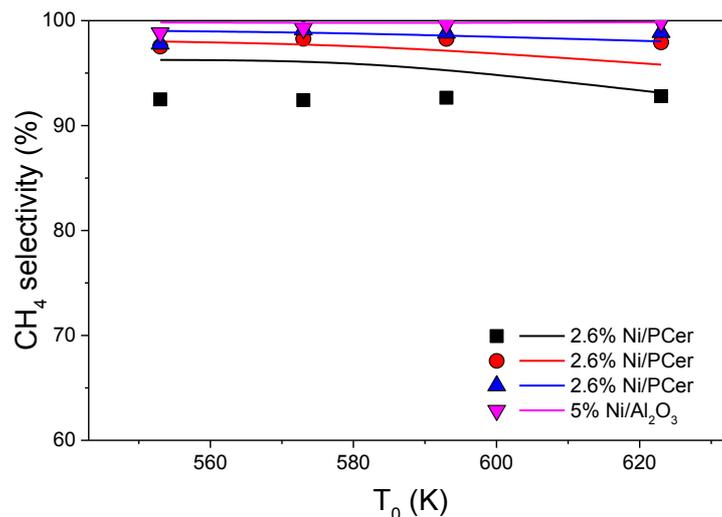


Figura 4.6: Selectividad hacia CH₄ experimental, y simulada con el mejor ajuste del factor de actividad α_f (Tabla 4.6). Símbolos: valores experimentales. Líneas continuas: simulaciones. La selectividad de equilibrio es cercana al 100 % para todas las temperaturas. Para mayor claridad, no se dibujó.

Las simulaciones muestran una tendencia a una menor selectividad cuando el contenido de Ni es menor, para cada temperatura. Esto sucede porque a medida que se incrementan las velocidades de reacción, el CO se forma más rápido a través de la reacción inversa de water-gas shift y se consume más rápido a través de la metanación de CO. Para ilustrar esto, la Figura 4.9 muestra los perfiles de la fracción molar de CO a lo largo de la posición axial del reactor. El mayor contenido de Ni en los catalizadores de papel cerámico (que está ligado a mayores conversiones) se traduce en una formación y consumo más rápido del CO, por lo que a la salida del reactor la concentración es menor. Para el catalizador Ni/Al₂O₃, la mayor actividad conduce a velocidades mucho mayores de formación y consumo de CO. Un pico de concentración más alto es observable cerca de la entrada, pero la concentración de CO de salida es la más baja y, por lo tanto, la selectividad hacia CH₄ es la mayor. El mayor grado de avance de la reacción lleva a composiciones más cercanas a las de equilibrio, con $y_{CO} = 1.4 \times 10^{-4}$.

Durante los experimentos, solo se conocía la temperatura de entrada T_0 . No se midió la temperatura dentro del reactor o del catalizador, porque no era posible introducir una termocupla sin romper la estructura del papel cerámico. Con el modelo, fue posible predecir las temperaturas dentro del reactor para cada experimento simulado. Para los catalizadores de papel cerámico, los incrementos de temperatura predichos son bastante pequeños. Los mayores aumentos de temperatura corresponden al catalizador 10%Ni/PCer, que mostró las conversiones más altas y, por lo tanto, la mayor cantidad de calor liberado por la reacción. Dado que se supone que las propiedades de transferencia de calor son las mismas para todos los catalizadores de papel cerámico, se espera que las temperaturas sean más altas para este catalizador que para los otros catalizadores de papel cerámico. Sin embargo, los incrementos resultan aún muy pequeños, y la temperatura máxima alcanzada es solo 3.5 K mayor que en la entrada, para $T_0 = 623$ K. Esto

podría considerarse operación isotérmica para el reactor experimental, lo cual está respaldado por el hecho de que la energía de activación aparente en la Tabla 4.5 es muy similar para todos los catalizadores de papel cerámico.

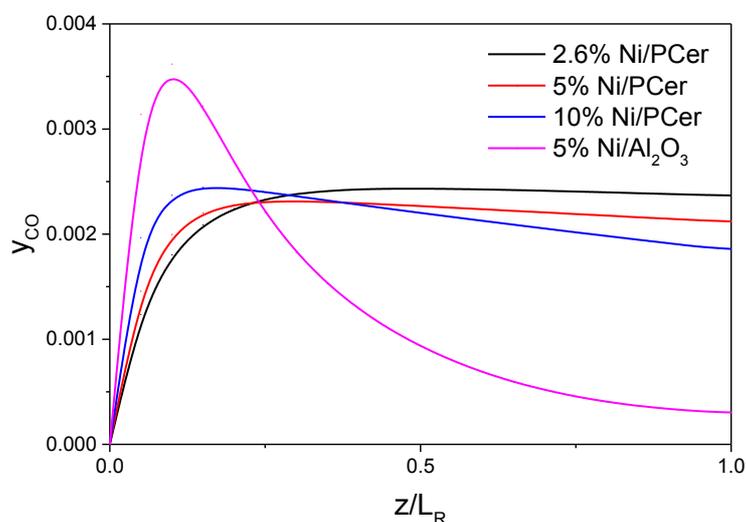


Figura 4.7: Detalle de las predicciones de los experimentos con el modelo. Perfiles de fracción molar de CO para diferentes catalizadores, con $T_0 = 623$ K.

Sin embargo, para 5%Ni/Al₂O₃, los incrementos de temperatura previstos son más significativos. La Figura 4.8 muestra los perfiles de temperatura para este catalizador, para $T_0 = 623$ K. La temperatura máxima del sólido es alrededor de 25 K mayor que en la entrada, y también es 13 K más alta que la temperatura del gas en el mismo punto. Esto muestra que tanto la transferencia de calor gas-sólido como la transferencia de calor hacia la pared podrían convertirse en factores limitantes para trabajar con estos pellets. El calor se libera debido a la reacción a una velocidad más rápida de lo que el gas puede eliminar el calor del sólido y transferirlo hacia la pared. Por lo tanto, es poco probable que el reactor haya funcionado de forma isotérmica durante el experimento con este catalizador. Esto podría conducir a severas limitaciones de transferencia de calor en el escalado del reactor, con la aplicación de diámetros de pellet y de tubo mayores.

A modo de breve comparación, la eficiencia del reactor para los catalizadores 10%Ni/PCer y 5%Ni/Al₂O₃ se muestra en la Figura 4.9. La diferencia en el desarrollo del perfil de temperatura se traduce en pérdidas de eficiencia debido a limitaciones de transferencia de calor ΔE_T (ver ec. 3.44, Capítulo 3, sección 3.5.4), que se calculan con respecto a la temperatura máxima desarrollada en cada caso. Las pérdidas de eficiencia debidas a las limitaciones de transferencia de calor son de alrededor de 0.1 para el catalizador de pellets, pero las pérdidas más importantes se deben a las limitaciones internas de transferencia de masa (ΔE_{int}), que alcanzan un valor de aproximadamente 0.45. Dado que los pellets utilizados en los experimentos tienen solo 1 mm de diámetro, es previsible que pellets más grandes, generalmente aplicables a escala técnica, presenten limitaciones de difusión aún más marcadas. El catalizador de papel cerámico, por su parte, presenta un valor muy pequeño de ΔE_T (menor que 0.02). Las pérdidas de eficiencia debidas a la transferencia de masa (interna y externa) son tan pequeñas que no se aprecian en el gráfico

de barras, y en total, la eficiencia del reactor es cercana a 1. Por lo tanto, a diferencia del pellet, los sitios activos de los catalizadores de papel cerámico se utilizan mucho mejor, casi sin pérdidas de eficiencia, con un desarrollo del perfil de temperatura casi nulo. Por otro lado, el pellet es más activo y alcanza mayores conversiones para los mismos caudales de alimentación.

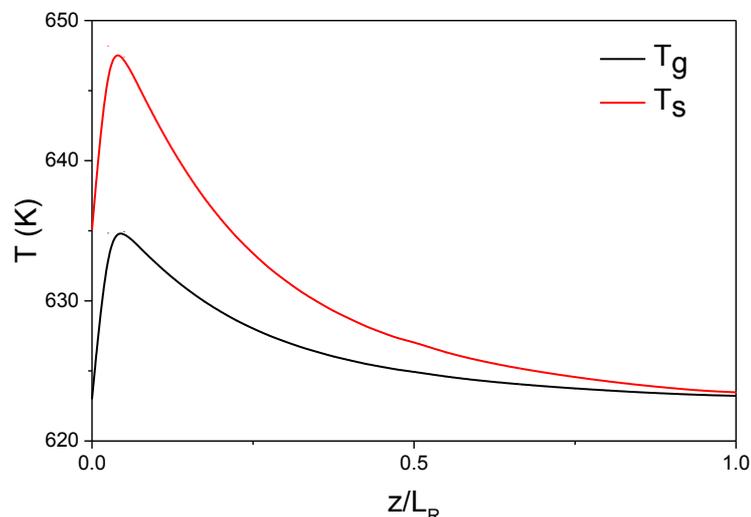


Figura 4.8: Detalle de las predicciones de los experimentos con el modelo. Perfiles de temperatura para 5%Ni/Al₂O₃ con T₀ = 623 K.

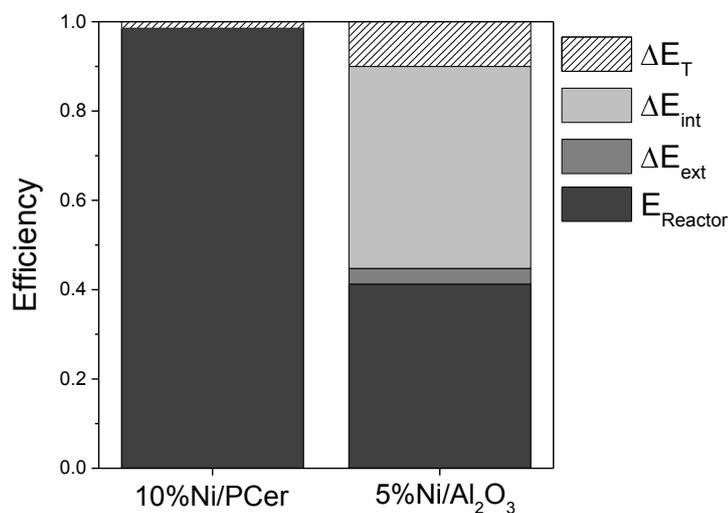


Figura 4.9: Detalle de las predicciones de los experimentos con el modelo. Eficiencia para 10%Ni/PCer y 5%Ni/Al₂O₃, con T₀ = 623 K (ver definiciones en Capítulo 3, sección 3.5.4).

4.2. Eficiencia y limitaciones de los papeles cerámicos catalíticos

Se realizó un estudio de simulación para analizar el rendimiento y las principales limitaciones de los catalizadores de papel cerámico. Los respectivos resultados son la base para un diseño óptimo del reactor y para utilizar los grados de libertad que proporcionan estos materiales de manera

óptima. Para esta sección, el objetivo fue estudiar la eficiencia de los catalizadores de papel cerámico y determinar si el transporte de masa y calor podría limitar la producción y la eficiencia de un reactor relleno con un catalizador de papel cerámico.

Las simulaciones se basaron en los parámetros utilizados para el catalizador 10%Ni/PCer (ver Tabla 4.2). Se utilizaron las energías de activación ajustadas a los datos experimentales (Tabla 4.6) ya que resultaron más precisas para representar los catalizadores de papel cerámico. Se simularon también catalizadores con actividad 1, 2, 3 y 4 veces la del catalizador 10%Ni/PCer, y esto se denominó "actividad relativa" (RA). El objetivo fue simular una actividad incrementada de los materiales, que podría provenir de una mejor distribución y propiedades superficiales de la fase activa, como resultado de métodos de preparación diversos. La posibilidad de incrementos en actividad en catalizadores fibrosos se exploró con base en resultados reportados en la literatura por autores como Ahlström-Silversand y Odenbrand [23,24], quienes propusieron un método de spray térmico para depositar una capa catalítica porosa sobre fibras metálicas de una malla de alambre, o Tuler et al. [25], quienes utilizaron un método de spray seco para depositar el metal activo metálico sobre el papel cerámico, y lograron una mejor distribución del material sobre las fibras, en comparación con el método de impregnación.

Como base de comparación para las simulaciones, se establecieron dos parámetros. En primer lugar, la conversión de CO₂ a la salida del reactor se fijó en 66%. Este es un valor lo suficientemente alto como para que se puedan observar diferencias en los reactores simulados, mientras que todavía está lo suficientemente lejos de la conversión de equilibrio como para que se pueda alcanzar con una longitud de reactor moderada. En segundo lugar, la temperatura máxima dentro del reactor T_{\max} se fijó en 623 K. Esta temperatura proporciona elevadas velocidades de reacción y es de relevancia en lo práctico, pero al mismo tiempo es lo suficientemente baja como para limitar el daño al catalizador por sinterización o degradación. El equilibrio es favorable para la producción de CH₄ en estas condiciones. A 623 K y 1000 kPa, la conversión de CO₂ de equilibrio es del 96 % y la selectividad hacia CH₄ es superior al 99 %. Por lo tanto, para las condiciones elegidas de conversión y temperatura máxima, se asegura el régimen cinético, donde el equilibrio químico no interfiere significativamente con los resultados de la simulación obtenidos.

El flujo molar (caudal molar por unidad de área transversal, G_{mol}) se mantuvo constante para todas las simulaciones, en un valor de 10 mol s⁻¹ m⁻². La temperatura de entrada T_0 y la longitud del reactor L_R se variaron para cada simulación, para asegurar que se alcanzaran los valores deseados de conversión y temperatura máxima T_{\max} . Se simularon tres diámetros de tubo diferentes, 0.01, 0.02 y 0.025 m, las cuales corresponden a dimensiones realistas para un tubo individual dentro de un reactor multitubular, generalmente aplicados en escala técnica [26–28]. La Tabla 4.7 resume las condiciones empleadas en las simulaciones.

Tabla 4.7: Parámetros para simulaciones del estudio de eficiencia del reactor con un catalizador de papel cerámico.

Parámetro	Valor	Unidad	Parámetro	Valor	Unidad
G_{mol}	10	mol s ⁻¹ m ⁻²	d_{tube}	0.01, 0.02, 0.025	m
p_{in}	1000	kPa	L_{R}	variable	m
$y_{\text{H}_2,\text{in}}/y_{\text{CO}_2,\text{in}}$	4	-	X_{CO_2}	66	%
T_0	variable	K	T_{max}	623	K
RA	1 – 4	-			

4.2.1. Productividad del reactor

La Figura 4.10 muestra los resultados de la productividad en función de la actividad relativa del catalizador. Está claro que la productividad por volumen de reactor crece a medida que aumenta el factor de actividad para todos los diámetros de tubo. Esto es de esperar, ya que se pueden lograr velocidades de reacción más altas en cada posición del reactor. El metano se forma a una velocidad más alta en cada punto del reactor y, por lo tanto, se necesita un volumen de reactor más pequeño para lograr la misma conversión. Para un reactor diferencial, se esperaría un incremento proporcional en la productividad, pero las altas conversiones y las longitudes necesarias del reactor dan como resultado un comportamiento integral del reactor para estas simulaciones, por lo que las desviaciones de la linealidad se deben a gradientes axiales de concentración y de temperatura.

El incremento en la productividad a medida que aumenta la actividad del catalizador es más pronunciado para el diámetro del tubo de 0.01 m. Al duplicar la actividad relativa de 1 a 2, la productividad crece 77 %, mientras que solo crece 17 % para el tubo de 0.02 m de diámetro. Al duplicar la actividad relativa de 2 a 4, el crecimiento es 52 % y 10 % respectivamente. Para el tubo de 0.025 m de diámetro, duplicar la actividad relativa de 1 a 2 produce un aumento de productividad de solo 6 %. Esta comparación parece indicar que la mayor actividad del catalizador se emplea más efectivamente con el tubo de menor diámetro, produciendo así un volumen de reactor menor y mejorando la productividad. El diámetro del tubo de 0.025 m muestra muy baja utilización del catalizador, no solo al incrementar la actividad, sino también en comparación con los diámetros de tubo más pequeños. Para una actividad relativa de 1, el valor de la productividad para este tubo es menos del 50 % de la productividad para el tubo de 0.01 m de diámetro, lo que significa que la longitud necesaria del reactor para lograr el mismo valor de conversión es más que el doble. La Tabla 4.8 compara los valores de producción y productividad para los tres diámetros de tubo, así como la longitud del reactor. Aunque un tubo de 0.025 m de diámetro conlleva una producción mayor que los diámetros de tubo más pequeños, el incremento en el volumen del reactor necesario para esta mayor producción es desproporcionado, lo que se traduce en una

menor productividad. El costo del lecho de catalizador más grande podría no estar justificado, si en su lugar se puede usar una mayor cantidad de tubos más pequeños, aunque el costo de los tubos puede escalar en ese caso.

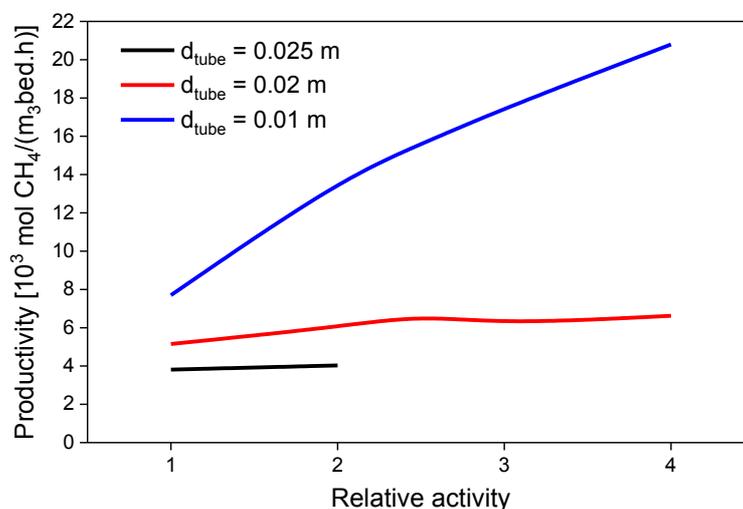


Figura 4.10: Productividad del reactor en función de la actividad relativa del catalizador.

Tabla 4.8: Producción y productividad para los tres diámetros de tubo.

RA (-)	d_{tube} (m)	Producción (mol _{CH₄} h ⁻¹)	Productividad (10 ³ mol _{CH₄} h ⁻¹ m _{bed} ⁻³)	L_R (m)
1	0.01	0.375	7.70	0.62
1	0.02	1.50	5.15	0.925
1	0.025	2.34	3.81	1.25
2	0.01	0.375	13.7	0.345
2	0.02	1.5	6.04	0.73
2	0.025	2.34	4.03	1.26

La razón de la menor utilización del catalizador con los diámetros de tubo más grandes es la eliminación de calor menos eficiente, que desvía el funcionamiento del reactor de las condiciones isotérmicas. Los diámetros de tubo más grandes dificultan la eliminación de calor al aumentar la distancia para la dispersión de calor radial, y también tienen un impacto en la transferencia de calor cerca de la pared al reducir el área de superficie disponible por unidad de volumen (ecs. 3.25, 3.29 y 3.31, Capítulo 3, sección 3.3.4).

Para el tubo de 0.025 m de diámetro, y utilizando valores de actividad relativa superiores a 2, el objetivo de alcanzar un valor de conversión de CO₂ del 66 % manteniendo una temperatura máxima de 623 K se vuelve inalcanzable desde una perspectiva práctica. El reactor opera en una región de inestabilidad paramétrica donde la temperatura máxima es muy sensible a pequeños

incrementos en T_0 , y puede ocurrir un runaway térmico. No se pudieron encontrar las soluciones numéricas debido a dificultades con la convergencia. Se observa el mismo comportamiento de runaway para un tubo de 0.02 m de diámetro cuando la actividad relativa aumenta más allá de un valor de 4. La ocurrencia de un runaway o disparo térmico deriva de las fuertes limitaciones radiales a la transferencia de calor, que se traducen en una pobre eliminación del calor de reacción e insuficiente enfriamiento del reactor.

4.2.2. Eficiencia del reactor y pérdidas de eficiencia

La Figura 4.11 muestra los resultados calculados de eficiencia del reactor (definida en la ec. 3.43, Capítulo 3, sección 3.5.4) en función de la actividad relativa de los catalizadores. El tubo de 0.01 m de diámetro muestra los valores más altos de eficiencia para todas las actividades relativas, lo cual es consistente con las productividades más altas logradas, ya que el catalizador se utiliza en un mayor grado. Si bien los valores de eficiencia se reducen a medida que aumenta la actividad intrínseca, la caída es más pronunciada para los diámetros más grandes, alcanzando valores bastante bajos para actividades relativas más altas. Por ejemplo, el tubo de 0.02 m de diámetro produce un valor de eficiencia de 0.38 para una actividad relativa de 2, mientras que el tubo de 0.025 m de diámetro muestra un valor de eficiencia de 0.23 para la misma actividad.

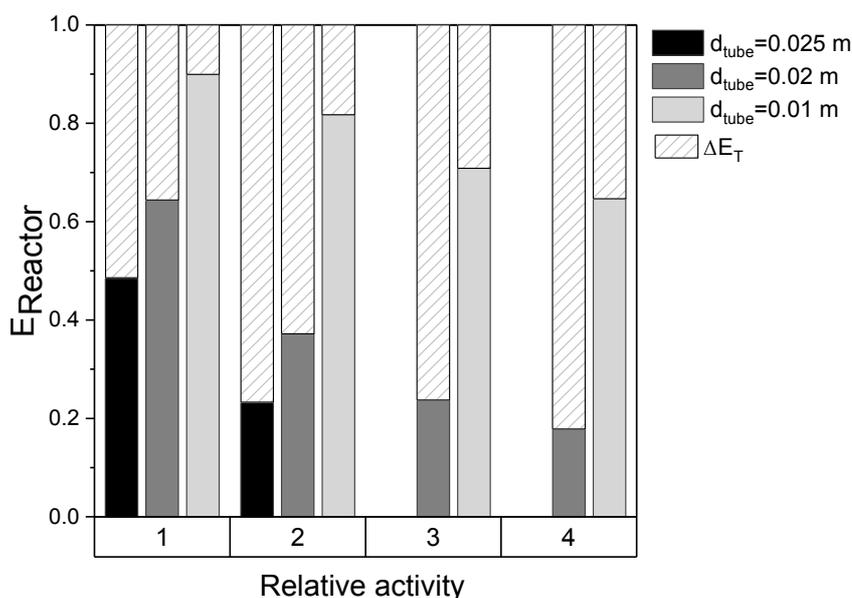


Figura 4.11: Eficiencia (barras sólidas) y pérdidas de eficiencia (barras rayadas) para diferentes actividades relativas y diámetros de tubo. Los valores de las pérdidas de eficiencia debidas a transferencia de masa interna y externa (ΔE_{int} , ΔE_{ext}) son del orden de 10^{-6} , y pueden considerarse despreciables.

Dado que el flujo molar de entrada por área de sección transversal (G_{mol}) permanece constante durante todas las simulaciones, se espera que las variaciones de la transferencia de masa externa debido a los cambios en el diámetro del tubo sean insignificantes. El número de Sherwood para estas simulaciones es de alrededor de 0.36, que es un valor bastante pequeño, debido a las bajas

velocidades del gas utilizadas en este estudio, y al pequeño diámetro de las fibras. Sin embargo, un diámetro de fibra tan pequeño proporciona una gran superficie geométrica. La transferencia de masa externa, de esta manera, es lo suficientemente rápida como para que no haya una diferencia significativa en las concentraciones en la superficie del catalizador y el volumen del gas, y las pérdidas de eficiencia sean despreciables.

Las limitaciones a la transferencia de masa interna pueden registrar variaciones entre diferentes diámetros de tubo, debido a los incrementos en las velocidades de reacción a temperaturas elevadas. Sin embargo, esto no tiene un gran impacto en la eficiencia, debido al fino espesor de la capa de catalizador, que es de $0.41 \mu\text{m}$. Las limitaciones son despreciables, debido a la longitud de difusión tan pequeña. De hecho, con la actividad relativa más alta (4), y el tubo de 0.025 m de diámetro, las pérdidas de eficiencia debidas a los efectos de difusión son del orden de 1×10^{-6} .

Es evidente que las limitaciones de transferencia de calor son la principal causa de las pérdidas de eficiencia y dependen en gran medida del diámetro del tubo. Dado que las temperaturas de la fase sólida y gaseosa resultaron ser prácticamente idénticas a lo largo del reactor para todas las simulaciones ($T_s = T_g = T$), se concluye que no existen limitaciones relevantes de transferencia de calor gas-sólido. Esto se debe a la alta área de superficie geométrica de las fibras, de manera similar a la transferencia de masa externa, aunque el número de Nusselt se encuentra en el rango inferior ($Nu \approx 0.15$). Por tanto, las principales pérdidas de eficiencia provienen de la eliminación de calor radial limitada a través del medio de enfriamiento.

Los diámetros de tubo más grandes desarrollan un perfil de temperatura más pronunciado a lo largo de la dirección axial, debido a la menor área de superficie específica para la eliminación de calor y a una mayor distancia para la dispersión térmica radial. A su vez, la temperatura de entrada y enfriamiento debe ser menor para mantener T_{max} en el valor establecido de 623 K . Este efecto puede observarse en la Figura 4.12, donde se muestran los perfiles de temperatura para una actividad relativa de 1 y diferentes valores de d_{tubo} . Se puede ver que el diámetro del tubo más grande de 0.025 m muestra el perfil de temperatura más pronunciado, y que la temperatura de entrada T_0 debe mantenerse en un valor más bajo de 586.8 K , para evitar que T_{max} crezca más allá de 623 K . En contraste, el diámetro del tubo de 0.01 m puede operar mucho más cerca de las condiciones isotérmicas, y la temperatura de entrada es de 615.7 K . Las consecuencias de perfiles de temperatura y operación tan diferentes se pueden apreciar en los valores de eficiencia: resulta un valor de 0.48 para el tubo de 0.025 m de diámetro y 0.90 para el tubo de 0.01 m de diámetro, por lo que el grado de utilización del catalizador casi se duplica.

Las consecuencias sobre las velocidades de reacción, que son la base del análisis de eficiencia, son las siguientes. Las velocidades de reacción y, por tanto, la liberación de calor de reacción, aumentan rápidamente inmediatamente después de la entrada del reactor, debido a las altas concentraciones de reactivos y al aumento de la temperatura. El aumento de temperatura también incrementa la fuerza impulsora para la transferencia de calor radial, ya que se supone que la temperatura de la pared es constante. Dado que la cinética es bastante sensible a las presiones parciales de los reactivos (en particular a la presión parcial de H_2), las velocidades de reacción disminuyen a medida que aumenta la conversión, lo que se compensa en exceso por el aumento

de temperatura antes de alcanzar la temperatura máxima en el reactor. A la temperatura máxima, la producción de calor por reacción es igual a la eliminación de calor. En lo que sigue, la producción de calor disminuye al disminuir las concentraciones de reactivo y, por lo tanto, las velocidades de reacción. La eliminación de calor radial excede la producción de calor y, por lo tanto, la temperatura del reactor se acerca nuevamente a T_0 , debido al enfriamiento eficiente. Por tanto, el perfil de temperatura más pronunciado es responsable de un perfil de velocidad de reacción más pronunciado en los diámetros de tubo más grandes, lo que finalmente conduce a valores promedio más pequeños y, por lo tanto, a una eficiencia más baja. En resumen, la eficiencia disminuye debido a la creciente desviación de la operación isotérmica a la temperatura máxima permitida de 623 K.

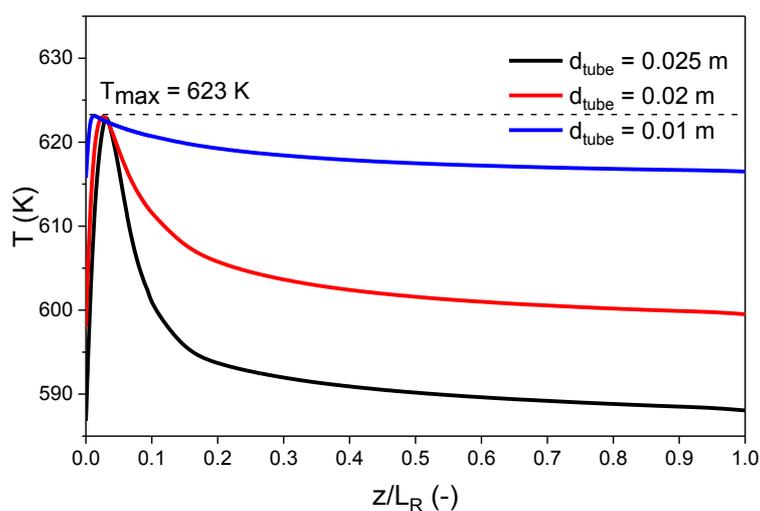


Figura 4.12: Perfiles de temperatura para una actividad relativa de 1 y diferentes diámetros de tubo.

4.2.3. Caída de presión

Como consecuencia de los perfiles pronunciados de temperatura y velocidad de reacción, las velocidades medias de reacción pueden volverse bastante bajas. Por lo tanto, la longitud del reactor podría incluso tener que incrementarse para alcanzar la conversión deseada, lo que reduce aún más la productividad por volumen de reactor. Para una actividad relativa de 2, por ejemplo, las longitudes necesarias del reactor (de mayor a menor diámetro del tubo) son 1.26 m, 0.73 m y 0.34 m. Tales incrementos en la longitud del reactor también provocan mayores caídas de presión, como se puede ver en la Figura 4.13. En particular, para un tubo de 0.025 de diámetro, la caída de presión es bastante más alta que los valores de operación en la escala técnica, que generalmente se prefiere que sea inferior al 10 % de la presión total de entrada por razones económicas [29].

La caída de presión disminuye a medida que aumenta la actividad intrínseca en todos los casos, porque disminuye la longitud necesaria del reactor. Sin embargo, la mayor velocidad de generación de calor que sigue a la entrada del reactor provoca un perfil de temperatura aún más pronunciado, lo que conduce a menores tasas de reacción promedio. Esto tiende a aumentar la longitud del

reactor, compensando el incremento en la actividad intrínseca y causando que la curva de caída de presión se aplane para los valores más altos de actividad relativa.

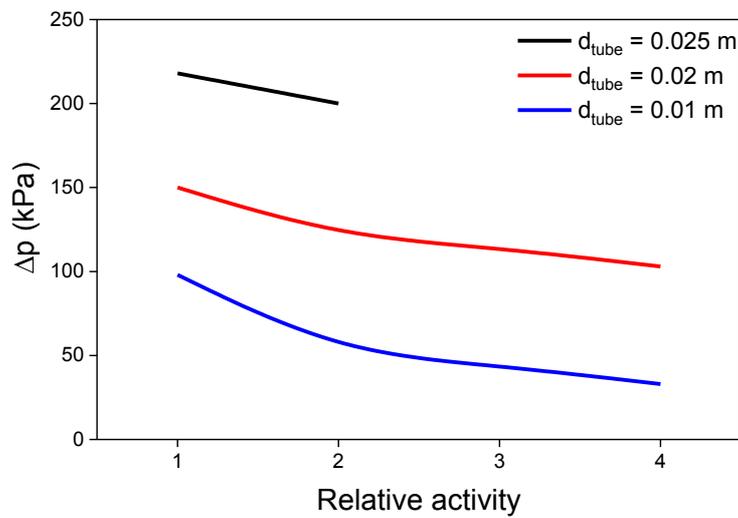


Figura 4.13: Caída de presión total para diferentes diámetros de tubo en función de la actividad relativa.

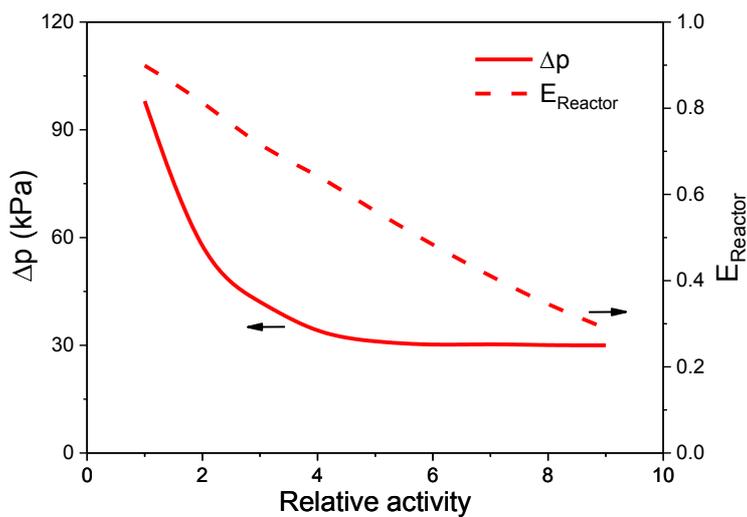


Figura 4.14: Caída de presión total y eficiencia del reactor en función de la actividad relativa, para un diámetro de tubo de 0.01 m.

Se realizaron simulaciones adicionales para un tubo de 0.01 m de diámetro con mayor actividad relativa. La caída de presión continúa disminuyendo a medida que aumenta la actividad relativa, pero en un punto (alrededor de una actividad relativa de 5) se vuelve casi constante (ver Figura 4.14). Las velocidades de reacción promedio pueden reducirse tanto, debido a las fuertes limitaciones de transferencia de calor a valores altos de actividad, que la longitud del reactor ya no es reducida para lograr la conversión de CO_2 de 66 %. La eficiencia, por otro lado, sigue disminuyendo a medida que aumenta la actividad, porque las velocidades de reacción promedio alcanzadas son cada vez más pequeñas en comparación con las velocidades de reacción máximas. Incluso para el diámetro del tubo con la mejor transferencia de calor, la eficiencia puede llegar a

ser muy baja. Por lo tanto, deja de ser favorable incrementar la actividad del catalizador, porque no conduce a reactores más pequeños ni a una mayor productividad. Sin embargo, es interesante notar que incluso con una actividad relativa de 9, ΔE_{int} y ΔE_{ext} se mantienen en el orden de magnitud de 10^{-6} . Las pérdidas de eficiencia solo representan a ΔE_{T} .

4.3. Observaciones finales

Los resultados experimentales se han reproducido con éxito utilizando el modelo descrito en el Capítulo 3, ajustando solo el valor de las energías de activación en un pequeño porcentaje de la cinética original e introduciendo un factor de actividad que representa diferencias en la distribución y naturaleza de los sitios activos. El ajuste se realizó con el mismo valor de energías de activación para todos los materiales y con buena concordancia con los resultados experimentales. El hecho de que los valores del factor de actividad ajustado sean cercanos para todas las muestras de catalizador de papel cerámico sugiere características similares de sitios activos en la superficie de las fibras, particularmente para las muestras de 5%Ni/PCer y 10%Ni/PCer, mientras que la muestra de 2.6%Ni/PCer podría ser ligeramente diferente, debido al factor de actividad algo más alto y la diferencia de selectividad entre los valores medidos y las predicciones del modelo. Con todo, la representación de estos materiales con el modelo propuesto es adecuada para estudios de simulación que permitan explorar el comportamiento de transferencia de calor y masa de los catalizadores de papel cerámico.

Se realizaron simulaciones para determinar qué factores influyen o limitan la productividad y la eficiencia de un catalizador de papel cerámico. De los resultados se desprende que el transporte de masa interno y externo no tienen un papel relevante, debido a las pequeñas distancias difusivas y las elevadas superficies externas que presentan generalmente los materiales fibrosos, y que se han propuesto para el caso de los papeles cerámicos. Dos factores influyen en gran medida en la eficiencia y el rendimiento de un reactor relleno con papel cerámico catalítico: la transferencia de calor radial y la caída de presión. La primera se refiere a la eliminación del calor de reacción mediante transferencia radial de calor hacia la pared del tubo (la transferencia de calor gas-sólido es tan rápida que las temperaturas del sólido y del gas son casi idénticas). Depende de la conductividad térmica del material fibroso y de las propiedades conductoras del lecho, y también del comportamiento convectivo del flujo de gas, afectado por la velocidad y la porosidad. La transferencia de calor hacia la pared se investiga más a fondo en el Capítulo 5. La caída de presión tiene un impacto económico directo, ya que eleva los costos de operación e infraestructura. Se podría influir sobre la caída de presión modificando la morfología del material fibroso, en particular, el diámetro de la fibra y la porosidad del lecho, lo cual requeriría efectuar cambios en los materiales de partida y el método de síntesis. Estas posibilidades se investigan en el Capítulo 6.

4.4. Referencias

- [1] J. Xu, G.F. Froment, Methane steam reforming, methanation and water-gas shift: I. Intrinsic kinetics, *AIChE J.* 35 (1989) 88–96. <https://doi.org/https://doi.org/10.1002/aic.690350109>.
- [2] C. Kittel, Interpretation of the thermal conductivity of glasses, *Phys. Rev.* 75 (1949) 972–974. <https://doi.org/10.1103/PhysRev.75.972>.
- [3] D. Mann, R.E. Field, R. Viskanta, Determination of specific heat and true thermal conductivity of glass from dynamic temperature data, *Wärme- Und Stoffübertragung.* 27 (1992) 225–231. <https://doi.org/10.1007/BF01589920>.
- [4] S.N. Salama, S.M. Salman, S. Gharib, Thermal conductivity of some silicate glasses and their respective crystalline products, *J. Non. Cryst. Solids.* 93 (1987) 203–214. [https://doi.org/10.1016/S0022-3093\(87\)80039-X](https://doi.org/10.1016/S0022-3093(87)80039-X).
- [5] S.M. Salman, S. Gharib, Thermal conductivity of some multicomponent silicate glasses, *Thermochim. Acta.* 77 (1984) 227–239. [https://doi.org/10.1016/0040-6031\(84\)87062-8](https://doi.org/10.1016/0040-6031(84)87062-8).
- [6] S. Schneider, Hartmut; Komarneni, ed., *Mullite*, Wiley-VCH, Weinheim, 2005.
- [7] A. Jess, P. Wasserscheid, *Chemical Technology: An Integral Textbook*, Wiley-VCH, Weinheim, 2013.
- [8] R.A. van Santen, P.W.N.M. van Leeuwen, J.A. Moulijn, B.A. Averill, eds., *Catalytic reaction engineering*, in: *Catal. An Integr. Approach*, Elsevier B.V., Amsterdam, 1999: pp. 375–431.
- [9] M. Soomro, R. Hughes, The thermal conductivity of porous catalyst pellets, *Can. J. Chem. Eng.* 57 (1979) 24–28. <https://doi.org/10.1002/cjce.5450570104>.
- [10] M.N. Kashid, A. Renken, L. Kiwi-Minsker, *Microstructured Devices for Chemical Processing*, Wiley-VCH, Weinheim, 2014.
- [11] C.W. Hu, J. Yao, H.Q. Yang, Y. Chen, A.M. Tian, On the inhomogeneity of low nickel loading methanation catalyst, *J. Catal.* 166 (1997) 1–7. <https://doi.org/10.1006/jcat.1997.1469>.
- [12] G. Garbarino, D. Bellotti, P. Riani, L. Magistri, G. Busca, Methanation of carbon dioxide on Ru/Al₂O₃ and Ni/Al₂O₃ catalysts at atmospheric pressure: Catalysts activation, behaviour and stability, *Int. J. Hydrogen Energy.* 40 (2015) 9171–9182. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2015.05.059>.
- [13] G. Garbarino, P. Riani, L. Magistri, G. Busca, A study of the methanation of carbon dioxide on Ni/Al₂O₃ catalysts at atmospheric pressure, *Int. J. Hydrogen Energy.* 39 (2014) 11557–11565. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2014.05.111>.
- [14] T.A. Le, M.S. Kim, S.H. Lee, T.W. Kim, E.D. Park, CO and CO₂ methanation over supported Ni catalysts, *Catal. Today.* 293–294 (2017) 89–96. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2016.12.036>.
- [15] T.A. Le, J.K. Kang, S.H. Lee, E.D. Park, CO and CO₂ Methanation Over Ni/ γ -Al₂O₃ Prepared by Deposition-Precipitation Method, *J. Nanosci. Nanotechnol.* 19 (2019) 3252–3262. <https://doi.org/10.1166/jnn.2019.16585>.
- [16] D. Türks, H. Mena, U. Armbruster, A. Martin, Methanation of CO₂ on Ni/Al₂O₃ in a structured fixed-bed reactor—A scale-up study, *Catalysts.* 7 (2017) 152. <https://doi.org/10.3390/catal7050152>.

- [17] M. Martínez Molina, C. Kern, A. Jess, Catalytic Hydrogenation of Carbon Dioxide to Methane in Wall-Cooled Fixed-Bed Reactors, *Chem. Eng. Technol.* 39 (2016) 2404–2415. <https://doi.org/10.1002/ceat.201500614>.
- [18] D. Schlereth, O. Hinrichsen, A fixed-bed reactor modeling study on the methanation of CO₂, *Chem. Eng. Res. Des.* 92 (2014) 702–712. <https://doi.org/10.1016/j.cherd.2013.11.014>.
- [19] M. Schoder, U. Armbruster, A. Martin, Heterogen katalysierte Hydrierung von Kohlendioxid zu Methan unter erhöhten Drücken, *Chemie Ing. Tech.* 85 (2013) 344–352. <https://doi.org/10.1002/cite.201200112>.
- [20] J. Ducamp, A. Bengaouer, P. Baurens, Modelling and experimental validation of a CO₂ methanation annular cooled fixed-bed reactor exchanger, *Can. J. Chem. Eng.* 95 (2017) 241–252. <https://doi.org/10.1002/cjce.22706>.
- [21] E.L.G. Oliveira, C.A. Grande, A.E. Rodrigues, Steam methane reforming in a Ni/Al₂O₃ Catalyst: Kinetics and diffusional limitations in extrudates, *Can. J. Chem. Eng.* 87 (2009) 945–956. <https://doi.org/10.1002/cjce.20223>.
- [22] S. Abelló, C. Berruero, D. Montané, High-loaded nickel-alumina catalyst for direct CO₂ hydrogenation into synthetic natural gas (SNG), *Fuel*. 113 (2013) 598–609. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2013.06.012>.
- [23] A.F. Ahlström-Silversand, C.U.I. Odenbrand, Thermally sprayed wire-mesh catalysts for the purification of flue gases from small-scale combustion of bio-fuel catalyst preparation and activity studies, *Appl. Catal. A Gen.* (1997). [https://doi.org/10.1016/S0926-860X\(96\)00329-8](https://doi.org/10.1016/S0926-860X(96)00329-8).
- [24] A.F. Ahlström-Silversand, C.U.I. Odenbrand, Modelling catalytic combustion of carbon monoxide and hydrocarbons over catalytically active wire meshes, *Chem. Eng. J.* 73 (1999) 205–216. [https://doi.org/10.1016/S1385-8947\(99\)00029-7](https://doi.org/10.1016/S1385-8947(99)00029-7).
- [25] F.E. Tuler, E.M. Gaigneaux, E.E. Miró, V.G. Milt, D.P. Debecker, Catalytic ceramic papers for diesel soot oxidation: A spray method for enhanced performance, *Catal. Commun.* 72 (2015) 116–120. <https://doi.org/10.1016/j.catcom.2015.09.013>.
- [26] S. Rösch, J. Schneider, S. Matthischke, M. Schlüter, M. Götz, J. Lefebvre, P. Prabhakaran, S. Bajohr, Review on methanation - From fundamentals to current projects, *Fuel*. 166 (2016) 276–296. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2015.10.111>.
- [27] K. Ghaib, K. Nitz, F.-Z. Ben-Fares, Chemical Methanation of CO₂: A Review, *ChemBioEng Rev.* 3 (2016) 266–275. <https://doi.org/10.1002/cben.201600022>.
- [28] K. Ghaib, F.Z. Ben-Fares, Power-to-Methane: A state-of-the-art review, *Renew. Sustain. Energy Rev.* 81 (2018) 433–446. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2017.08.004>.
- [29] D.R. Woods, *Rules of Thumb in Engineering Practice*, Wiley-VCH, Weinheim, 2007. <https://doi.org/10.1002/9783527611119>.

5. Transferencia de calor y perfiles de temperatura en un reactor con papeles cerámicos catalíticos

En el Capítulo 4, se demostró que los catalizadores de papel cerámico no presentan limitaciones a la transferencia de masa interna (debido a las pequeñas distancias de difusión que presenta una película de catalizador delgada) o limitaciones a la transferencia de masa externa (debido a su alta superficie por unidad de volumen disponible para el contacto con el fluido). Aunque la transferencia de calor gas-sólido también es muy rápida, el transporte de calor radial puede volverse limitante. Esto puede tornarse problemático para reacciones altamente exotérmicas, como la metanación de CO_2 , porque es posible que el calor de la reacción no se elimine lo suficientemente rápido como para garantizar temperaturas moderadas. Se realizaron simulaciones para estudiar el comportamiento de transferencia de calor de un lecho de papeles cerámicos catalíticos. Los parámetros previamente utilizados en el Capítulo 4, sección 4.1.1 que describen los catalizadores de papel cerámico (diámetro de fibra, espesor de capa catalítica, porosidad, etc.) y la sección 4.1.5 (factor de actividad, energía de activación) también se utilizan en este capítulo, a menos que se indique lo contrario. Los diferentes niveles de actividad de los catalizadores se describen en este capítulo mediante la actividad relativa (RA), que se refiere a un papel cerámico catalítico con 10 % en peso de Ni (factor de actividad $a_f = 0.64$, ver sección 4.1.5, Capítulo 4). Por lo tanto, una actividad relativa $RA = n$ corresponde a $a_f = 0.64 \times n$.

5.1. Análisis de sensibilidad de la transferencia de calor hacia la pared

5.1.1. Actividad del catalizador

Se realizó una serie de simulaciones para estudiar el efecto de la temperatura de entrada T_0 sobre la temperatura máxima T_{max} desarrollada dentro del reactor, así como el rendimiento de CH_4 alcanzable. Se eligió fijar la longitud de reactor en 0.5 m, lo que permite el desarrollo de un perfil de temperatura manteniendo una caída de presión razonable en el lecho (menos de 100 kPa, o el 10 % de la presión de entrada [1]). Se emplearon actividades relativas de 1 y 2, para mostrar el impacto de una capa catalítica más activa sobre el calor que se genera dentro del reactor y debe que ser removido. La Tabla 5.1 resume los parámetros del reactor usados para estas simulaciones.

Tabla 5.1: Parámetros para simulaciones de análisis de sensibilidad: actividad del catalizador.

Parámetro	Valor	Unidad	Parámetro	Valor	Unidad
G_{mol}	10	$\text{mol s}^{-1} \text{ m}^{-2}$	d_{tube}	0.01, 0.02, 0.025	m
p_{in}	1000	kPa	L_{R}	0.5	m
$y_{\text{H}_2,\text{in}}/y_{\text{CO}_2,\text{in}}$	4	-	T_0	variable	K
Actividad relativa (RA)	1 - 2	-			

La Figura 5.1 muestra los resultados de la variación de T_0 sobre la temperatura máxima alcanzada dentro del reactor (en la posición del hot-spot) y sobre el rendimiento de metano producido. Para una actividad relativa de 1 (A), se puede observar que las curvas de rendimiento de CH_4 están bastante próximas entre sí para los tres diámetros diferentes, por lo que el rendimiento obtenido para la misma temperatura de entrada es similar, especialmente a valores más bajos de T_0 . La temperatura en el hot-spot es evidentemente más alta para los diámetros de tubo más grandes debido a las menores tasas de eliminación de calor radiales, aunque se pueden lograr rendimientos relativamente altos ($\approx 60\%$) con temperaturas moderadas (por debajo de 700 K) para todos los diámetros de tubo.

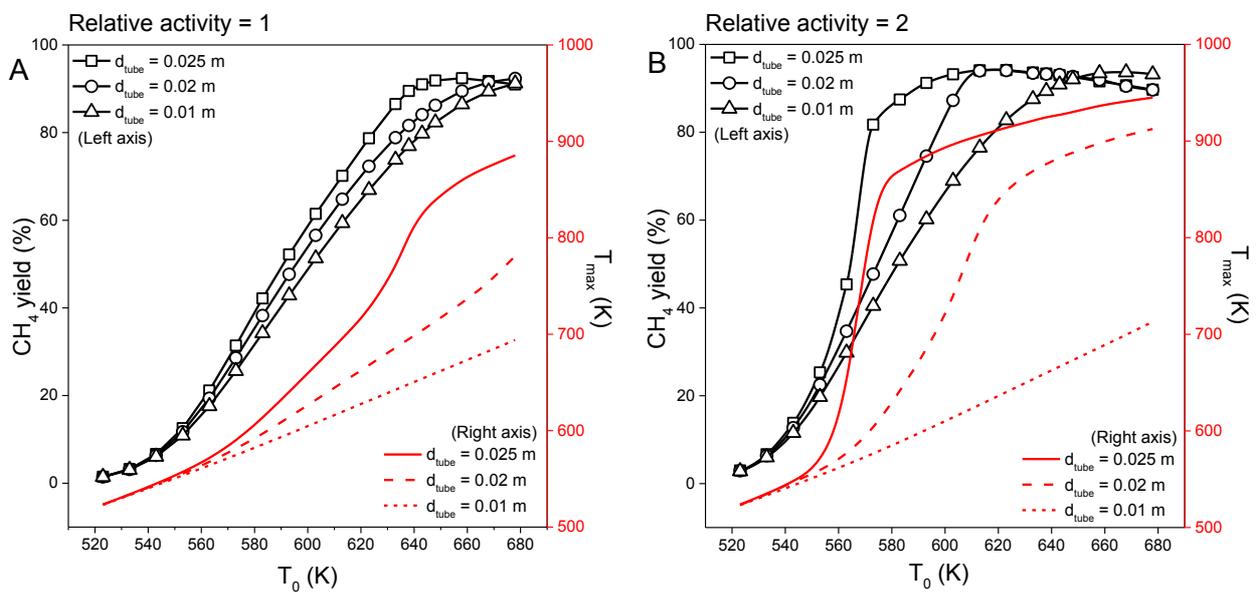


Figura 5.1: efecto de la temperatura de entrada en el rendimiento de CH_4 y la temperatura máxima, para diferentes diámetros de tubo. A: actividad relativa $RA = 1$. B: actividad relativa $RA = 2$.

Para una actividad relativa de 2 (B), el rendimiento de CH_4 y los perfiles de T_{max} crecen más abruptamente. En particular, para el tubo de 0.025 de diámetro aparece una región de sensibilidad paramétrica en el rango de temperaturas de entrada relativamente bajas entre 553 y 583 K. Este rango de temperatura se puede estudiar mediante el número de Semenov (Se) de la ec. 5.1, que representa la relación entre la velocidad de producción de calor y la velocidad de enfriamiento, y caracteriza el perfil de temperatura dentro del reactor. Los valores pequeños ($Se \rightarrow 0$) representan reactores con comportamiento isotérmico, mientras que los valores muy altos ($Se \rightarrow \infty$) representan un comportamiento adiabático [2].

$$Se = \frac{d_{\text{tube}}}{4 h_{\text{eff,in}}} \frac{r_{\text{eff,in}} \rho_{\text{cat}} (-\Delta H_{r,\text{in}}) E_a}{T_0 R T_0} \quad \text{ec. 5.1}$$

El número de Semenov para $d_{\text{tube}} = 0.025$ m aumenta de 1.9 (a 553 K) a 8.1 (a 583 K), lo que representa el perfil de temperatura en el reactor que se desvía de una operación isotérmica, ya que la temperatura del hot-spot crece rápidamente hasta valores altos. Sin embargo, no se alcanzan perfiles de temperatura adiabáticos, porque se logran conversiones suficientemente altas alrededor del hot-spot. Por lo tanto, la reacción se ralentiza y el reactor se enfría rápidamente luego de alcanzada la temperatura máxima. No obstante, las regiones de alta sensibilidad deben evitarse para un funcionamiento seguro del reactor y, por eso, la temperatura de entrada se debe limitar a valores por debajo de 550 K o por encima de 580 K para el tubo de 0.025 m de diámetro. La temperatura de entrada menor da como resultado un bajo rendimiento de CH₄ junto con un hot-spot moderado. Las temperaturas de entrada mayores, por encima de 580 K, dan como resultado temperaturas máximas muy altas, que no son favorables porque aceleran la desactivación del catalizador por degradación térmica y sinterización de partículas de Ni. Para temperaturas de entrada superiores a 650 K, se pueden observar restricciones de equilibrio. El equilibrio limita el rendimiento de CH₄ a alrededor del 88 % para los tubos de 0.025 y 0.02 m de diámetro a $T_0 = 683$ K, mientras que el rendimiento más alto alcanzable es de alrededor del 94 % a $T_0 = 623$ K.

En contraste, el diámetro del tubo de 0.01 m mantiene una pendiente moderada para T_{max} , porque la remoción de calor es muy eficiente. El número de Semenov se sitúa entre 0.3 y 1.3 en el rango de temperatura de 553 K a 583 K, lo que indica un comportamiento del reactor más cercano al isotérmico. Con este diámetro de tubo, se pueden lograr rendimientos del 90 % con mayores T_0 y hot-spots por debajo de 700 K.

5.1.2. Continuidad de la fase sólida (parámetro b)

Se ha establecido previamente que, debido a la escasez de información sobre estructuras fibrosas y papeles cerámicos en general, se eligieron correlaciones desarrolladas para esponjas cerámicas para representar la transferencia de calor hacia la pared en el modelo (Capítulo 3, sección 3.3.4). Un parámetro denominado b se utiliza en las correlaciones para representar la relación entre el calor que se transfiere en paralelo y en serie, en la contribución estática λ_0 de la dispersión radial térmica efectiva λ_{eff} . Esto se muestra en la ec. 3.30, que se reproduce aquí:

$$\lambda_0 = b \left[\frac{\varepsilon_B}{\lambda_g} + \frac{(1 - \varepsilon_B)}{\lambda_s} \right]^{-1} + (1 - b) [\varepsilon_B \lambda_g + (1 - \varepsilon_B) \lambda_s] \quad \text{ec. 5.2}$$

Para esponjas cerámicas, los autores de las correlaciones determinaron que el coeficiente b era 0.63. Dado que no existe una estimación de b para papeles cerámicos, el valor para las esponjas se utiliza para las simulaciones de esta tesis. Sin embargo, es interesante estudiar el impacto de las variaciones de este parámetro en la transferencia de calor hacia la pared de los papeles cerámicos. Se llevó a cabo un conjunto de simulaciones con variación del parámetro b , con el fin de evaluar el impacto de la precisión de las correlaciones utilizadas. Como se mencionó anteriormente, el parámetro pesa la relación entre la transferencia de calor en paralelo y en serie

y, por lo tanto, se relaciona con el grado de continuidad de la fase sólida. En el caso de un papel cerámico, es probable que la fase sólida tenga un menor grado de continuidad que en una esponja cerámica, lo que significaría que el parámetro b sería igual o superior al de una esponja cerámica. En otras palabras, el transporte de calor radial por conducción en la fase sólida podría ser menos importante en comparación con las esponjas, porque éstas son sólidos continuos, mientras que los papeles cerámicos están compuestos de fibras separadas, unidas en los puntos de contacto por el ligante.

Para este análisis se utilizó una actividad relativa de 1 y un diámetro de tubo de 0.025 m. La longitud del reactor se dejó como una variable libre para alcanzar una conversión de CO_2 de 66 %. La Tabla 5.2 resume los parámetros utilizados para estas simulaciones.

Tabla 5.2: Parámetros para simulaciones de análisis de sensibilidad: parámetro b .

Parámetro	Valor	Unidad	Parámetro	Valor	Unidad
G_{mol}	10	$\text{mol s}^{-1} \text{ m}^{-2}$	d_{tube}	0.025	m
p_{in}	1000	kPa	L_{R}	variable	m
$y_{\text{H}_2,\text{in}} / y_{\text{CO}_2,\text{in}}$	4	-	X_{CO_2}	66	%
Actividad relativa (RA)	1	-			

La Figura 5.2 muestra los perfiles de temperatura obtenidos para diferentes valores de b . En el lado izquierdo (A) la temperatura máxima se fija en 623 K, mientras que en el lado derecho (B), la temperatura de entrada se fija en 593 K. Dado que la conducción de calor en el sólido continuo excede la transferencia de calor en serie, la eliminación del calor se ve obstaculizada por un parámetro b creciente, que requiere una temperatura de entrada más baja para limitar la temperatura del hot-spot a 623 K, como se muestra en la Figura 5.2 A. La velocidad de reacción promedio es menor y se necesita un reactor más largo para lograr la conversión deseada. Como consecuencia, la eficiencia del reactor disminuye cuando b crece. La Tabla 5.3 muestra los valores de las longitudes de reactor, y la eficiencia del reactor, para las simulaciones de la Figura 5.2 A. La respuesta de T_{max} a T_0 puede volverse incrementarse significativamente más pronunciada cuando crece b . En la Figura 5.2 B, se puede ver que cuando b es mayor que 0.8, la temperatura del hot-spot aumenta a valores muy altos (alrededor de 875 K para $b = 1$), y la longitud del reactor necesaria para alcanzar la conversión deseada se reduce considerablemente. Tales condiciones de funcionamiento no son favorables, no solo por el valor de las temperaturas alcanzadas, sino también por las cortas distancias en las que se produce la reacción, lo que va en detrimento del control y la seguridad del proceso.

En la Tabla 5.3 se muestra que cuanto mayor es el parámetro b , menor es la eficiencia del reactor, lo cual se origina en el bajo valor de T_0 . Un parámetro b igual a 1 es el caso más extremo, en el que toda la transferencia de calor ocurre en serie y la remoción de calor es muy pobre. La eficiencia cae a un valor bajo de 0.26. Sin embargo, no es probable que este sea el caso para los catalizadores

de papel cerámico, ya que hay muchos puntos de contacto entre las fibras, y contribuciones a la transferencia de calor debido a la turbulencia y la mezcla radial. Es de suponer que no se cometerá un gran error si se asume que el parámetro b se encuentra entre 0.63 y 0.8 para un catalizador de papel cerámico. La eficiencia para estos dos valores de b es de 0.51 y 0.45 respectivamente, lo cual no representa un cambio muy significativo, al menos para este intervalo de temperatura de funcionamiento, que es favorable para la estabilidad del catalizador.

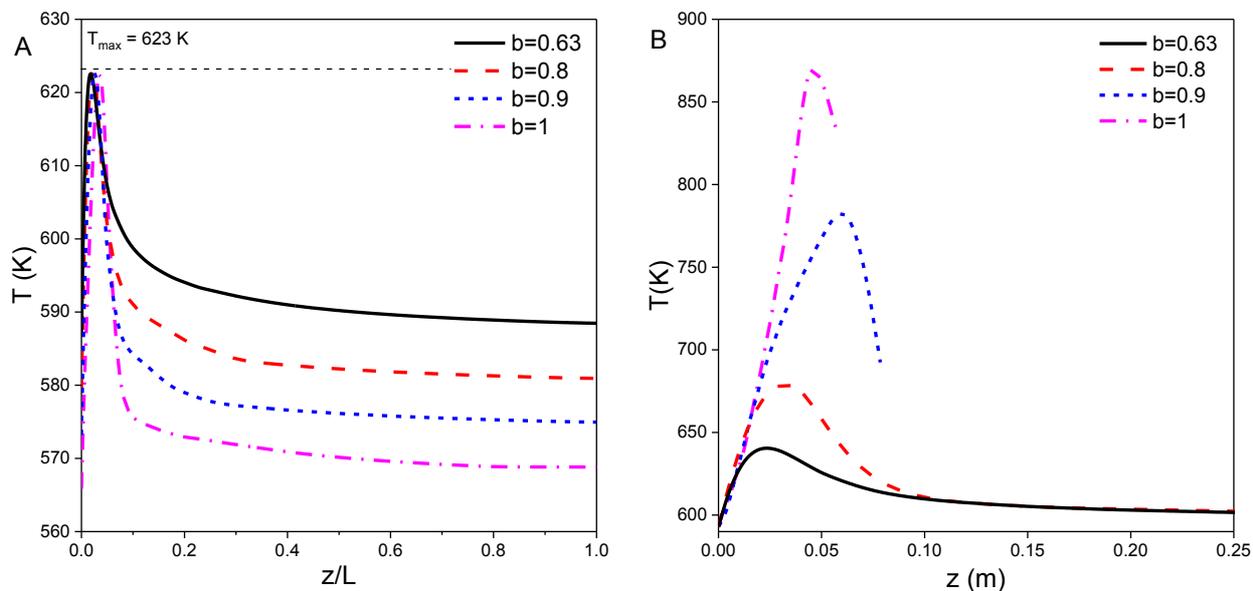


Figura 5.2: Perfiles de temperatura en el reactor para una actividad relativa de 1 y diferentes valores de b . A: T_{\max} fijada en 623 K. B: T_0 fijada en 593 K.

Tabla 5.3: Longitud del reactor y eficiencia para distintos valores de b . $T_{\max} = 623$ K, $X_{\text{CO}_2} = 66$ %. Todas las pérdidas de eficiencia se deben a resistencias a la transferencia de calor.

b	L_R (m)	E_{reactor}
0.63	1.40	0.51
0.8	1.60	0.45
0.9	1.79	0.37
1	1.95	0.26

Para estudiar más a fondo el efecto de b , se llevaron a cabo más simulaciones. Los parámetros fueron los mismos de la Tabla 5.2, excepto que la longitud del reactor L_R se fijó en 0.5 m, y la conversión de CO_2 se dejó como variable libre. Figura 5.3 muestra el desarrollo del rendimiento CH_4 (A) y de la temperatura del hot-spot (B) en función de la temperatura de entrada, para diferentes valores de b . Los valores más altos de b exhiben una mayor sensibilidad paramétrica,

ya que la remoción de calor radial se vuelve más restringida, lo que se puede ver en el gráfico de temperatura máxima (Figura 5.3 B). La región de sensibilidad también se desplaza hacia valores más bajos de T_0 , lo que hace más difícil encontrar una región de operación práctica con bajas temperaturas y altos rendimientos. A los valores más altos de T_0 , incluso el reactor con la mejor transferencia de calor ($b = 0.63$) alcanza temperaturas de hot-spot por encima de 850 K, que son perjudiciales para la estabilidad del catalizador. Esto se debe a la transferencia de calor ineficaz para el diámetro del tubo de 0.025 m, que ya se ha comentado en la sección 5.1.1.

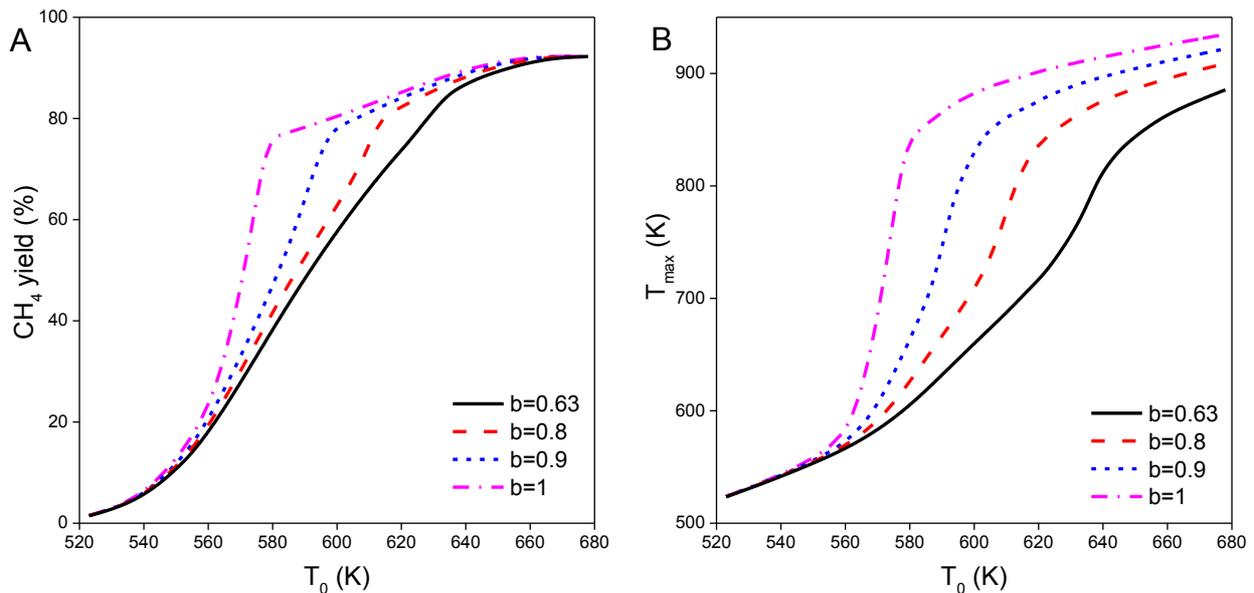


Figura 5.3: Efecto de la temperatura de entrada en (A) el rendimiento de CH_4 y (B) la temperatura máxima, para una actividad relativa de 1 y diferentes valores de b .

Junto con el aumento de la temperatura máxima, el rendimiento de CH_4 (Figura 5.3 A) también aumenta a menores valores de T_0 a medida que b crece. A las temperaturas de entrada más altas, todos los reactores alcanzan valores elevados de rendimiento de CH_4 cercanos al equilibrio, que se sitúa en torno al 93.7 % a 673 K y 1000 kPa. Sin embargo, solo para valores de b de 0.63 y 0.8 se pueden alcanzar rendimientos relativamente altos (≈ 60 %) manteniendo temperaturas moderadas de hot-spot de hasta 700 K. Con una temperatura de entrada de 598 K, los valores del número de Semenov Se para $b = 0.63$ y 0.8 son 6.6 y 8.8 respectivamente, lo que indica perfiles de temperatura similares. En esta línea, nuevamente parece razonable considerar valores de b entre 0.63 y 0.8 para papeles cerámicos, como se propuso anteriormente.

Para todas las simulaciones realizadas con diferentes valores de b , el hot-spot aparece en los primeros 10 cm del reactor, seguido del enfriamiento, que hace que la temperatura se acerque a T_0 con bastante rapidez. La naturaleza de tales perfiles de temperatura sugiere la necesidad de un enfoque distinto, que permita distribuir la producción de calor de manera más uniforme a lo largo del lecho catalítico.

5.2. Estrategias para mejorar la transferencia de calor y los perfiles de temperatura en el lecho de papel cerámico catalítico

Con las simulaciones realizadas anteriormente, se demostró que los catalizadores de papel cerámico tienen un rango de operación limitado cuando se aplican a un sistema de reacción altamente exotérmico. Pueden presentar importantes limitaciones de transferencia de calor incluso cuando se utilizan diámetros de tubo más pequeños y factores de actividad más bajos. Es de destacar que, en las simulaciones realizadas, la contribución más relevante a la dispersión térmica radial efectiva del lecho λ_{eff} es la contribución estática λ_0 (ec. 5.2). Esto se debe a las velocidades del gas relativamente bajas que se emplean ($u_{\text{g,in}} \approx 0.05 \text{ m s}^{-1}$), y a los pequeños diámetros de fibra, que influyen en el número de Péclet térmico (Pe_T) para la contribución dinámica. De hecho, el término dinámico de la ec. 3.26 (Capítulo 3, sección 3.3.4) representa menos del 1 % del término de λ_{eff} . Al mismo tiempo, la resistencia a la transferencia de calor cerca de la pared (h_w^{-1}) representa menos del 10 % de la resistencia a la transferencia de calor total entre la fase gas y la pared del tubo h_{eff}^{-1} .

Un enfoque para mejorar la transferencia de calor podría ser aumentar los flujos y velocidades utilizados. Esto podría mejorar la transferencia de calor por convección, que influye tanto en λ_{eff} como en h_w a través del número de Reynolds, y a su vez reduciría hasta cierto punto la liberación de calor de reacción cerca de la entrada. Sin embargo, esta opción difícilmente sería efectiva, porque el incremento asociado en la caída de presión se volvería prohibitivo. Como se ha visto antes, la caída de presión ya es considerable cuando se utilizan reactores de longitud relativamente corta (alrededor de 80 – 90 kPa para un reactor de 0.5 m de largo).

Un enfoque más eficaz sería aumentar la conductividad térmica del sólido λ_s , lo que impactaría directamente en el valor de λ_0 , y, por lo tanto, reduciría la resistencia de transferencia de calor más importante para las condiciones de operación aplicadas. Esto podría hacerse en la práctica utilizando fibras de diferentes materiales cerámicos con mejores propiedades de conducción de calor.

Otra perspectiva interesante proviene de la flexibilidad en la disposición del material que ofrecen los papeles cerámicos. Algunos autores han explorado el uso de papeles cerámicos apilados con diferentes composiciones de catalizador para mejorar el rendimiento de un reactor, particularmente cuando hay diferentes reacciones que ocurren consecutivamente [3,4] o para proporcionar un tiempo de residencia diferente para una mejor difusión del calor [5]. Dado que para las simulaciones mostradas anteriormente las velocidades y temperaturas máximas de reacción se dan cerca de la entrada del reactor, apilar capas de papel cerámico con cargas metálicas más pequeñas, o actividad menor, cerca de la entrada al reactor podría ser una estrategia adecuada para optimizar los perfiles de temperatura y trabajar lo más cercanamente posible a las temperaturas máximas permitidas.

5.2.1. Fibras con mayor conductividad térmica

Para mejorar la conductividad térmica del sólido, se puede proponer que se utilicen fibras cerámicas de diferentes materiales para conformar el papel cerámico. Como se mencionó en el Capítulo 2, sección 2.1.1, diferentes estudios en nuestro grupo han establecido que las fibras cerámicas utilizadas para formar las hojas de papel cerámico no son cristalinas, ya que no se observan señales en los análisis de difracción de rayos X asociadas con Al_2O_3 , SiO_2 , ni ninguna fase cristalina de aluminosilicato formada por estos compuestos [6–9]. Por tanto, las fibras están compuestas de una mezcla no cristalina de SiO_2 y Al_2O_3 , en proporciones similares. Ante esto, se propuso utilizar una conductividad térmica de $2.5 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$ en el modelo para representar el material de fibra cerámica (Capítulo 4, sección 4.1.1), que es un valor en el rango de la conductividad reportada para mezclas no cristalinas de SiO_2 y Al_2O_3 .

Las fibras pueden estar hechas de una variedad de materiales cerámicos. En particular, la alúmina (así como la sílice, la mulita y otras cerámicas) se utilizan con facilidad para fabricar fibras mediante procesos de hilado en fusión y de slurry, así como en procesos sol-gel [10]. Se han producido y aplicado ampliamente fibras de alúmina para materiales compuestos, debido a sus buenas propiedades mecánicas, especialmente las fibras monocristalinas [11]. Producir un papel cerámico hecho de fibras de Al_2O_3 sería beneficioso para las propiedades de transferencia de calor del lecho, ya que este material cerámico tiene una conductividad térmica bastante alta ($30 - 40 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$) [12]. Como comparación, Dietrich [13] estudió las propiedades térmicas de una esponja de Al_2O_3 y obtuvo un valor de conductividad térmica de la fase sólida de $26 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$.

Otro material interesante que se utiliza a menudo para fibras en materiales compuestos es el carburo de silicio (SiC). Este es uno de los materiales cerámicos más avanzados, debido a su alta resistencia a la tracción y al corte, inercia química, termoestabilidad y mejores propiedades térmicas que otros materiales cerámicos [14]. Se ha reportado que las fibras de SiC de alta pureza producidas comercialmente pueden mostrar conductividades térmicas de alrededor de $65 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$ [15]. El SiC también se ha estudiado como soporte de catalizador en numerosos sistemas de reacción. Su alta conductividad térmica es una ventaja para reacciones altamente exotérmicas, ya que favorece la eliminación del calor de reacción y mantiene bajas temperaturas para la estabilidad del catalizador [16,17]. La interacción del material catalítico con el soporte es bastante débil, lo que puede conducir a una menor dispersión y menor actividad catalítica en comparación con los soportes oxídicos, así como a la sinterización de las partículas metálicas [18,19], pero también puede ser una ventaja. Por ejemplo, Zhang et al. [20] encontraron que la baja interacción metal-soporte de un catalizador de Ni/SiC obstaculiza la deposición de carbono en la reacción de metanación de CO, y es favorable para la regeneración del catalizador, en comparación con un catalizador de Ni/ Al_2O_3 .

Se realizaron simulaciones utilizando valores de conductividad térmica del sólido que representan fibras de Al_2O_3 y fibras de SiC. Los parámetros utilizados se encuentran en la Tabla 5.4.

La Figura 5.4 muestra los resultados de rendimiento de CH_4 (A, C) y T_{max} (B, D) y como funciones de T_0 para fibras de conductividad térmica mayor. A modo de comparación, las curvas para las fibras de $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ y una actividad relativa de 1 (de la Figura 5.1) se muestran en líneas

discontinuas. Como era esperable, para $RA = 1$, las temperaturas se mantienen mucho más bajas que para el valor original de λ_s , porque la mayor conductividad térmica mejora la dispersión térmica radial, aumentando finalmente la tasa de eliminación de calor. Las curvas de rendimiento de CH_4 (A y C) están por debajo de la línea discontinua para ambos valores de λ_s , lo que significa que se alcanzan rendimientos más bajos para los mismos valores de temperaturas de entrada. Aun así, se pueden alcanzar rendimientos relativamente altos a temperaturas moderadas. Para una T_0 de 623 K, ambos materiales de fibra muestran un rendimiento del 66 – 67 %, mientras que la temperatura máxima es de 634 K para las fibras de Al_2O_3 y de 628 K para las fibras de SiC. El número de Semenov calculado con ec. 5.1 para estos dos casos es 0.75 y 0.43 respectivamente, lo que indica un comportamiento cercano a isotérmico, ya que los valores son bastante bajos. Se pueden alcanzar rendimientos superiores de hasta 90 %, con temperaturas máximas por debajo de 700 K, lo que supone una mejora considerable respecto a los valores obtenidos con las fibras de Al_2O_3 -SiO₂. Sin embargo, si la temperatura debe mantenerse por debajo de 623 K para la estabilidad del catalizador, el tiempo de residencia debería aumentarse para obtener mayores rendimientos, utilizando un reactor más largo (y en consecuencia aumentando la caída de presión) o disminuyendo el caudal molar.

Tabla 5.4: Parámetros para simulaciones de fibras de alta conductividad térmica.

Parámetro	Valor	Unidad	Parámetro	Valor	Unidad
G_{mol}	10	$mol\ s^{-1}\ m^{-2}$	d_{tube}	0.025	m
p_{in}	1000	kPa	L_R	0.5	m
$y_{H_2,in} / y_{CO_2,in}$	4	-	b	0.63	-
Actividad relativa (RA)	1 - 4	-			
λ_s	Al_2O_3 -SiO ₂	2.5	$W\ m^{-1}\ K^{-1}$		
	Al_2O_3	30	$W\ m^{-1}\ K^{-1}$		
	SiC	65	$W\ m^{-1}\ K^{-1}$		

Para las fibras de Al_2O_3 , la actividad del catalizador se puede incrementar hasta 4 antes de que la curva de T_{max} (B) se acerque a la línea discontinua. Ahora, se necesita una T_0 menor a 593 K para mantener la T_{max} por debajo de 623 K. Esto bajará la eficiencia del reactor en comparación con un catalizador con actividad relativa de 1, que presenta valores de T_{max} muy cercanos a T_0 . El rendimiento de CH_4 para $T_0 = 593$ K es, sin embargo, cercano al 80 %, el doble del valor obtenido para una actividad relativa de 1 a la misma temperatura de entrada. De manera similar a la línea discontinua, $RA = 4$ muestra restricciones de equilibrio a altas temperaturas ($T_0 > 630$ K) que limitan el rendimiento obtenible, a causa de las altas temperaturas desarrolladas en el reactor. Para una RA más bajo, esto no sucede, porque las temperaturas dentro del reactor no

son tan altas. Las RA de 2 y 3 presentan situaciones intermedias que permiten rendimientos bastante altos de 70 – 75 % con T_0 de 600 - 610 K y T_{\max} por debajo 623 K.

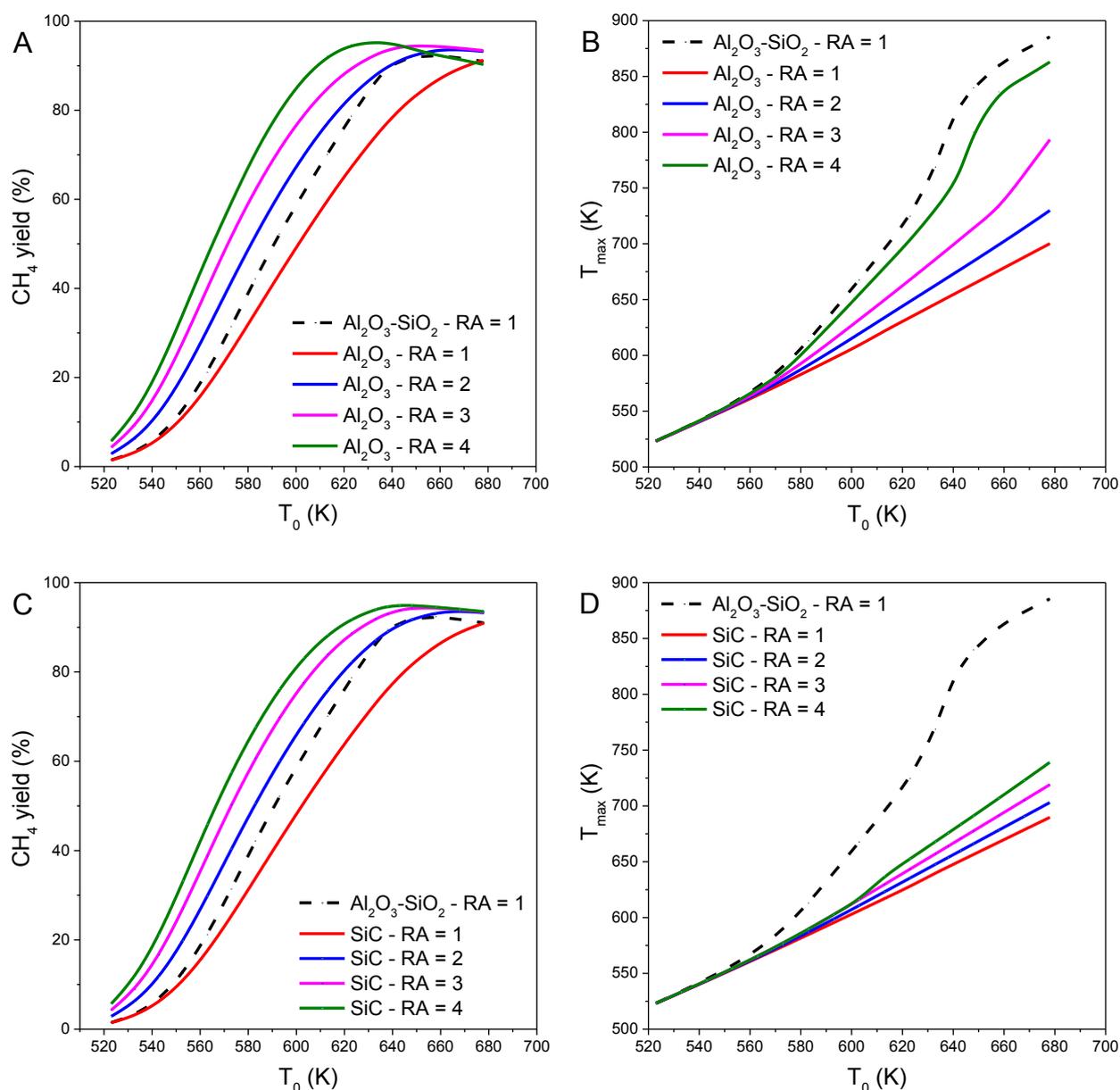


Figura 5.4: Efecto de la temperatura de entrada y la actividad relativa en (A,C) el rendimiento de CH_4 y (B,D) la temperatura máxima, para materiales con alta conductividad térmica.

Fila superior: Al_2O_3 . Fila inferior: SiC.

Para las fibras de SiC, las curvas de T_{\max} son casi idénticas, hasta $T_0 = 600$ K (D). En general, el efecto de la actividad relativa no es tan significativo como para las fibras de Al_2O_3 , y las temperaturas máximas son mucho más bajas para todos los valores de RA, lo que se debe a las mayores velocidades de eliminación de calor. Las curvas de rendimiento de CH_4 obtenidas (C) son muy similares a las de las fibras de Al_2O_3 (A), por lo que se pueden obtener rendimientos similares a las mismas temperaturas de entrada, con una temperatura máxima algo menor. Por ejemplo,

con una actividad relativa de 4, una T_0 de 593 K brinda un rendimiento de 76 % con una T_{\max} de 603 K.

La Figura 5.5 muestra los perfiles de temperatura a lo largo del reactor para actividades relativas de 2 (A) y 4 (B), con una T_{\max} de 623 K. El perfil para las fibras de $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ se muestra en líneas discontinuas para $RA = 2$. Como se menciona en la sección 5.1.1, para un tubo de 0.025 m de diámetro, un valor de actividad relativa de 2 provoca una región de inestabilidad paramétrica para el rango de T_0 entre 550 y 580 K. Si la actividad aumenta aún más, el reactor desarrolla un comportamiento de runaway, y no puede operarse en la práctica con $T_{\max} = 623$ K, por lo cual no se muestra ningún perfil para $RA = 4$.

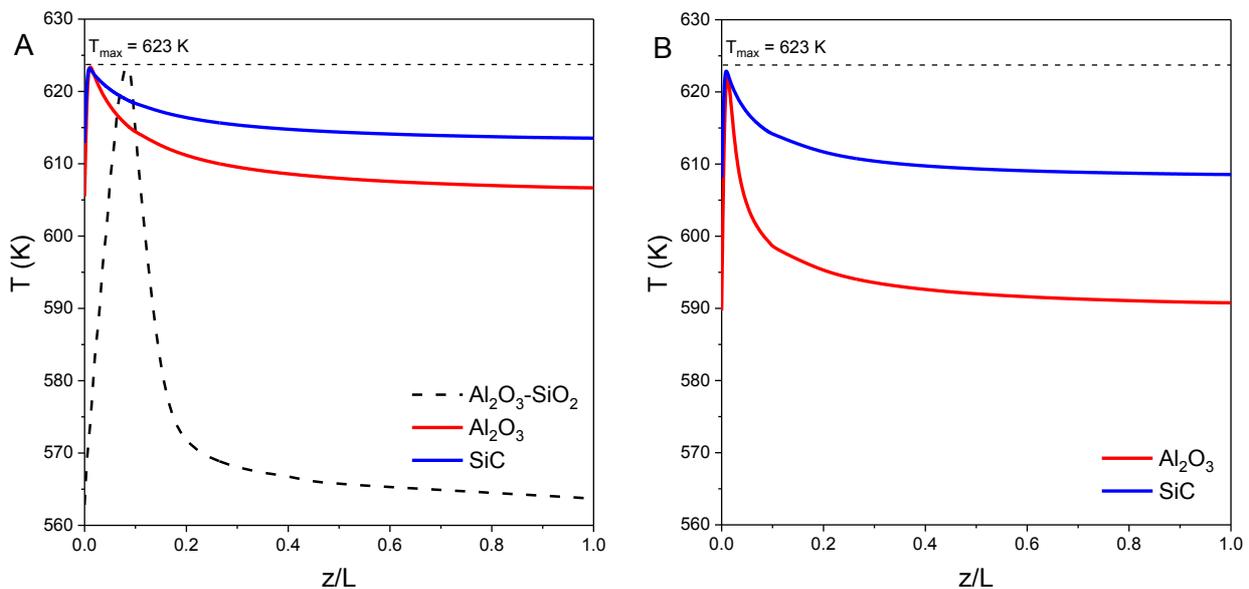


Figura 5.5: Perfiles de temperatura en el reactor para diferentes materiales fibrosos.

A: Actividad relativa $RA = 2$. B: Actividad relativa $RA = 4$.

Está claro que el empleo de fibras con mayor conductividad térmica es beneficioso para la eliminación del calor de reacción y para mantener incrementos moderados de temperatura dentro del reactor. Para $RA = 2$, los perfiles de temperatura son mucho más uniformes para Al_2O_3 y SiC que para las fibras originales. La temperatura de entrada se puede elevar alrededor de 50 K mientras se mantiene el hot-spot deseado y se opera cerca de un comportamiento isotérmico a la temperatura máxima permitida, aumentando finalmente la eficiencia del reactor (ver Apéndice, sección 5.4) y la utilización del catalizador. Para $RA = 4$, la diferencia de remoción de calor entre el Al_2O_3 y el SiC se acentúa, reflejándose en los perfiles de temperatura, y una diferencia en T_0 de 18 K. Sin embargo, la diferencia de comportamiento entre ambos materiales no es tan drástica en este rango de operación de temperaturas moderadas.

La Tabla 5.5 muestra los valores del coeficiente de transferencia de calor efectivo h_{eff} , y la dispersión de calor radial efectiva λ_{eff} para los tres materiales. Aunque Al_2O_3 y SiC tienen conductividades térmicas 12 y 26 veces mayores a la de la fibra de $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$, la λ_{eff} resultante

es solo 6 y 13 veces mayor. Esto sucede porque las contribuciones en serie y en paralelo a λ_0 crecen a tasas diferentes con el aumento de λ_s (ver ec. 5.2). La contribución en serie no aumenta significativamente para valores de λ_s más altos que $5 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$. La contribución paralela crece linealmente, pero se ve afectada por el factor $(1 - b)$, que es igual a 0.37. Por lo tanto, el incremento de la dispersión térmica radial es aproximadamente la mitad del incremento de la conductividad térmica. El coeficiente de transferencia de calor efectivo también se ve afectado por la transferencia de calor cerca de la pared a través de h_w , que no es una función de la conductividad térmica del sólido. A medida que crece λ_s , la resistencia cerca de la pared (h_w^{-1}) se vuelve más importante. Para $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$, representa menos del 4 % de la resistencia total (h_{eff}^{-1}), pero para SiC, representa casi el 30 % de la resistencia total. Esto significa que la transferencia de calor cerca de la pared podría volverse limitante si se aumentara más λ_s o si se usaran tubos de menor diámetro.

Tabla 5.5: Parámetros de transferencia de calor para diferentes materiales de fibra. El coeficiente de transferencia de calor cerca de la pared $h_w = 5.0 \text{ kW m}^{-2} \text{ K}^{-1}$ para todos los materiales.

Material	λ_s ($\text{W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$)	λ_{eff} ($\text{W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$)	h_{eff} ($\text{kW m}^{-2} \text{ K}^{-1}$)
$\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$	2.5	4.9	0.15
Al_2O_3	30	3.0	0.81
SiC	65	6.3	1.4

5.2.2. Disposición de papeles cerámicos en el reactor

Aunque la eficiencia del reactor se incrementa mediante el uso de fibras de diferentes materiales con mejor conductividad térmica, los perfiles de temperatura aún mantienen las mismas tendencias, ya que el hot-spot y las velocidades máximas de reacción siempre se ubican en los primeros 10 cm del reactor. Con el fin de utilizar de manera más eficiente el catalizador en todo el lecho del reactor, y ayudar a uniformar la temperatura, se propone en esta sección utilizar diferentes disposiciones de papeles cerámicos apilados, con diferentes cantidades de material activo o actividad relativa, para formar el lecho del catalizador. Al usar catalizadores de menor actividad cerca de la entrada del reactor, la corriente de entrada de reactivos concentrados comenzaría a reaccionar a velocidades de reacción moderadas. Una vez que la concentración de reactivos en la corriente de gas ha disminuido (después de pasar por una primera sección del reactor), el uso de un catalizador más activo aumentaría las velocidades de reacción que se vuelven más pequeñas debido a la menor concentración de reactivos.

La disposición más sencilla que se propone es la de tener dos secciones del lecho de catalizador: una cerca de la entrada del reactor, con menor actividad, y una segunda más alejada de la entrada, con mayor actividad. Esto se denominará disposición "escalonada". La segunda disposición propuesta es un incremento lineal de la actividad, comenzando con una actividad baja en la entrada y aumentándola con una dependencia lineal de la posición del reactor. La tercera disposición

propuesta es un incremento cuadrático de la actividad a lo largo del reactor. En la Figura 5.6. se puede observar una representación esquemática de las disposiciones propuestas. Estas disposiciones se implementan en el modelo considerando una distribución del factor de actividad a lo largo de la dirección del eje del reactor (z), de modo que el factor de actividad es una función de la posición axial. Dado que el factor de actividad representa el número de sitios activos, esta disposición podría interpretarse como catalizadores que son más activos debido a diferencias en los métodos de preparación, o como diferencias en la cantidad de material activo depositado sobre las fibras. La propuesta de distribuciones continuas está basada en el pequeño espesor de las hojas de papel cerámico (alrededor de 2 mm), lo que prácticamente da la posibilidad de aumentar de forma continua la actividad del lecho catalítico a medida que se apilan las hojas de papel cerámico.

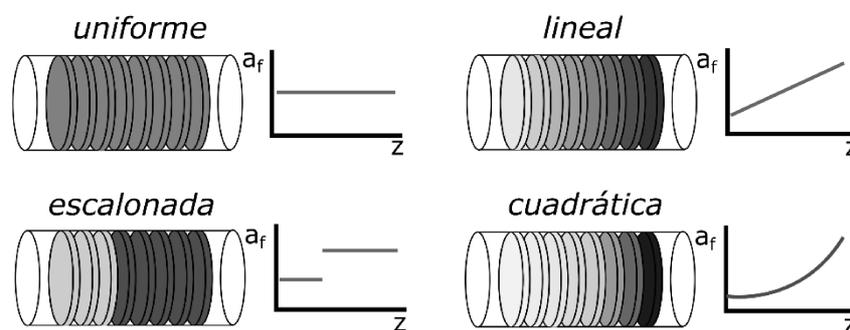


Figura 5.6: Representación esquemática de diferentes distribuciones de discos de papel cerámico catalítico a lo largo del reactor. Los tonos grises más oscuros representan catalizadores de papel cerámico más activos (factores de actividad a_f crecientes).

Se realizaron simulaciones para estudiar el efecto de los diferentes arreglos de catalizadores discutidos. La Tabla 5.6 muestra los parámetros utilizados para las simulaciones, junto con las funciones propuestas para el factor de actividad en las diferentes distribuciones. A modo de comparación, todas las distribuciones se refieren a un factor de actividad de 0.64 (actividad relativa de 1). Las funciones se construyeron de modo que el valor medio del factor de actividad sea igual a 0.64. Esto representaría una cantidad definida de sitios activos o material activo distribuidos de diferentes maneras a lo largo del lecho de catalizador. Por ejemplo, si el papel cerámico con 10 % en peso de Ni tiene un factor de actividad de 0.64, correspondiente a una actividad relativa de 1 (Capítulo 4, sección 4.1.5), las distribuciones propuestas representarían contenidos de Ni inferiores al 10 % en peso cerca de la entrada, y contenidos de Ni superiores al 10 % en peso más cerca de la salida, mientras que todo el lecho de catalizador tendría un contenido de Ni de 10 % en peso en promedio.

Se estudió el desarrollo de la temperatura del hot-spot y el rendimiento de CH_4 para los diferentes arreglos, lo cual se puede ver en la Figura 5.7. La curva de rendimiento de CH_4 obtenida es muy similar para todas las distribuciones y, al mismo tiempo, bastante similar a la distribución uniforme original (mostrada en la línea discontinua). Solo para valores de T_0 superiores a 620 K, las curvas para las diferentes distribuciones se vuelven más bajas que la curva de línea discontinua, aunque

se pueden alcanzar los mismos valores de rendimiento con valores más altos de T_0 . Esto contrasta con el efecto de las fibras de mayor conductividad térmica con $RA = 1$, que ayudan a mantener bajas las temperaturas de los hot-spots, pero dan un rendimiento de metano más bajo (ver Figura 5.4). Las temperaturas desarrolladas dentro del reactor son algo más altas que las de las fibras de alta conductividad térmica, especialmente cerca de la salida del reactor, por lo que las velocidades de reacción se vuelven mayores en general, y se obtiene un mayor rendimiento con el mismo valor de RA .

Tabla 5.6: Parámetros para simulaciones de diferentes arreglos de papel cerámico.

Parámetro	Valor	Unidad	Parámetro	Valor	Unidad
G_{mol}	10	$\text{mol s}^{-1} \text{m}^{-2}$	d_{tube}	0.025	m
p_{in}	1000	kPa	L_{R}	0.5	m
$y_{\text{H}_2,\text{in}} / y_{\text{CO}_2,\text{in}}$	4	-	b	0.63	-
λ_s	2.5	$\text{W m}^{-1} \text{K}^{-1}$			
Distribuciones de a_f	(promedio: 0.64, $RA = 1$) ^a				
Uniforme	$a_f = 0.64$				
Escalonada	Para $z \leq 0.2$ m, $a_f = 0.32$ Para $z > 0.2$ m, $a_f = 0.32$				
Lineal	$a_f = 0.1 + 2.16 \text{ m}^{-1} z$				
Cuadrática	$a_f = 0.1 + 6.48 \text{ m}^{-2} z^2$				

^a Ver capítulo 4, sección 4.2.

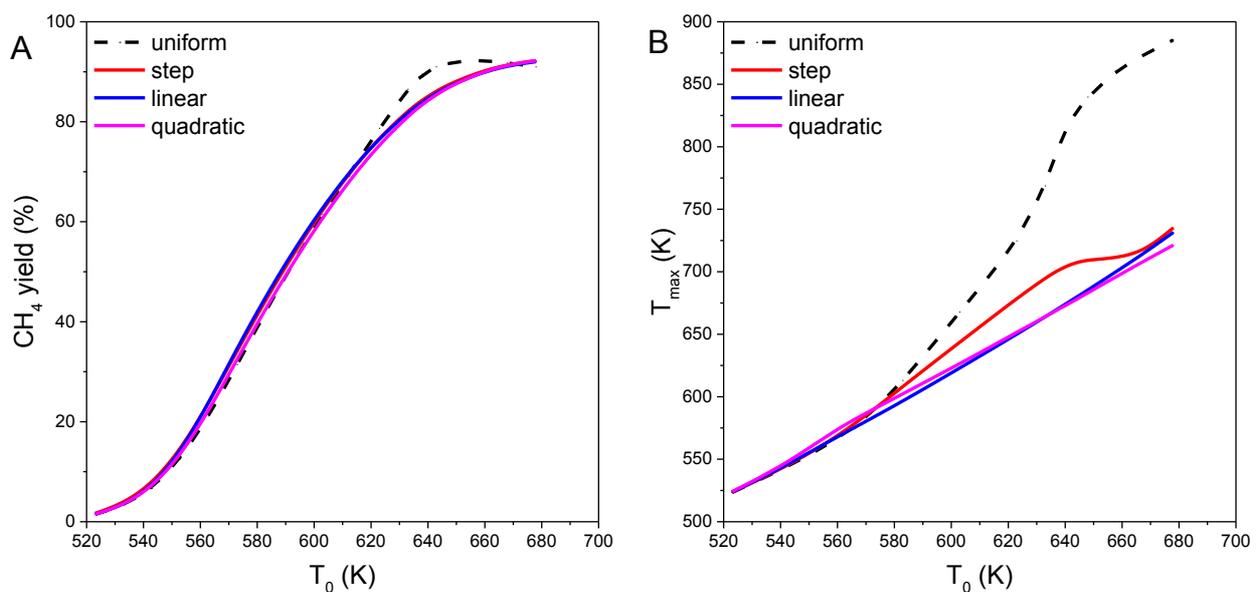


Figura 5.7: Efecto de la temperatura de entrada en (A) el rendimiento de CH_4 y (B) la temperatura, para diferentes disposiciones de papel cerámico y distribuciones de a_f (a_f promedio = 0.64).

Todas las curvas de temperatura máxima (B) son más bajas que la línea discontinua, lo que significa que todas las distribuciones propuestas son efectivas para mantener temperaturas más bajas dentro del reactor, en comparación con la distribución uniforme originalmente utilizada. Las distribuciones lineal y cuadrática muestran valores muy similares de temperaturas máximas, aunque la cuadrática tiende a ser más alta para menores valores de T_0 , y más baja a medida que T_0 crece. Para estas dos distribuciones, las curvas de temperatura máxima son comparables a las obtenidas para las fibras de Al_2O_3 y SiC con una actividad relativa $RA = 1$, y los rendimientos de metano obtenidos son mayores en todo el rango T_0 . Por lo tanto, el enfoque de distribución de α_f parece ser una alternativa eficaz para aumentar la utilización del catalizador y la eficiencia del reactor.

La distribución escalonada, en cambio, muestra un comportamiento diferente para la temperatura máxima. La curva es algo más alta que para las otras dos distribuciones, y el valor de T_{max} se estabiliza para T_0 entre 640 y 660 K, antes de crecer nuevamente. Este comportamiento se explica por el desarrollo de dos hot-spots locales en las dos secciones de diferente valor de α_f . Para el rango inferior de T_0 el hot-spot local situado en la sección de mayor actividad muestra la temperatura más alta en todo el reactor. La T_{max} es menor que para la distribución uniforme de α_f porque las concentraciones de los reactivos ya han disminuido cuando la corriente de gas alcanza esta sección, lo que significa que las velocidades de reacción locales y el calor generado no son tan altos como para la distribución uniforme. A medida que crece T_0 , la velocidad de reacción se incrementa cerca de la entrada del reactor a pesar de la menor actividad catalítica, y las temperaturas cerca de la entrada aumentan hasta que finalmente se vuelven más altas que en el segundo hot-spot. Esta transición se ve reflejada en la curva T_{max} con valores estables entre 640 y 660 K.

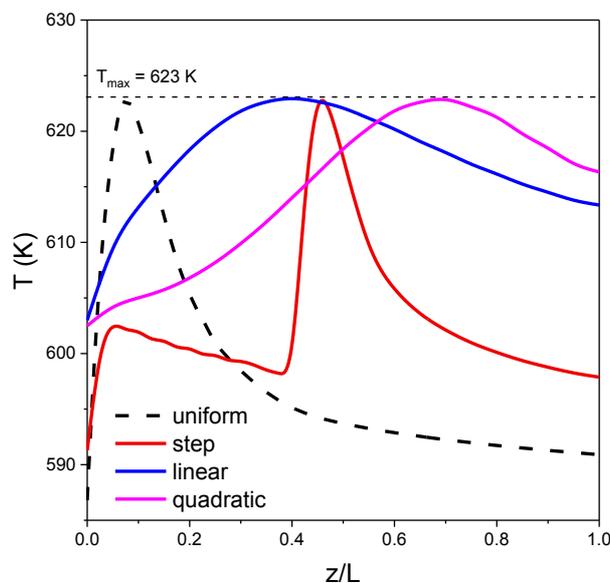


Figura 5.8: Perfiles de temperatura a lo largo del reactor, para las diferentes distribuciones de α_f (α_f promedio = 0.64).

La Figura 5.8 muestra los perfiles de temperatura a lo largo del reactor para las diferentes distribuciones de a_f , con una temperatura máxima de 623 K. Las distribuciones lineal y cuadrática tienen casi el mismo valor de T_0 (603 K), pero la forma de los perfiles de temperatura es algo diferente. La temperatura máxima aparece más cerca de la entrada para la distribución lineal y más cercana a la salida para la distribución cuadrática. Esto se debe a que la distribución lineal tiene una actividad moderadamente alta alrededor del centro del reactor, mientras que la distribución cuadrática acumula la mayor parte de la actividad catalítica cerca de la salida. Para la distribución escalonada, los dos hot-spots locales ya mencionados son visibles. El perfil de temperatura es más pronunciado que para las otras dos distribuciones y la T_0 es menor (591 K). Las limitaciones de transferencia de calor siguen siendo bastante altas con esta distribución y la eficiencia no mejora en gran medida respecto de la distribución uniforme (ver Apéndice, sección 5.4). La presencia de dos hot-spots y la discontinuidad en la actividad también podrían causar dificultades en el control del proceso, especialmente si se usaran catalizadores más activos (RA promedio = 2 o mayor).

Se realizaron simulaciones para una actividad relativa $RA = 2$, (referida a un catalizador con un factor de actividad de $0.64 \times 2 = 1.28$) utilizando una distribución lineal de $a_f = 0.1 + 4.72 \text{ m}^{-1} z$ y una distribución cuadrática de $a_f = 0.1 + 14.16 \text{ m}^{-2} z^2$, que dan como valor promedio $a_f = 1.28$. No se utilizó la distribución escalonada, porque la discontinuidad en la actividad dificulta hallar soluciones numéricas cuando el catalizador se vuelve más activo y la generación de calor es mayor.

La Figura 5.9 muestra el rendimiento de CH_4 (A) y la temperatura máxima (B) como funciones de T_0 . Aquí, las diferencias entre ambas distribuciones son más pronunciadas que para la RA promedio de 1. Los rendimientos de CH_4 (A) son mayores para la distribución cuadrática, incluso en el rango de T_0 donde los valores de T_{max} son menores. Esto se debe a la mayor actividad catalítica cerca de la salida del reactor, lo que permite tener velocidades de reacción más altas cuando la concentración de reactivos es menor, logrando una mejor utilización del catalizador. De estos resultados, la distribución cuadrática provee los rendimientos más elevados con temperaturas y hot-spots moderados, y, finalmente, mayor eficiencia. Sin embargo, para temperaturas de entrada T_0 de hasta 600 K, los valores de eficiencia son muy similares para las dos distribuciones (ver Apéndice, sección 5.4).

La distribución lineal muestra temperaturas máximas (B) que se vuelven mayores que para la distribución cuadrática, para valores de T_0 superiores a 590 K, y, además, alcanza valores bastante altos de T_{max} . En contraste, la distribución cuadrática mantiene bajas temperaturas en el reactor en todo el rango de T_0 . Para la distribución lineal, un incremento en la actividad general a $RA = 2$ significa que la actividad local es bastante mayor alrededor del centro del reactor, e incluso cerca de la entrada. Por lo tanto, las velocidades de reacción son más altas en la entrada, y también lo son las temperaturas desarrolladas. Esto se aprecia en la Figura 5.8 también. Para la distribución cuadrática, si la actividad promedio es incrementada, el efecto se mitiga hasta cierto punto gracias a las actividades relativamente bajas cerca de la entrada y alrededor del centro del reactor. Por lo tanto, para $T_0 > 590 \text{ K}$, los perfiles de temperatura axiales son menos

pronunciados, y el valor de T_{\max} en la Figura 5.9 B es menor para la distribución cuadrática que para la distribución lineal.

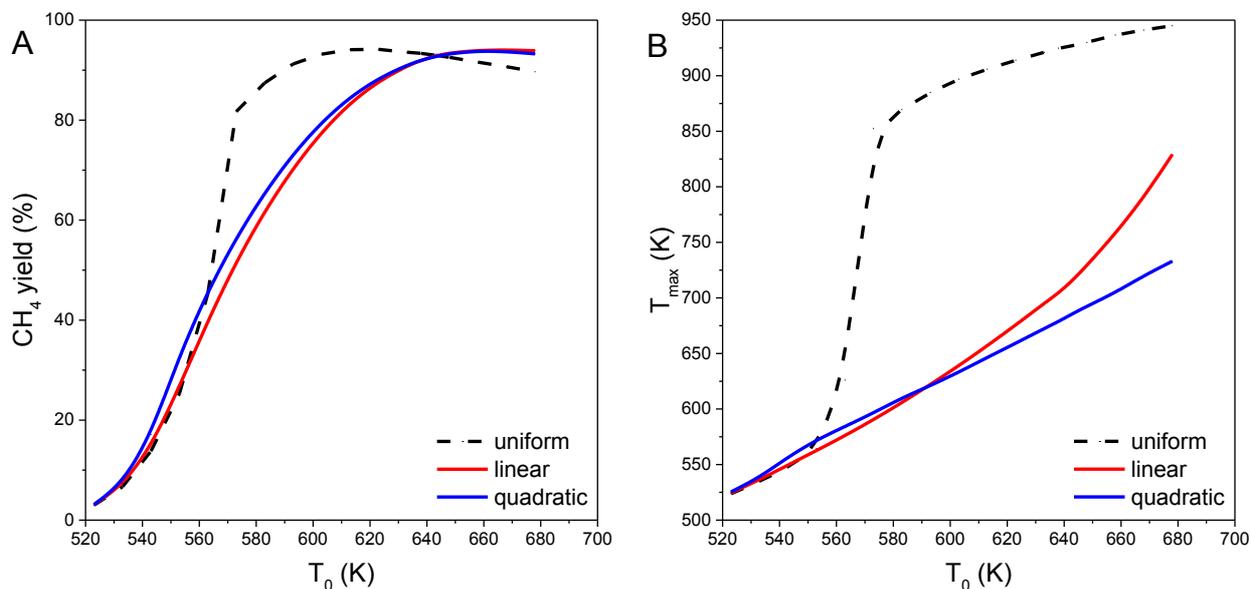


Figura 5.9: Efecto de la temperatura de entrada en (A) el rendimiento de CH₄ y (B) la temperatura máxima, para diferentes distribuciones de a_f (a_f promedio = 1.28).

5.2.3. Combinación de estrategias

Después de analizar dos estrategias para mantener temperaturas moderadas dentro del reactor y utilizar el lecho de catalizador de manera más eficiente, se propone combinar ambas. Con esto, sería posible trabajar a perfiles de temperatura muy cercanos al isotérmico, e incrementar la actividad del catalizador varias veces, para obtener rendimientos de metano muy altos con bajas temperaturas. Se realizaron simulaciones para estudiar la combinación de estrategias. Los parámetros utilizados se enumeran en la Tabla 5.7. En este caso, una conductividad térmica de $30 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$ que representa fibras de Al₂O₃ fue implementada, así como distribuciones lineales y cuadráticas para cada valor de a_f promedio.

La Figura 5.10 muestra los valores obtenidos de rendimiento de CH₄ y temperaturas máximas en función de T_0 . En primer lugar, es interesante notar que se simuló factores de actividad promedio muy altos. Para las dos estrategias discutidas en las secciones anteriores, la RA de actividad relativa más alta que se simuló fue 4. Para valores de RA superiores a 4, las temperaturas máximas obtenidas eran bastante altas y, en algunos casos, no se logró la convergencia numérica debido a la sensibilidad paramétrica de los reactores. Por el contrario, combinando una fibra de alta conductividad y las distribuciones de actividad en la misma simulación, es posible aumentar la RA un orden de magnitud y aun así mantener temperaturas moderadas.

Tabla 5.7: Parámetros para simulaciones de diferentes arreglos de papeles cerámicos, y fibras con alta conductividad térmica.

Parámetro	Valor	Unidad	Parámetro	Valor	Unidad
G_{mol}	10	$\text{mol s}^{-1} \text{ m}^{-2}$	d_{tube}	0.025	m
p_{in}	1000	kPa	L_{R}	0.5	m
$y_{\text{H}_2,\text{in}} / y_{\text{CO}_2,\text{in}}$	4	-	b	0.63	-
λ_{s}	30	$\text{W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$			
Distribuciones de a_f	promedio 0.64, RA = 1		promedio 3.2, RA = 5		promedio 9.6, RA = 15
Lineal	$a_f = 0.1 + 2.16 \text{ m}^{-1} z$		$a_f = 0.1 + 12.4 \text{ m}^{-1} z$		$a_f = 0.1 + 38 \text{ m}^{-1} z$
Cuadrática	$a_f = 0.1 + 6.48 \text{ m}^{-2} z^2$		$a_f = 0.1 + 37.2 \text{ m}^{-2} z^2$		$a_f = 0.1 + 114 \text{ m}^{-2} z^2$

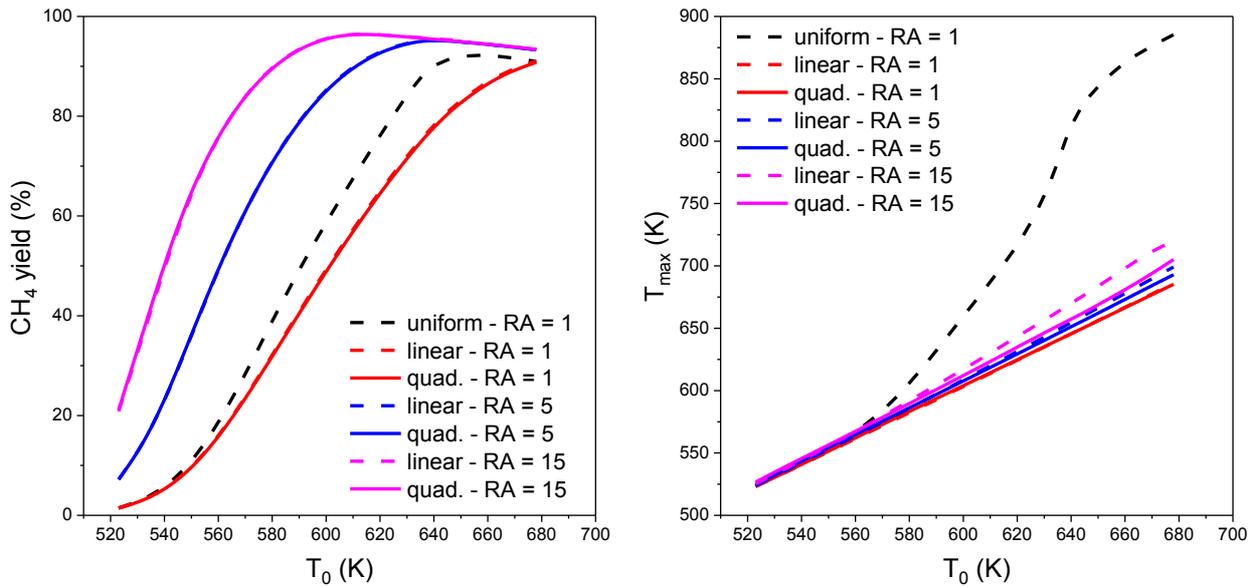


Figura 5.10: Efecto de la temperatura de entrada en (A) el rendimiento de CH₄ y (B) la temperatura máxima, para diferentes distribuciones de a_f (a_f promedio = 1.28), y fibras de Al₂O₃ ($\lambda_s = 30 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$).

Los rendimientos obtenidos (Figura 5.10 A) son casi idénticos para ambas distribuciones en cada valor de RA. Para RA = 1, no se observa una gran diferencia con respecto a emplear solamente una de las estrategias, pero para RA = 5 y 15, muy altos rendimientos de metano son obtenidos con bajos valores de T_0 . Por ejemplo, para RA = 5, un rendimiento de 91 % se puede alcanzar con $T_0 = 613 \text{ K}$, llegando a una T_{max} de solo 623 K. Con RA = 15, un rendimiento de 96.7 % se puede alcanzar con $T_0 = 613 \text{ K}$, resultando una T_{max} de 634 K. Un rendimiento tan alto no se pudo lograr con las simulaciones anteriores, porque mayores temperaturas de entrada hacen que el equilibrio limite los rendimientos alcanzados, como se puede ver con las curvas RA = 15. Sin embargo, si el objetivo fijo es lograr un rendimiento del 66 %, se puede lograr para RA = 15 con

una $T_0 = 550$ K, y para $RA = 5$ con una $T_0 = 560$ K, en ambos casos con un aumento de solo 8 K en el perfil de temperatura.

Las temperaturas máximas (Figura 5.10 B) son ligeramente mayores para la distribución lineal que para la distribución cuadrática. Como se discutió en la sección anterior, esto está relacionado con el hecho de que se dan valores bastante altos de α_f alrededor del centro y hacia la entrada del reactor para la distribución lineal, donde las concentraciones de reactivos en la corriente de gas son todavía bastante elevadas, lo que resulta en velocidades y temperaturas de reacción más altas. Sin embargo, dado que el coeficiente de transferencia de calor efectivo se mejora debido a la alta conductividad térmica de las fibras de Al_2O_3 , el calor generado se elimina más fácilmente del reactor y las temperaturas resultan siempre bajas. Incluso para $RA = 15$, la distribución lineal alcanza solo una T_{max} de 720 K para $T_0 = 678$ K, y el resto de las curvas de T_{max} no se elevan por encima de 700 K.

La Figura 5.11 muestra los perfiles de temperatura a lo largo del reactor para una temperatura máxima de 623 K. Las temperaturas de entrada para distribuciones lineales y cuadráticas son casi idénticas, excepto para $RA = 15$, donde la diferencia es de 7 K. Es claramente visible cómo, a medida que la actividad media aumenta, el máximo en el perfil de temperatura se desplaza hacia la entrada para ambas distribuciones. Para la distribución lineal, el efecto es más pronunciado, y para $RA = 15$, el perfil se asemeja en aspecto al de una distribución uniforme. Las temperaturas más cercanas a la salida se vuelven significativamente más bajas y el valor de la eficiencia del reactor resulta algo menor que para la distribución cuadrática (Ver Apéndice, sección 5.4). Sin embargo, la temperatura de entrada aún es bastante alta, y el perfil de temperaturas es moderado, para un catalizador tan activo.

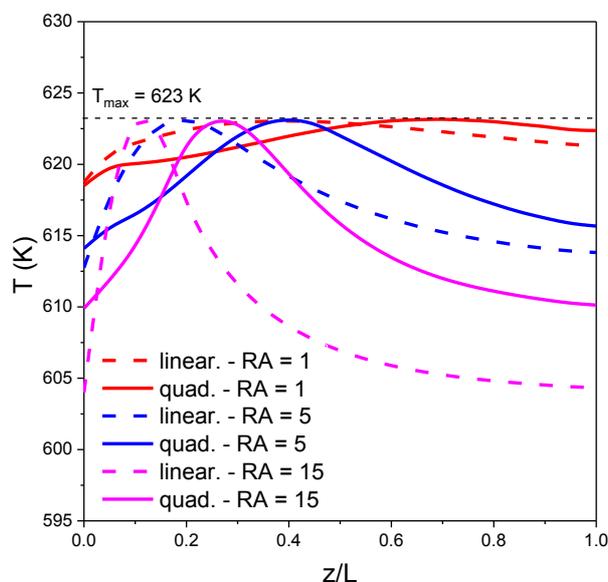


Figura 5.11: Perfiles de temperatura a lo largo del reactor, para diferentes distribuciones de α_f (valor de α_f promedio = 1.28), y fibras de Al_2O_3 ($\lambda_s = 30$ W m^{-1} K $^{-1}$).

El uso de la estrategia combinada permite utilizar catalizadores muy activos sin comportamiento de runaway térmico. Además, se pueden lograr altos rendimientos de metano cercanos al equilibrio a bajas temperaturas de entrada y con perfiles de temperatura bastante uniformes, y elevada utilización del catalizador, independientemente de la actividad del mismo. Esto podría ayudar a reducir los costos de calefacción y refrigeración, y proporcionar una operación segura para un reactor de metanación.

5.3. Comentarios finales

Se demostró que los catalizadores de papel cerámico compuestos de Ni depositado sobre fibras de $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ tienen un rango de operación limitado cuando se aplican a un sistema de reacción altamente exotérmico, porque la tasa de producción de calor puede ser muy alta en comparación con la tasa de eliminación de calor, y pueden aparecer importantes limitaciones a la transferencia de calor. Esto puede ser un problema, especialmente si es necesario incrementar la actividad del catalizador para una aplicación a escala técnica de los materiales. Para las simulaciones realizadas, la contribución más relevante a la transferencia de calor efectiva es la contribución estática a la dispersión de calor radial λ_0 (ec. 3.26, Capítulo 3, sección 3.3.4), que es una función de las conductividades térmicas del sólido y del gas, y de la porosidad del lecho (ec. 5.2). Esto se debe a los muy bajos valores de las contribuciones dinámicas, porque las velocidades del gas son pequeñas, del orden de 0.05 m s^{-1} . La resistencia a la transferencia de calor cerca de la pared (h_w^{-1}), que está fuertemente influenciada por la velocidad del gas a través del número de Reynolds, representa menos del 10 % de la resistencia total a la transferencia de calor entre la fase gaseosa y la pared enfriada h_{eff}^{-1} . En consecuencia, el aumento de la velocidad del gas para mejorar la transferencia de calor difícilmente será efectivo, en particular cuando se considera el aumento asociado en la caída de presión, que puede volverse prohibitivo.

Dado que la principal resistencia a la transferencia de calor está relacionada con la conductividad del lecho del catalizador, el uso de fibras hechas de materiales cerámicos con alta conductividad térmica (Al_2O_3 , SiC) puede aumentar el valor del coeficiente de transferencia de calor efectivo h_{eff} en un orden de magnitud, lo que en gran medida incrementa las velocidades de eliminación de calor y ayuda a operar el reactor más cerca de las condiciones isotérmicas. De esta forma, la actividad del catalizador se puede incrementar alrededor de 4 a 5 veces, manteniendo aun temperaturas relativamente moderadas de los hot-spots y permitiendo obtener altos rendimientos de metano con temperaturas de entrada más bajas.

También se puede aprovechar la delgada estructura del papel cerámico para diseñar lechos de catalizador con diferente distribución de sitios activos o material activo, apilando las hojas de papel cerámico. Se demostró que aumentar la actividad en la dirección axial hacia la salida del reactor es beneficioso para mantener temperaturas más bajas en los puntos calientes y, en general, velocidades de reacción y perfiles de temperatura más uniformes, lo que finalmente se traduce en una mayor eficiencia y utilización del catalizador.

Al combinar una distribución de sitios activos con fibras de alta conductividad térmica, es posible incrementar la cantidad de sitios activos (o factores de actividad promedio) de 10 a 15 veces,

mientras se mantienen perfiles de temperatura suaves y hot-spots moderados, lo cual es prometedor para una aplicación a escala técnica de catalizadores fibrosos. Con una actividad tan alta, sería posible aumentar la producción de CH_4 en un orden de magnitud, con un catalizador y un volumen de reactor similares.

Sin embargo, aumentar la producción conllevaría grandes limitaciones debido a la caída de presión resultante. Para optimizar aún más el uso de estos catalizadores fibrosos para una mayor producción de metano, sería necesario realizar cambios en la síntesis del material, no solo utilizando materiales de mayor conductividad térmica, sino también modificando la geometría de la estructura fibrosa, para controlar la caída de presión. Estas posibilidades se explorarán en el Capítulo 6.

5.4. Apéndice: Eficiencia del reactor y pérdidas de eficiencia

Para estos casos, los valores de ΔE_{int} y ΔE_{ext} son muy pequeños ($1 \times 10^{-5} - 1 \times 10^{-7}$), y pueden ser despreciados.

Fibras con diferente conductividad térmica (Sección 5.2.1. Parámetros de la Tabla 5.4; $T_{\text{max}} = 623 \text{ K}$).

Material de la fibra	RA	T_0 (K)	$Y_{\text{CH}_4} \cong X_{\text{CO}_2}$ (%)	E_{reactor}	ΔE_{T}
$\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$	2	562.8	46.1	0.236	0.764
Al_2O_3	2	605.5	71.8	0.729	0.271
SiC	2	612.9	76.0	0.841	0.159
Al_2O_3	4	589.7	77.1	0.495	0.505
SiC	4	608.1	86.0	0.759	0.241

Diferentes arreglos de papeles cerámicos (Sección 5.2.2. Parámetros de la Tabla 5.6; $T_{\text{max}} = 623 \text{ K}$).

Distribución de a_f	RA prom.	T_0 (K)	$Y_{\text{CH}_4} \cong X_{\text{CO}_2}$ (%)	E_{reactor}	ΔE_{T}
uniforme	1	586.8	46.5	0.568	0.432
escalonada	1	591.3	52.3	0.592	0.408
lineal	1	603.0	60.8	0.894	0.106
cuadrática	1	602.5	62.1	0.906	0.094
uniforme	2	562.8	46.1	0.236	0.764
lineal	2	592.2	70.6	0.761	0.239
cuadrática	2	592.0	72.5	0.783	0.217

Combinación de estrategias (Sección 5.2.3. Parámetros de la Tabla 5.7; $T_{\text{max}} = 623 \text{ K}$).

Distribución de a_f	RA prom.	T_0 (K)	$Y_{\text{CH}_4} \cong X_{\text{CO}_2}$ (%)	E_{reactor}	ΔE_{T}
lineal	1	618.7	64.0	0.981	0.019
cuadrática	1	619.0	64.1	0.992	0.008
lineal	5	612.7	91.1	0.926	0.074
cuadrática	5	614.1	91.3	0.939	0.061
lineal	15	604	96.2	0.849	0.151
cuadrática	15	609.75	96.5	0.920	0.08

5.5. Referencias

- [1] D.R. Woods, *Rules of Thumb in Engineering Practice*, Wiley-VCH, Weinheim, 2007. <https://doi.org/10.1002/9783527611119>.
- [2] L. Kiewidt, J. Thöming, Predicting optimal temperature profiles in single-stage fixed-bed reactors for CO₂-methanation, *Chem. Eng. Sci.* 132 (2015) 59–71. <https://doi.org/10.1016/j.ces.2015.03.068>.
- [3] A. Saimura, Y. Shiratori, T. Kitaoka, Dual-layered paper-structured catalysts for sequential desulfurization and methane-steam reforming of simulated biogas containing hydrogen sulfide, *J. Mater. Sci.* 52 (2017) 314–325. <https://doi.org/10.1007/s10853-016-0332-7>.
- [4] Y. Ishihara, K. Kanomata, T. Homma, T. Kitaoka, Multilayer-stacked paper-structured catalysts for microflow Suzuki–Miyaura cross-coupling reaction, *React. Kinet. Mech. Catal.* 121 (2017) 523–537. <https://doi.org/10.1007/s11144-017-1178-y>.
- [5] A. Saimura, T. Kitaoka, Paper-structured catalysts with porous fiber networks for fischer-tropsch synthesis, *Palpu Chongi Gisul/Journal Korea Tech. Assoc. Pulp Pap. Ind.* 48 (2016) 32–45. <https://doi.org/10.7584/JKTAPPI.2016.12.48.6.32>.
- [6] J.P. Cecchini, R.M. Serra, C.M. Barrientos, M.A. Ulla, M. V. Galván, V.G. Milt, Ceramic papers containing zeolite for toluene removal, *Microporous Mesoporous Mater.* (2011). <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2011.04.024>.
- [7] J.P. Cecchini, E.D. Banús, S.A. Leonardi, M.A. Zanuttini, M.A. Ulla, V.G. Milt, Flexible-structured systems made of ceramic fibers containing Pt–NaY zeolite used as CO oxidation catalysts, *J. Mater. Sci.* 50 (2015) 755–768. <https://doi.org/10.1007/s10853-014-8635-z>.
- [8] F.E. Tuler, E.D. Banús, M.A. Zanuttini, E.E. Miró, V.G. Milt, Ceramic papers as flexible structures for the development of novel diesel soot combustion catalysts, *Chem. Eng. J.* 246 (2014) 287–298. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2014.02.083>.
- [9] E.D. Banús, M.A. Ulla, M. V. Galván, M.A. Zanuttini, V.G. Milt, E.E. Miró, Catalytic ceramic paper for the combustion of diesel soot, *Catal. Commun.* (2010). <https://doi.org/10.1016/j.catcom.2010.08.004>.
- [10] F.T. Wallenberger, J.B. MacChesney, R. Naslain, H.D. Harold D. Ackler, eds., *Advanced Inorganic Fibers. Processes — Structure — Properties — Applications*, 1st ed., Springer US, Boston, 2000. <https://doi.org/10.1007/978-1-4419-8722-8>.
- [11] B. Mahltig, C. Pastore, Mineral and ceramic fibers, in: *Inorg. Compos. Fibers Prod. Prop. Appl.*, Elsevier, 2018: pp. 165–193. <https://doi.org/10.1016/B978-0-08-102228-3.00008-6>.
- [12] P. Auerkari, *Mechanical and physical properties of engineering alumina ceramics*, Technical Research Centre of Finland (VTT), Espoo, 1996.
- [13] B. Dietrich, Heat transfer coefficients for solid ceramic sponges-Experimental results and correlation, *Int. J. Heat Mass Transf.* 61 (2013) 627–637. <https://doi.org/10.1016/j.ijheatmasstransfer.2013.02.019>.
- [14] B. Mahltig, C. Pastore, Silicon carbide fibers, in: *Inorg. Compos. Fibers Prod. Prop. Appl.*, Elsevier, 2018: pp. 87–103. <https://doi.org/10.1016/B978-0-08-102228-3.00005-0>.

- [15] A. Mortensen, ed., *Concise Encyclopedia of Composite Materials*, Second Ed, Elsevier Ltd., Oxford, Amsterdam, 2007. <https://b-ok.cc/book/562674/45a9ec>.
- [16] J.M. García-Vargas, J.L. Valverde, A. De Lucas-Consuegra, B. Gómez-Monedero, P. Sánchez, F. Dorado, Precursor influence and catalytic behaviour of Ni/CeO₂ and Ni/SiC catalysts for the tri-reforming process, *Appl. Catal. A Gen.* 431–432 (2012) 49–56. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2012.04.016>.
- [17] X. Guo, G. Zhi, X. Yan, G. Jin, X. Guo, P. Brault, Methane combustion over Pd/ZrO₂/SiC, Pd/CeO₂/SiC, and Pd/Zr_{0.5}Ce_{0.5}O₂/SiC catalysts, *Catal. Commun.* 12 (2011) 870–874. <https://doi.org/10.1016/j.catcom.2011.02.007>.
- [18] B. Lee, H.M. Koo, M.J. Park, B. Lim, D.J. Moon, K.J. Yoon, J.W. Bae, Deactivation behavior of Co/SiC Fischer-Tropsch catalysts by formation of filamentous carbon, *Catal. Letters.* 143 (2013) 18–22. <https://doi.org/10.1007/s10562-012-0936-8>.
- [19] A. Lillebø, S. Håvik, E.A. Blekkan, A. Holmen, Fischer-tropsch synthesis on SiC-supported cobalt catalysts, *Top. Catal.* 56 (2013) 730–736. <https://doi.org/10.1007/s11244-013-0032-3>.
- [20] G. Zhang, T. Sun, J. Peng, S. Wang, S. Wang, A comparison of Ni/SiC and Ni/Al₂O₃ catalyzed total methanation for production of synthetic natural gas, *Appl. Catal. A Gen.* 462–463 (2013) 75–81. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2013.04.037>.

6. Cambios estructurales en catalizadores fibrosos para un rendimiento mejorado en metanación

Como se discutió en el Capítulo 5, los papeles cerámicos catalíticos pueden presentar fuertes limitaciones de transferencia de calor, que pueden mitigarse mediante el uso de fibras con conductividad térmica más alta. Los perfiles de temperatura se pueden mejorar en gran medida disponiendo capas de papel cerámico con diferente actividad, lo que permite mantener velocidades de reacción más uniformes a lo largo de la dirección axial del reactor. De este modo, un catalizador de papel cerámico puede operar virtualmente libre de resistencias a la transferencia de calor y de masa.

Sin embargo, estos catalizadores están también limitados en su aplicación por la caída de presión a través del lecho. Debido a sus diámetros de fibra muy pequeños ($6 \mu\text{m} = 6 \times 10^{-6} \text{ m}$ en promedio) la caída de presión por longitud de reactor $\Delta p/L$ asciende a alrededor de 200 kPa m^{-1} para una velocidad superficial del gas de 0.05 m s^{-1} ($G_{\text{mol}} = 10 \text{ mol s}^{-1} \text{ m}^{-2}$). Debido a estas bajas velocidades y alta caída de presión, la aplicación a escala técnica sería difícil, y la operación sería sensible a obstrucciones del flujo de gas en el lecho (como por ejemplo, debido a la formación de coque). El aumento de la porosidad del lecho (que ya es elevada, de 75 %), y el uso de fibras de diámetros más grandes, reducirían la caída de presión, pero la fracción volumétrica del catalizador en el lecho x_{cat} también se reduciría, si el espesor de la capa de catalizador δ_{cat} se mantiene constante.

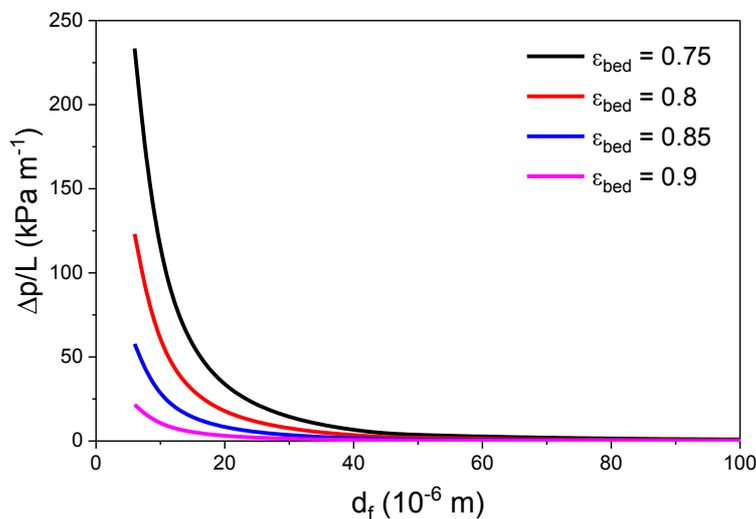


Figura 6.1: Efecto de la porosidad del lecho y el diámetro de la fibra sobre la caída de presión a lo largo del lecho del catalizador. Velocidad del gas $u_g = 0.05 \text{ m s}^{-1}$.

La Figura 6.1 muestra el efecto de la porosidad y del diámetro de la fibra en la caída de presión por longitud de reactor a través de un catalizador de papel cerámico para $u_g = 0.05 \text{ m s}^{-1}$, calculada con la ecuación de Ergun (ec. 3.17) como se describió en el Capítulo 3. Para una porosidad de 0.75, la caída de presión se puede reducir 4 veces si el diámetro de la fibra se duplica

de 6 μm a 12 μm , lo cual reduciría la fracción volumétrica del catalizador en un 48 %. Por el contrario, un incremento en la porosidad de 0.75 a 0.8 reduciría la caída de presión en un 45 %, mientras que la reducción de la fracción volumétrica del catalizador sería del 20 %. Así, se ejemplifica que ambas posibilidades son efectivas para reducir la caída de presión. Sin embargo, el efecto sobre la transferencia de calor y los eventuales cambios en el espesor del recubrimiento de catalizador deben ser evaluados.

Otro parámetro que puede modificarse es el espesor de la capa de catalizador. Si el diámetro de fibra usado (que incluye el tamaño del soporte fibroso más la capa catalítica) es mayor, habría en principio mayores posibilidades de incrementar el espesor de la capa de catalizador, por ejemplo, como resultado de métodos mejorados de deposición o síntesis. Esto incrementaría a su vez la fracción volumétrica del catalizador y, por lo tanto, la productividad por volumen de reactor. Sin embargo, las limitaciones internas a la transferencia de masa podrían volverse importantes, así como las limitaciones a la transferencia de calor. Es interesante entonces evaluar la influencia del espesor del catalizador, considerando las limitaciones de transferencia de calor y masa.

Se realizaron simulaciones con variaciones de parámetros para estudiar la influencia de las características estructurales del catalizador fibroso en el rendimiento del reactor. La Tabla 6.1 muestra los parámetros de referencia para todas las simulaciones, que fueron utilizados en este capítulo, a menos que se indique lo contrario. A modo de comparación, la temperatura máxima permitida se fija en 623 K y la conversión de CO_2 se fija en 66 %. El razonamiento detrás de estas opciones ya se comentó en el Capítulo 4, Sección 4.2.

Tabla 6.1: Parámetros de referencia para simulaciones de cambios estructurales en un catalizador fibroso.

Parámetro	Valor	Unidad	Parámetro	Valor	Unidad
d_{tube}	0.025	m	ϵ_{cat}	0.5	-
P	1000	kPa	τ_{cat}	4	-
$y_{\text{H}_2,\text{in}} / y_{\text{CO}_2,\text{in}}$	4	-	ρ_{cat}	2350	kg m^{-3}
λ_s	30	$\text{W m}^{-1} \text{K}^{-1}$	T_{max}	623	K
b	0.63	-	X_{CO_2}	66	%
Actividad relativa (RA)	1	-			

6.1. Diámetro de fibra

Se realizaron simulaciones para estudiar la influencia del diámetro de la fibra en el comportamiento del lecho de catalizador fibroso y explorar la posibilidad de aplicar estos cambios a escala técnica. El rango de diámetro de fibra estudiado comienza en 15 μm , un valor mayor al promedio de las fibras en los catalizadores de papel cerámico. Esta opción se adoptó debido a las elevadas caídas

de presión que los catalizadores de papel cerámico presentan con sus diámetros de fibra normales, lo que limita el rango de simulaciones que se pueden realizar.

El espesor de la capa de catalizador se mantiene constante para el primer conjunto de simulaciones, por lo que la fracción volumétrica en el reactor x_{cat} cambia de acuerdo con la ec. 4.3, del Capítulo 4, la cual se reproduce debajo (ec. 6.1). A medida que aumenta el diámetro de la fibra, el área superficial externa por volumen se vuelve más pequeña, por lo que la capa de catalizador del mismo espesor representa una fracción volumétrica de catalizador más pequeña en el reactor.

$$x_{\text{cat}} = (1 - \varepsilon_B) \frac{V_{\text{cat}}}{V_{\text{fibers}}} = (1 - \varepsilon_B) \frac{d_f^2 - (d_f - 2 \delta_{\text{cat}})^2}{d_f^2} \quad \text{ec. 6.1}$$

La Figura 6.2 muestra el efecto del diámetro de la fibra en la caída de presión y en la productividad del reactor. El flujo molar por unidad de área de sección transversal se mantuvo en un valor de $G_{\text{mol}} = 30 \text{ mol s}^{-1} \text{ m}^{-2}$, mayor a los $10 \text{ mol s}^{-1} \text{ m}^{-2}$ empleados en los capítulos anteriores, de modo de alcanzar una productividad mayor. La porosidad empleada fue el valor original de 0.75 para los papeles cerámicos catalíticos. El valor de δ_{cat} elegido ($1,1 \times 10^{-6} \text{ m}$) proporciona una fracción de catalizador en el reactor de 0.068 para un diámetro de fibra de $15 \mu\text{m}$, cuando se calcula con la ec. 6.1. Éste es el mismo valor de x_{cat} empleado en las simulaciones del catalizador 10%Ni/PCer en el Capítulo 4 (ver Tabla 4.2). Debido a que el caudal molar y la conversión de CO_2 están fijados, la producción de CH_4 es prácticamente constante para todos los diámetros de fibra simulados (ya que la selectividad alcanzada es superior al 99 % en todos los casos). Sin embargo, la productividad por volumen de reactor disminuye a medida que aumenta el diámetro de la fibra. Esto se debe principalmente a la necesidad de un reactor más largo para alcanzar la misma conversión, al verse reducida la fracción volumétrica del catalizador. La caída de presión disminuye significativamente (una reducción del 70 %) de $d_f = 15$ a $40 \mu\text{m}$, pero luego se vuelve más estable, con valores por debajo de 50 kPa (Figura 6.2). Esta es una caída de presión aceptable, por debajo del 10 % de la presión de entrada, que generalmente se considera una regla práctica para un funcionamiento económico [1]. Por lo tanto, el uso de un diámetro de fibra de $40 \times 10^{-6} \text{ m}$ o mayor en la fabricación del material fibroso es suficiente para mantener una caída de presión moderada a través del lecho. Por otro lado, el diámetro de fibra más grande conduce a una reducción de la carga de catalizador en el reactor, y luego la productividad por volumen de reactor cae de alrededor de 7×10^3 a $3 \times 10^3 \text{ mol s}^{-1} \text{ m}^{-3}$ cuando se incrementa el diámetro de fibra a $40 \times 10^{-6} \text{ m}$. Debe hallarse una solución de compromiso entre la reducción necesaria de la caída de presión y la longitud del reactor resultante. De hecho, mientras que las fibras de $15 \mu\text{m}$ producen una longitud de reactor de 2 m, los diámetros de fibra más grandes (superiores a $100 \mu\text{m}$) conducen a longitudes del reactor superiores a 10 m, e incluso alcanzan valores de alrededor de 20 m (lo cual resulta poco realista para una aplicación práctica), debido a la reducción en la fracción volumétrica del catalizador.

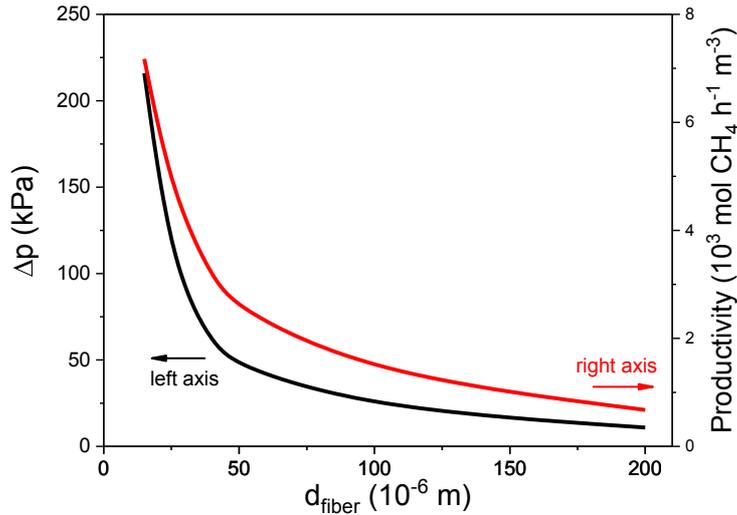


Figura 6.2: Influencia del diámetro de fibra en la caída de presión total y en la productividad.

Actividad relativa $RA = 1$. $G_{\text{mol}} = 30 \text{ mol s}^{-1} \text{ m}^{-2}$. $\delta_{\text{cat}} = 1.1 \times 10^{-6} \text{ m}$. $\varepsilon_B = 0.75$.

Sin embargo, el incremento de la longitud del reactor no es proporcional a la reducción de la fracción de catalizador. Mientras que x_{cat} se reduce un factor de 12.4 veces entre los dos extremos del rango de diámetro de fibra estudiado (15 – 200 μm), la longitud del reactor aumenta 10.5 veces. Este incremento menor al esperado viene dado por la mayor eficiencia del reactor (ver Apéndice, sección 6.6). La menor carga de catalizador se traduce en una menor tasa de producción de calor por volumen de reactor y, por lo tanto, la relación entre la eliminación y la producción de calor es mayor, reduciendo las limitaciones de transferencia de calor. Dado que la temperatura máxima está fijada, todo el reactor está operando a una temperatura promedio más alta, con valores más altos de $T_0 = T_w$, lo cual resulta en tasas de reacción promedio mayores, y compensa parcialmente la reducción en x_{cat} . La T_0 necesaria para mantener $T_{\text{max}} = 623 \text{ K}$ es 612 K para las fibras de 15 μm de diámetro, y 620 K para las fibras de 200 μm de diámetro. Las pérdidas de eficiencia correspondientes debido a las limitaciones de transferencia de calor son 0.16 y 0.05 respectivamente.

Si la fracción de catalizador debe mantenerse constante cuando se incrementa el diámetro de la fibra, también debe aumentarse el espesor de la capa de catalizador. A partir del cálculo de x_{cat} (ver ec. 6.1), queda claro que, si la porosidad del lecho debe mantenerse constante, entonces la relación de δ_{cat} a d_f debe mantenerse constante. Esto significa que se tendrían que incorporar capas de catalizador más gruesas sobre la superficie de la fibra a medida que aumenta el diámetro, compensando la pérdida de superficie específica por volumen. El diámetro de la fibra d_f aun así consiste en todo el diámetro del sólido, incluida la capa de catalizador, como se muestra en el Capítulo 4, sección 4.1.1 (ver Figura 4.1).

Se realizaron simulaciones con variaciones del diámetro de las fibras y manteniendo constante la fracción volumétrica del catalizador. Nuevamente, los diámetros de fibra investigados se encuentran en el rango entre 15 y 200 μm , y la relación δ_{cat}/d_f se mantuvo en 0.073, que es el

valor necesario para que $x_{\text{cat}} = 0.068$ (el mismo valor utilizado para las simulaciones del catalizador 10%Ni/PCer). Para estas simulaciones, la actividad relativa media (RA) tomó los valores 1, 5 y 10, donde los últimos dos valores representan capas de catalizador más activas. El factor de actividad se implementó como una distribución cuadrática de la posición axial, como ya se propuso en el Capítulo 5, sección 5.2.2. Esto se propuso para estudiar una gama amplia de variaciones de RA promedio y diámetro de la fibra, permitiendo al mismo tiempo que las limitaciones a la transferencia de calor fueran moderadas.

La Figura 6.3 muestra los resultados de la caída de presión total y la productividad en función del diámetro de la fibra, para una longitud de reactor de 2 m. Dado que la longitud del reactor fue fijada, se varió el caudal para cada simulación, con el fin de lograr los valores deseados de conversión de CO_2 y temperatura máxima. Para $\text{RA} = 1$, la caída de presión alcanza niveles razonables de 100 kPa e inferiores para valores de d_f mayores a 25 μm . Los flujos molares G_{mol} son muy similares para todos los diámetros de fibra, aunque disminuyen ligeramente a medida que aumenta el diámetro de fibra, de 35 a 33 $\text{mol s}^{-1}\text{m}^{-2}$. En consecuencia, la productividad es similar para todos los diámetros de fibra, con una ligera reducción de 8.3×10^3 a $7.9 \times 10^3 \text{ mol h}^{-1} \text{ m}^{-3}$, a medida que el diámetro de fibra es incrementado de 15 μm a 200 μm .

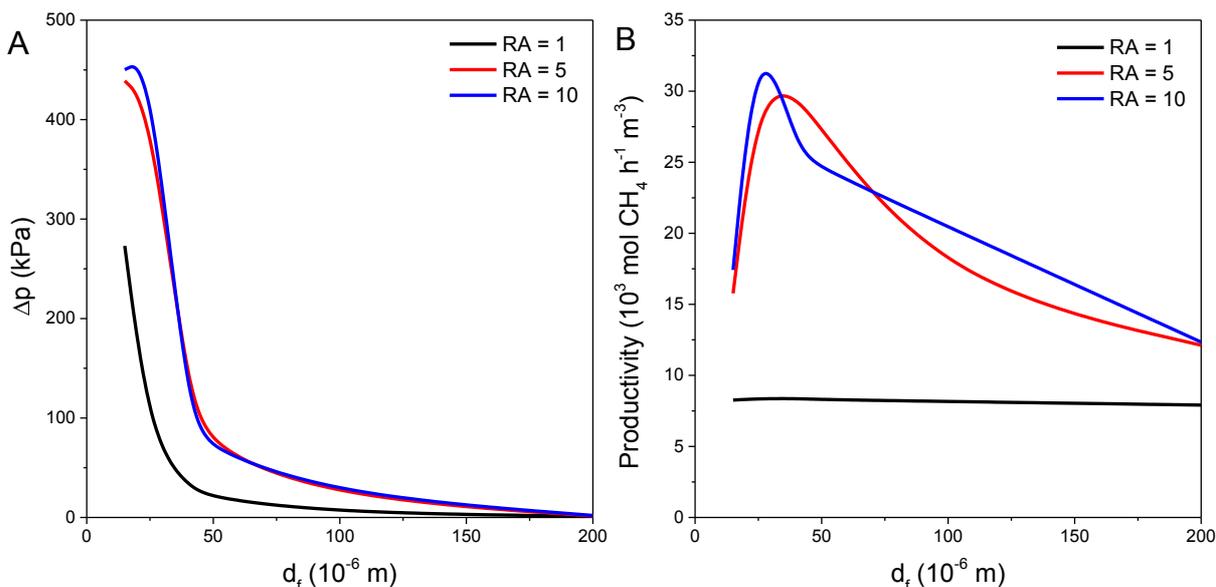


Figura 6.3: Influencia del diámetro de fibra en (A) la caída de presión total y (B) la, para diferentes RA promedio (1, 5, 10). Distribución cuadrática de a_f a lo largo del eje del reactor (ver Capítulo 5, Figura 5.6). $L_R = 2 \text{ m}$. $\delta_{\text{cat}} = 0.073 d_f$. $\varepsilon_B = 0.75$.

Los menores caudales y productividad se explican por una reducción en la eficiencia del reactor debida a las limitaciones a la transferencia de calor para los diámetros de fibra más grandes. Como se explicó en el Capítulo 3, sección 3.3.4, las correlaciones propuestas por Wallenstein et al. [2] se implementaron para describir la transferencia de calor hacia la pared en un lecho relleno de fibras. Dado que la porosidad se mantiene constante, la longitud característica para la transferencia de calor hacia la pared (la longitud de mezcla x_f , ver Capítulo 3, ec. 3.33) aumenta

proporcionalmente al diámetro de la fibra. A medida que aumenta el diámetro de la fibra, la longitud de mezcla influye en el coeficiente de transferencia de calor cerca de la pared h_w a través de la relación x_f/d_{tube} y del número de Reynolds Re_{xf} , y también influye en la dispersión térmica radial efectiva λ_{eff} a través del número de Péclet Pe_{xf} (ver ecs. 3.26 y 3.34). Debido a las pequeñas longitudes características de los soportes fibrosos y las velocidades intersticiales relativamente pequeñas, los números de Reynolds son generalmente muy bajos (para estas simulaciones, $Re_{xf} < 6$), y por lo tanto el flujo está en un régimen laminar. Esto hace que el número de Nusselt de transferencia cerca de la pared $Nu_{w,xf}$ sea casi constante, y que el coeficiente de transferencia de calor sea aproximadamente proporcional a la inversa del diámetro de la fibra. Una situación similar se presenta para los reactores de microcanales, donde las longitudes características son muy pequeñas, en el rango de 10 a 1000 μm [3]. Si bien el efecto de un incremento en el diámetro de la fibra sobre la contribución dinámica a λ_{eff} es positivo, este efecto es muy pequeño, nuevamente debido a los pequeños valores de Re_{xf} . Finalmente, la transferencia de calor cerca de la pared es la resistencia controlante, dada la alta conductividad térmica del sólido (Al_2O_3), que finalmente conduce a un alto valor de λ_{eff} . Por lo tanto, para las dimensiones y los rangos de velocidad empleados en estas simulaciones, el efecto general del diámetro de las fibras sobre la transferencia de calor es perjudicial. De manera similar, la caída de presión en el régimen laminar es aproximadamente igual al primer término de la ecuación de Ergun (ver ec. 3.17), que es inversamente proporcional al cuadrado del diámetro de fibra. Por lo tanto, la caída de presión es mucho más importante en los diámetros muy pequeños, como se puede apreciar en la Figura 6.2 y la Figura 6.3.

Para las simulaciones con $RA = 1$ de la Figura 6.3, el efecto de transferencia de calor no es tan notorio, porque las velocidades de reacción no son tan elevadas, y el moderado calor que se genera se ve amortiguado por la capacidad de eliminación de calor. Sin embargo, si se incrementa la actividad de la capa catalítica, la tasa de eliminación de calor será insuficiente para mantener la temperatura máxima y la productividad. Tanto para $RA = 5$ como para 10, existe un máximo de productividad dado por el equilibrio entre la caída de presión y la transferencia de calor para los diferentes diámetros de fibra. Si d_f es pequeño (15 – 25 μm), la caída de presión es demasiado alta. Las simulaciones que se muestran en la Figura 6.3 para este rango de d_f no cumplen con la conversión establecida de CO_2 del 66 %, y en su lugar alcanzan valores más altos de hasta 94 %, ya que el incremento en el caudal necesario para disminuir la conversión no es posible con estos pequeños valores de d_f . La caída de presión está ya cerca de la mitad de la presión de entrada, lo cual es demasiado elevado para aplicaciones prácticas.

Para valores de d_f superiores a 40 – 50 μm , la caída de presión alcanza valores manejables, pero la productividad comienza a disminuir. Los coeficientes de transferencia de calor cerca de la pared decrecen, causando que el reactor funcione a temperaturas medias más bajas (para mantener la T_{max} fijada), lo que a su vez significa que los caudales deben disminuir para lograr la conversión fijada. La caída de presión también se ve disminuida, pero su impacto es menor, ya que los valores de Δp ya son bastante bajos. Para los catalizadores más activos, el valor de d_f más favorable sería alrededor de 50 - 70 μm , ya que la caída de presión es adecuada y la productividad es la más

elevada. En este rango, la productividad para $RA = 5$ es más alta que para $RA = 10$. La razón de este fenómeno es la mayor tasa de producción de calor, que fuerza a que la temperatura promedio sea más baja. Sin embargo, para d_f mayores, las limitaciones en la eliminación de calor son importantes, por lo que las temperaturas medias son bastante bajas para ambos catalizadores. El catalizador con $RA = 10$ compensa las bajas temperaturas medias con una alta actividad intrínseca, por lo que la productividad es nuevamente mayor para este catalizador. Tanto para $RA = 5$ como para 10 , las limitaciones a la eliminación de calor son tan fuertes para los valores más altos de d_f , que las pérdidas de eficiencia correspondientes pueden aumentar hasta $0.65 - 0.8$ (ver Apéndice, sección 6.6).

Si se fija una caída de presión moderada de 100 kPa para las simulaciones, se obtienen los resultados de producción y productividad de CH_4 de la Figura 6.4 Para $RA = 1$, la productividad es nuevamente muy similar en el rango de diámetros de fibra investigado. La longitud del reactor necesaria para alcanzar la conversión de CO_2 deseada aumenta casi proporcionalmente al caudal de gas necesario para lograr 100 kPa de caída de presión, para cada valor del diámetro de fibra. Se observan muy pocos efectos térmicos, ya que las pérdidas de eficiencia debidas a las limitaciones de transferencia de calor son solo de $0.025 - 0.05$ (ver Apéndice, sección 6.6), lo que se traduce en una curva de productividad casi constante. La producción puede aumentar más de 10 veces debido a los mayores caudales que pueden manejar los grandes diámetros de fibra. Sin embargo, la longitud del reactor necesaria es superior a 10 m para $d_f > 100 \mu\text{m}$.

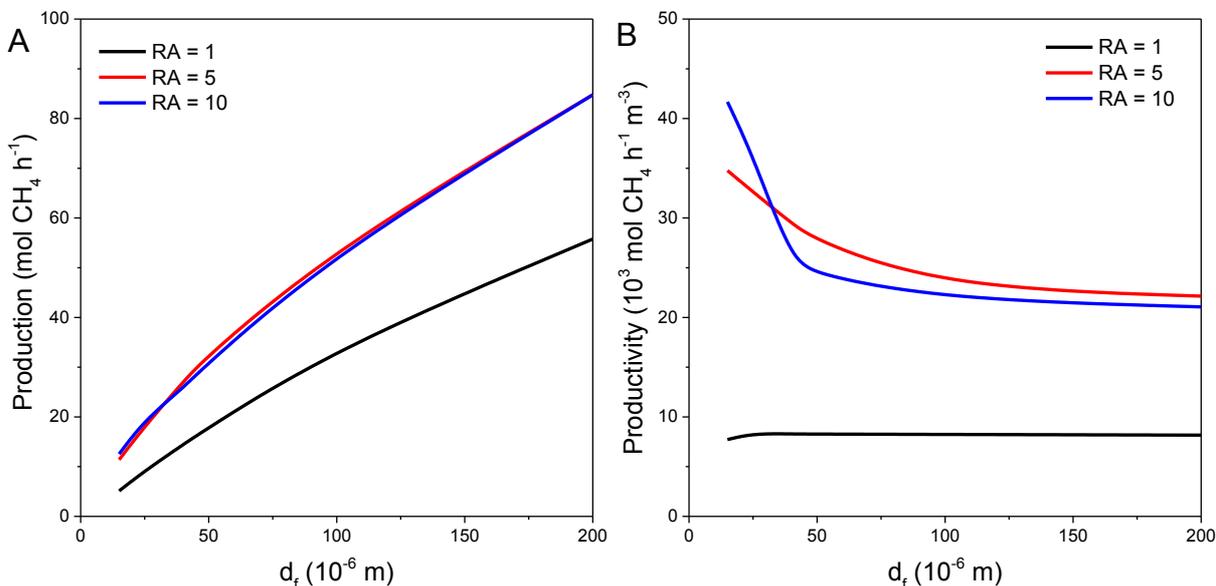


Figura 6.4: Influencia del diámetro de fibra en (A) la producción total y (B) la productividad de CH_4 , para diferentes RA promedio (1, 5, 10). Distribución cuadrática de a_f a lo largo del eje del reactor (ver Capítulo 5, Figura 5.6). $\Delta p = 100 \text{ kPa}$. $\delta_{\text{cat}} = 0.073 d_f$. $\epsilon_B = 0.75$.

Para $RA = 5$ y 10 , la producción alcanzada es casi idéntica para todos los valores de diámetro de fibra, aunque obviamente mayor que para $RA = 1$. Además, la productividad es mayor para $RA = 5$, excepto para los diámetros de fibra menores. Esto se debe a las crecientes limitaciones de

transferencia de calor a medida que aumenta el diámetro de las fibras. Aunque los coeficientes de transferencia de calor cerca de la pared h_w son mayores para los catalizadores más activos (debido a los mayores caudales que pueden manejar), el potencial de eliminación de calor, en la forma del coeficiente de transferencia de calor efectivo h_{eff} , no es mejorado en gran medida, con solo un incremento del 15 % como máximo. Al duplicarse la actividad intrínseca del catalizador de $RA = 5$ a 10 , las temperaturas promedio deben reducirse drásticamente para mantener la temperatura máxima de 623 K . Por lo tanto, los caudales (y la producción) no pueden aumentar, porque la conversión sería demasiado pequeña, o la caída de presión demasiado alta. Las limitaciones a la transferencia de calor son tan importantes para el catalizador $RA = 10$, que la productividad ve ligeramente reducida por causa de longitudes de reactor mayores, y las pérdidas de eficiencia se incrementan de 0.42 a 0.69 con respecto al catalizador $RA = 5$.

Las longitudes del reactor L_R para $RA = 1$ se reducen aproximadamente a la mitad con $RA = 5$, de modo que no sobrepasan los 8 m incluso para $d_f = 200\ \mu\text{m}$. Para $RA = 5$ y $d_f \leq 75\ \mu\text{m}$, las pérdidas de eficiencia están siempre por debajo del 0.3 y la longitud del reactor por debajo de 2.5 m . Estos valores indican un punto de balance apropiado entre la caída de presión y la transferencia de calor. Es interesante notar que el coeficiente de transferencia de calor gas-sólido h_{gs} se ve reducido por incrementos en el diámetro de la fibra, de la misma manera que h_w . Sin embargo, para las pequeñas dimensiones que presentan los materiales fibrosos, la superficie externa para la transferencia de calor a_{gs} continua siendo tan elevada, que no se observan diferencias entre los valores de T_g y T_s , incluso para el diámetro de fibra más grande que se consideró ($d_f = 200\ \mu\text{m}$).

6.2. Porosidad del lecho

Se realizaron simulaciones para estudiar la influencia de la porosidad del lecho sobre el rendimiento del reactor con un catalizador de fibras. El rango de porosidad estudiado fue $\varepsilon_B = 0.75 - 0.9$, dado que una porosidad menor que la de los catalizadores de papel cerámico (0.75) resultaría en una caída de presión demasiado alta. El diámetro de fibra utilizado se mantuvo constante e igual a $15\ \mu\text{m}$, para observar el efecto de la porosidad de la caída de presión.

El espesor de la capa de catalizador se mantuvo constante ($\delta_{cat} = 1,1 \times 10^{-6}\text{ m}$) para un conjunto de simulaciones, por lo que la fracción volumétrica en el reactor x_{cat} cambió de acuerdo con la ec. 6.1. A medida que aumenta la porosidad, la fracción sólida total se vuelve más pequeña, por lo que la capa de catalizador del mismo espesor representa una fracción volumétrica de catalizador más pequeña en el reactor. Otro conjunto de simulaciones se realizó considerando un valor constante de x_{cat} de 0.068 , de modo que δ_{cat} fue cambiado para mantener este valor. La Figura 6.5 muestra el efecto de la porosidad sobre la caída de presión y sobre la productividad del reactor. El caudal molar por unidad de área de sección transversal se mantuvo en $G_{mol} = 30\text{ mol s}^{-1}\text{ m}^{-2}$. Debido a que el caudal molar y la conversión de CO_2 fueron fijados, la producción de CH_4 es prácticamente constante para todos los valores de ε_B simulados (ya que la selectividad alcanzada es superior al 99% para todos los casos).

Para el caso de δ_{cat} constante (línea continua), la productividad cae casi linealmente cuando aumenta la porosidad, lo que se debe a la necesidad de un reactor más largo para alcanzar la

conversión deseada, ya que la fracción volumétrica del catalizador disminuye. Para un incremento de la porosidad de 0.75 a 0.8, el valor de x_{cat} cae un 20 %, lo mismo que la productividad. En este caso, no se observa ningún cambio en la eficiencia del reactor, las pérdidas de eficiencia se deben solo a limitaciones de transferencia de calor y ascienden a 0.15 para todos los valores de porosidad simulados. La caída de presión también disminuye con la porosidad, pero para alcanzar un valor práctico inferior a 100 kPa, la porosidad debe establecerse por encima de 0.82, lo que también conlleva una disminución de la productividad del 30 %.

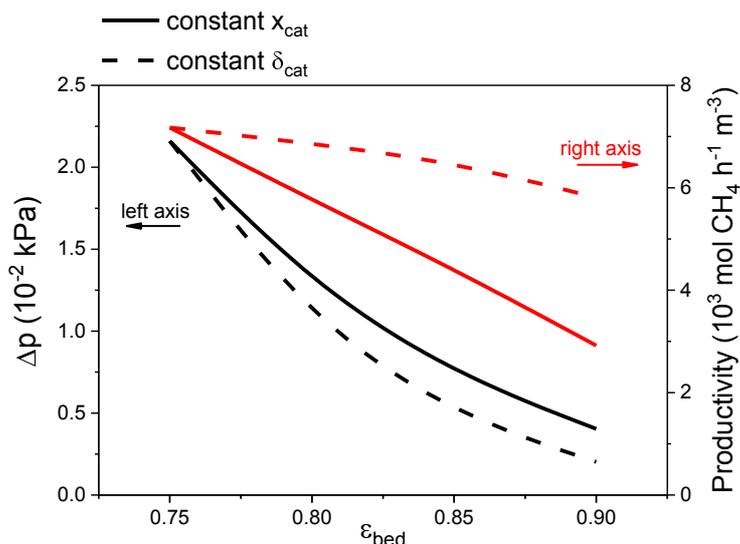


Figura 6.5: Caída de presión total y productividad en función de la porosidad del lecho. $RA = 1$.

$G_{\text{mol}} = 30 \text{ mol s}^{-1} \text{ m}^{-2}$. Línea continua: x_{cat} constante. Línea discontinua: δ_{cat} constante.

Para el caso de x_{cat} constante (línea discontinua), la productividad no cae tan rápidamente como en el caso anterior, pero se observa una tendencia decreciente. Esto se debe a las limitaciones de transferencia de calor que se vuelven más importantes cuando aumenta la porosidad. La porosidad afecta la transferencia de calor a través de la dispersión térmica radial efectiva λ_{eff} , porque cambia la proporción de calor que se conduce en serie (fase sólida a fase gaseosa) y en paralelo (principalmente a través de la fase sólida), según la ecuación 3.30 del Capítulo 3. Por tanto, una porosidad creciente es perjudicial para λ_{eff} . Este efecto se mitiga un poco en estas simulaciones porque la conductividad térmica del sólido es elevada, y la resistencia a la transferencia de calor cerca de la pared (h_w^{-1}) es parcialmente controlante. En resumen, la eficiencia del reactor cae de 0.85 a 0.7 en este rango de porosidad, pero esta caída será más pronunciada si se emplea un catalizador más activo. La caída de presión es algo menor que en el caso anterior, dadas las longitudes de reactor más pequeñas que resultan, y se pueden lograr valores inferiores a 100 kPa aumentando la porosidad a 0.8 o más. Es importante señalar que la longitud característica para la transferencia de calor no se varió durante las simulaciones, ya que no está claro cómo sería el cambio longitudinal de los espacios entre las fibras al incrementar ligeramente la porosidad.

El incremento de la porosidad manteniendo constante la fracción volumétrica del catalizador parece ser una alternativa prometedora para disminuir la caída de presión y mantener al mismo tiempo la productividad. Si se usa un método de síntesis en húmedo, como el empleado para papeles cerámicos, una posibilidad es incrementar la proporción de fibras celulósicas en el proceso de preparación del papel, de modo de lograr una estructura de mayor porosidad. La integridad física del material podría estar en juego, dado que la resistencia mecánica está dada por las uniones entre las fibras con el ligante, por lo cual mayores cantidades de ligante deberían incorporarse. Una reducción en los puntos de contacto sería perjudicial para la transferencia de calor por conducción, ya que una menor proporción de las fibras estaría en contacto directo. Sin embargo, la incorporación de una mayor proporción de ligante podría ayudar a crear numerosos puntos de contacto entre las fibras cerámicas. Además, para incrementar la porosidad, otros métodos de síntesis de materiales podrían ser explorados. Por ejemplo, la impresión 3D [4–6] permitiría controlar los diámetros y el volumen de los espacios huecos entre las fibras, así como la resistencia mecánica y la conductividad de las estructuras.

6.3. *Espesor de la capa catalítica*

Tanto incrementar el diámetro de la fibra como reducir la porosidad del lecho fibroso son estrategias que reducen el área superficial externa de fibras disponible en el reactor, y a su vez requieren un incremento del espesor de la capa de catalizador para mantener constante la fracción volumétrica del catalizador. Esto se puede observar, como se discutió anteriormente, en la ec. 6.1. A priori, el espesor del recubrimiento podría incrementarse aún más, incluso llegando al extremo de producir una fibra completamente hecha de catalizador. Un problema potencial es la aparición de limitaciones internas de transferencia de masa, como resultado de una mayor distancia para la difusión. La transferencia de calor también podría volverse limitante, debido al incremento adicional de la fracción de catalizador. Estas posibilidades se estudiaron con simulaciones en las que el diámetro de la fibra se mantuvo constante y se incrementó el espesor de la capa de catalizador.

6.3.1. *Operación politrópica*

Para el primer conjunto de simulaciones se utilizó una longitud de reactor de 2 m y una porosidad del lecho de 0.75. La actividad relativa media (RA) tomó valores entre 1 y 5, lo que representa la actividad del catalizador 10%Ni/PCer (RA = 1) y capas de catalizador más activas (RA > 1). El factor de actividad se implementó como una distribución cuadrática de la posición axial, como ya se describió en el Capítulo 5, sección 5.2.2. Esto se hizo para que las limitaciones a la transferencia de calor fueran moderadas y, a su vez, permitir variaciones del RA promedio y del espesor del recubrimiento de catalizador en un rango más amplio. Se eligió un diámetro de fibra de 50 μm , de modo de trabajar con un balance entre caídas de presión y limitaciones a la transferencia de calor moderadas. A partir del diámetro de fibra elegido, se varió el espesor del catalizador de la siguiente manera: partiendo de $\delta_{\text{cat}} = 3.65 \mu\text{m}$ (correspondiente a $x_{\text{cat}} = 0.068$), e incrementándolo hacia el centro de la fibra, hasta llegar a 25 μm , con lo que la totalidad de la fibra se compone del catalizador poroso. Se variaron el caudal y la temperatura de entrada para

mantener la conversión deseada y la temperatura máxima. Dado que la fibra es cilíndrica, un incremento en el espesor de la capa de catalizador no es directamente proporcional al incremento en la fracción volumétrica del catalizador x_{cat} . Por tanto, de modo de relacionar las dos cantidades, un espesor característico se define en la ec. 6.2 como el volumen de la capa de catalizador dividido por el área superficial externa del catalizador (que es la misma que la de la fibra completa).

$$\delta_{\text{character}} = \frac{V_{\text{cat}}}{a_{\text{fiber}}} = \frac{d_f^2 - (d_f - 2 \delta_{\text{cat}})^2}{4 d_f} \quad \text{ec. 6.2}$$

La Figura 6.6 muestra la productividad, por unidad de volumen de lecho, y por unidad de masa de catalizador, en función del espesor característico. Dado que la longitud del reactor se mantiene constante, el incremento de la productividad por volumen del reactor es proporcional al incremento de la producción total en un tubo. Para $RA = 1$, la productividad por volumen de lecho (A) aumenta a medida que crece el espesor característico, debido al incremento de la fracción volumétrica del catalizador. La forma aproximadamente lineal de la curva indica que la utilización del lecho catalítico es similar para todos los espesores característicos, por lo que no hay grandes limitaciones para la productividad, y el flujo molar (y por lo tanto la producción) puede crecer de acuerdo con los incrementos en la fracción volumétrica del catalizador. La productividad por masa de catalizador (B) disminuye muy ligeramente, lo que también sugiere que toda la masa de catalizador se utiliza uniformemente.

A medida que aumenta la actividad relativa promedio RA , la productividad también aumenta en consecuencia. De $RA = 1$ a 2 , la productividad por volumen de reactor casi se duplica para el espesor de capa catalítica más bajo. Sin embargo, para valores mayores de $\delta_{\text{character}}$, el crecimiento es menos pronunciado, lo que indica limitaciones crecientes para la productividad, que en última instancia reducen la eficiencia del reactor. Para los valores más grandes de $\delta_{\text{character}}$, la productividad por volumen de reactor alcanza un máximo y comienza a disminuir, lo que significa que las limitaciones son ahora tan importantes que se imponen sobre el del incremento en la actividad y la masa del catalizador. El mismo efecto se observa para una actividad relativa $RA = 3$, aunque el máximo ocurre para un valor inferior de espesor característico, de alrededor de $6.5 \mu\text{m}$. Por tanto, el aumento del espesor del catalizador (y en consecuencia de la fracción volumétrica del catalizador en el reactor) más allá de ese valor conduce a un caudal molar menor, lo cual no es deseable. Para $RA = 5$, cualquier incremento en el espesor del catalizador hace que la productividad por volumen de reactor disminuya, lo que significa que el flujo molar debe reducirse para alcanzar la conversión de CO_2 fijada. De hecho, el valor más bajo de $\delta_{\text{character}}$ simulado aquí ya presenta importantes limitaciones, siendo la productividad por volumen de reactor solo 3 veces mayor que la de $RA = 1$.

La productividad por masa de catalizador disminuye en todos los casos, ya que un incremento en la actividad o fracción volumétrica del catalizador en general conducirá a una menor utilización

de dicho catalizador. Las pendientes negativas se vuelven más pronunciadas a medida que se consideran catalizadores más activos, lo que indica que las limitaciones y las pérdidas de eficiencia son más importantes, así como las fuertes reducciones en el flujo molar que pueden convertirse en el lecho de catalizador, como se discutió anteriormente. Es interesante notar que la productividad es siempre mayor para $RA = 2$ que para $RA = 1$, pero para $RA = 3$ y 5 , la productividad disminuye tanto, que deja de ser conveniente emplear un catalizador más activo, si el espesor del catalizador es incrementado. Para $\delta_{\text{character}} = 6.5 \mu\text{m}$, por ejemplo, la productividad para $RA = 5$ y 2 es aproximadamente la misma. Las limitaciones y pérdidas de eficiencia se vuelven entonces demasiado importantes y el uso de un catalizador más activo puede ser perjudicial para el rendimiento del reactor.

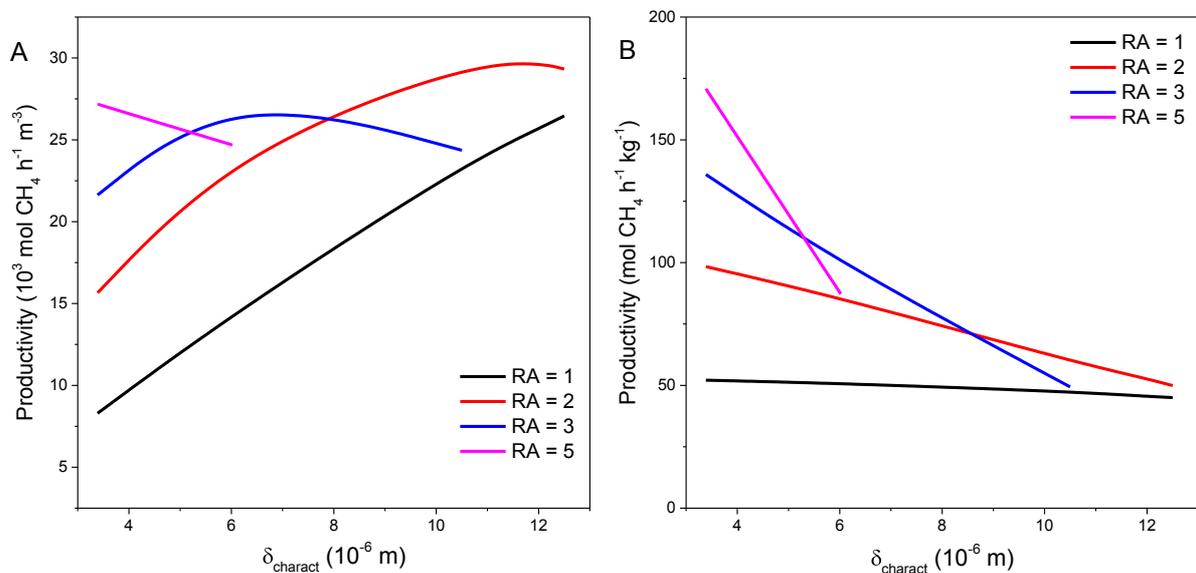


Figura 6.6: Productividad de CH_4 por volumen de lecho (A) y por masa de catalizador (B), en función del espesor característico, para diferentes RA promedio. Distribución cuadrática de α_f a lo largo del eje del reactor (ver Capítulo 5, Figura 5.6). $L_R = 2 \text{ m}$. $d_f = 5 \times 10^{-5} \text{ m}$. $\epsilon_B = 0.75$.

La Figura 6.7 muestra la eficiencia del reactor para los valores simulados de espesor del catalizador y actividad relativa media RA . Como se pudo observar en la discusión anterior, se puede ver una caída en la eficiencia a medida que aumenta el espesor del catalizador. De manera similar, la eficiencia es menor para un valor más alto de RA con el mismo espesor de catalizador. Para $RA = 1$, como se describió anteriormente, se obtienen valores bastante altos de eficiencia incluso para los valores más elevados de $\delta_{\text{character}}$ ($E_{\text{reactor}} = 0.81$), por lo que los efectos de las limitaciones a la transferencia de masa y calor sobre la eficiencia no son tan relevantes. Sin embargo, las únicas pérdidas de eficiencia importantes son las causadas por las limitaciones de transferencia de calor, como fue el caso en el Capítulo 4, sección 4.2.2. Incluso habiendo aumentado la longitud de difusión y habiendo mejorado la conductividad térmica del sólido y la distribución del factor de actividad, la transferencia de calor sigue siendo la limitación dominante para la productividad del lecho de catalizador fibroso. Cuando se aumenta RA , la velocidad de producción de calor por volumen de reactor aumenta y, por lo tanto, se necesitan temperaturas promedio más bajas para

mantener el hot-spot a una temperatura de 623 K. Por lo tanto, las velocidades de reacción en el catalizador sólido son bastante bajas y la velocidad de difusión en los poros no es limitante. Lo mismo ocurre con las limitaciones de transferencia de masa externa, que en principio también podrían ser mayores, porque la fibra del mismo diámetro tiene una fracción volumétrica de catalizador más alta, pero no se vuelven relevantes debido a las bajas temperaturas y velocidades de reacción promedio. ΔE_{int} está en el orden de 0.1 %, mientras que ΔE_{ext} se encuentra en el orden de 0.01 %, por lo cual no son limitaciones importantes, ya que ΔE_T obliga a que las temperaturas medias y las velocidades de reacción sean bajas. Para $RA = 3$ y 5 , las limitaciones térmicas son tan importantes, que aumentar el espesor característico a valores mayores que 10.5 y $6.5 \mu\text{m}$ respectivamente conduce a regiones de sensibilidad paramétrica, donde es muy difícil encontrar un punto de operación con la temperatura máxima y los valores de conversión deseados.

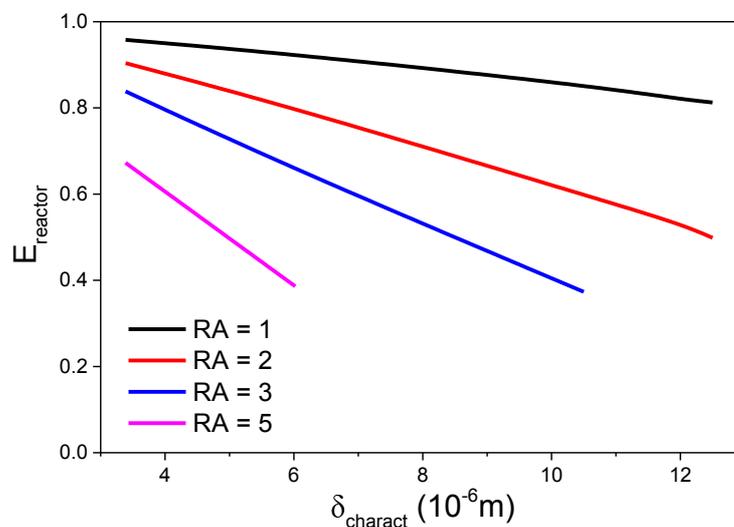


Figura 6.7: Eficiencia del reactor en función del espesor del espesor característico, para diferentes RA promedio. Distribución cuadrática de a_f a lo largo del reactor. $L_R = 2 \text{ m}$. $d_f = 5 \times 10^{-5} \text{ m}$. $\epsilon_B = 0.75$.

La influencia general de un incremento en el espesor de catalizador se relaciona con el incremento en fracción volumétrica de catalizador en el reactor, lo cual afecta la relación entre las tasas de producción y remoción de calor. En este aspecto, como no hay presentes limitaciones importantes a la transferencia de masa en una operación politrópica, no hay una diferencia significativa en los resultados de simulación entre incrementar el espesor del catalizador y la actividad intrínseca del mismo. Ambas opciones llevan a mayores limitaciones a la transferencia de calor, porque el número de sitios activos por volumen de reactor se incrementa para ambos casos. Sin embargo, es probable que sea más factible incrementar la actividad del recubrimiento catalítico que su espesor. Dadas las pequeñas dimensiones de las fibras, aplicar una capa de catalizador uniforme de espesor controlado sería de difícil ejecución. Además, trabajar con una fibra compuesta en gran parte de material poroso sería perjudicial para la transferencia de calor por conducción en la fase sólida. En contraste, incrementar la actividad relativa parece ser una opción más práctica. El valor de $RA = 1$ corresponde a un catalizador 10%Ni/PCer preparado por simple impregnación, por lo que valores mayores de RA podrían obtenerse si el mismo contenido de metal se incorporara mediante

diferentes técnicas, como spray seco de los precursores [7], spray húmedo [8], o washcoating de una capa porosa delgada (para incrementar la superficie específica), seguido de impregnación del material activo [9].

6.3.2. Operación isotérmica

Se realizó otro conjunto de simulaciones en condiciones isotérmicas, representado un caso extremo en que no hay limitaciones a la transferencia de calor presentes. La temperatura se fijó en 623 K. Se eligió un diámetro de fibra de 200 μm , con el fin de tener un mayor rango de variaciones para el espesor de la capa de catalizador. El caudal molar por unidad de área de sección transversal se mantuvo en $G_{\text{mol}} = 100 \text{ mol s}^{-1} \text{ m}^{-2}$, y la longitud del reactor se dejó como variable, para lograr la temperatura y conversión máximas deseadas.

La Figura 6.8 muestra la productividad por volumen de reactor y la eficiencia del reactor para estas simulaciones. Puede verse claramente que la productividad aumenta con los incrementos en el espesor de la capa de catalizador para todos los valores de RA, y la pendiente solo disminuye en los valores más altos de $\delta_{\text{character}}$. La actividad puede ahora incrementarse aún más, a valores tan altos como $RA = 20$, lo que representaría una mejora importante en la formulación del catalizador, que permita que una gran cantidad de sitios activos estén disponibles para la reacción. Como referencia, en el Capítulo 4, sección 4.1.5, la actividad de un catalizador de pellets con 5 % en peso de Ni se ajustó con un factor de actividad $a_f = 6$, lo cual representa un valor de $RA = 9.5$. Por tanto, parece razonable proponer un catalizador con $RA = 20$ que pudiera potencialmente depositarse sobre las fibras mediante mejoras en la síntesis del catalizador.

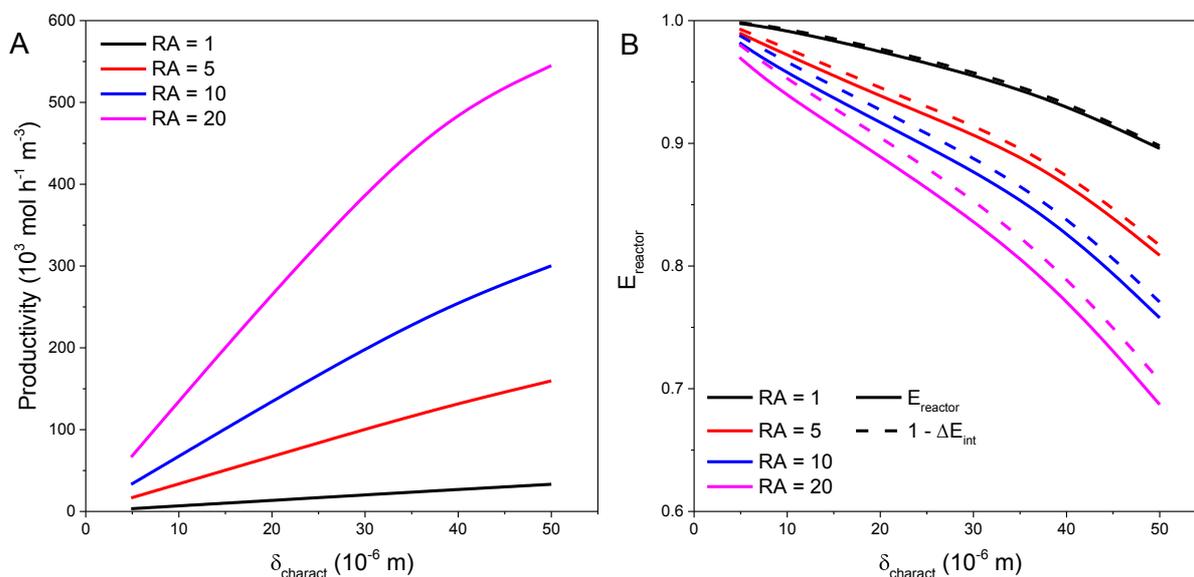


Figura 6.8: Influencia del espesor característico de catalizador en (A) la productividad de CH_4 por volumen de lecho, y (B) la eficiencia del reactor, para diferentes RA promedio. Línea discontinua: diferencia a la unidad de las pérdidas de eficiencia debido a limitaciones a la transferencia de masa interna ($1 - \Delta E_{\text{int}}$). Reactor isotérmico, $T = 623 \text{ K}$. $G_{\text{mol}} = 100 \text{ mol s}^{-1} \text{ m}^{-2}$. $d_f = 2 \times 10^{-4} \text{ m}$. $\varepsilon_B = 0.75$.

Dado que el reactor es isotérmico ahora, ninguna restricción térmica limita la productividad. Por lo tanto, las pérdidas de eficiencia deben provenir de limitaciones de transferencia de masa. En el gráfico de eficiencia, la línea continua representa la eficiencia del reactor E_{reactor} , mientras que la línea discontinua representa la diferencia a la unidad de las pérdidas de eficiencia debido a las limitaciones internas de transferencia de masa ($1 - \Delta E_{\text{int}}$). La diferencia entre las líneas continua y discontinua representa las pérdidas de eficiencia debido a las limitaciones externas de transferencia de masa. Las limitaciones de transferencia de masa externa se vuelven más importantes porque el área de la superficie externa de la fibra se mantiene constante, mientras que la actividad del catalizador y la fracción de catalizador en la fibra aumentan, por lo que la transferencia de masa en la película de difusión alrededor del catalizador puede no ser lo bastante rápida como para reponer los reactivos consumidos y remover los productos, lo que finalmente dificultaría la reacción y reduciría la eficiencia. Sin embargo, la resistencia de la película representa solo el 2 % de la eficiencia (y el 7 % de las pérdidas de eficiencia) en el caso más extremo de $RA = 20$. Las pérdidas debido a las limitaciones a la transferencia de masa interna se vuelven bastante importantes para los valores más altos de espesor del catalizador, y pueden alcanzar valores que oscilan entre 0.1 y 0.3 para los diferentes valores de actividad relativa del catalizador. Para el espesor de catalizador más bajo (que corresponde a la misma fracción volumétrica de catalizador que el catalizador 10%Ni/PCer modelado en el Capítulo 4, sección 4.1.1) las pérdidas de eficiencia ΔE_{int} representan solo el 2 % de la eficiencia total para $RA = 20$.

Se estudió la selectividad hacia CH_4 para el reactor isotérmico con diámetro de fibra de 200 μm , diferentes valores de espesor de catalizador, y $RA = 1$. La Figura 6.9 muestra la selectividad de CH_4 para el primer tramo de 0.5 m de cada reactor simulado. La comparación parece sugerir que los espesores de catalizador más delgados dan como resultado una mayor producción de CO y, por tanto, una menor selectividad de CH_4 . Esto se debe al hecho de que la metanación de CO_2 procede a través de dos vías diferentes de acuerdo con la cinética de Xu y Froment [10]: la metanación directa y la reacción inversa de water-gas shift seguida de metanación de CO . Cerca de la entrada del reactor, la reacción inversa de water-gas shift y la reacción de metanación de CO_2 presentan velocidades similares, por lo que la selectividad hacia CH_4 es menor. Sin embargo, a medida que el CO se acumula en el reactor, aumenta la velocidad de reacción para la metanación del CO , por lo que el CO se consume produciendo más CH_4 . La selectividad hacia CH_4 está, por lo tanto, ligada a la conversión global en el reactor, a través del grado de avance de las reacciones, ya que el avance de la reacción inversa de water-gas shift acelera la formación de metano.

Para un grado avanzado de reacción, la conversión y la selectividad se aproximan a los valores de equilibrio. La Figura 6.10 muestra la selectividad hacia CH_4 y la conversión de CO_2 de equilibrio para la relación estequiométrica $\text{H}_2/\text{CO}_2 = 4$ a 1000 kPa y 100 kPa, y para una mezcla no estequiométrica a 1000 Pa. Todos los valores de selectividad son muy altos, incluso para condiciones en las que las conversiones muy altas no son factibles. Por lo tanto, para condiciones técnicamente aplicables, la selectividad de equilibrio es siempre muy elevada. Si se usa una longitud de reactor fija (como por ejemplo 0.5 m), el espesor de catalizador más pequeño producirá una selectividad más baja, pero únicamente porque el avance de la reacción sería bajo. Para el ejemplo

de $\delta_{\text{cat}} = 1 \mu\text{m}$ mostrado en la Figura 6.9, la selectividad a la posición $z = 0.5 \text{ m}$, es de alrededor del 75 %, pero la conversión de CO_2 es solo del 2 %. Para todas las simulaciones, la selectividad llega a ser superior al 95 % para conversiones de alrededor del 20 %, que probablemente no sean puntos de operación de uso práctico en escalas técnicas. Para conversiones más altas, como el 66 % que se utiliza en este capítulo para fines de comparación, la selectividad hacia CH_4 es superior al 99.6% para todos los casos.

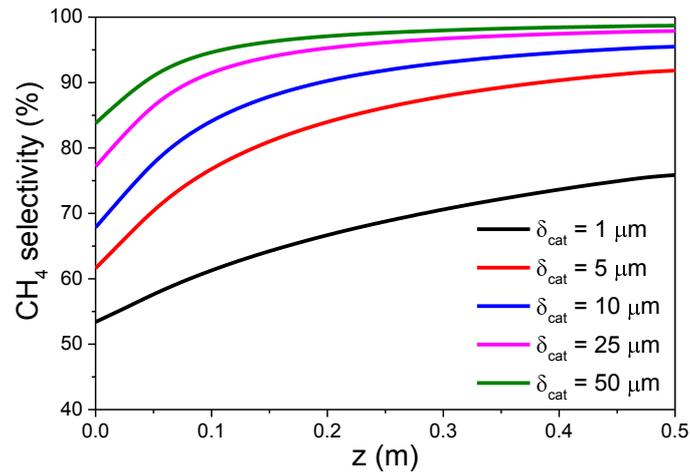


Figura 6.9: Selectividad hacia CH_4 a lo largo del eje del reactor (primer tramo de 0.5 m), para diferentes espesores de catalizador. $RA = 1$. Reactor isotérmico, $T = 623 \text{ K}$. $G_{\text{mol}} = 100 \text{ mol s}^{-1} \text{ m}^{-2}$. $d_f = 2 \times 10^{-4} \text{ m}$. $\varepsilon_B = 0.75$.

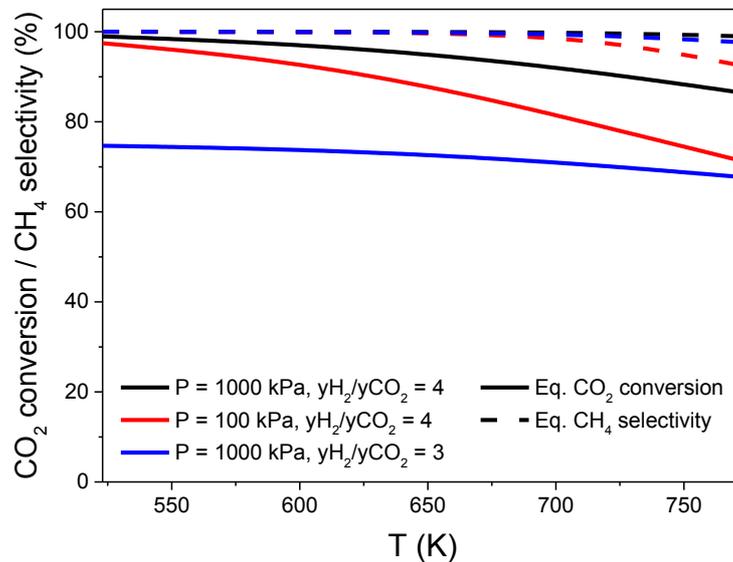


Figura 6.10: Conversión de CO_2 (línea continua) y selectividad hacia CH_4 (línea discontinua) en equilibrio, para diferentes presiones de operación y mezclas de reactivos.

De lo discutido anteriormente, el espesor de la capa de catalizador depositada sobre las fibras afecta principalmente a la eficiencia del reactor a través de limitaciones a la transferencia de calor debido a las elevadas velocidades de liberación de calor. La transferencia de masa solo puede

volverse limitante si el reactor opera isotérmicamente a la temperatura máxima permitida, de modo que las velocidades de reacción dentro del catalizador sean más rápidas que las velocidades de transferencia de masa interna y externa. Para las condiciones aplicadas en estas simulaciones, la selectividad de equilibrio es cercana al 100 %, y la selectividad resultante es elevada, siempre que el grado de avance de la reacción sea elevado, que sería el resultado deseado para una aplicación a escala técnica.

6.4. Comparación de un catalizador fibroso y un catalizador en pellets

Con el fin de establecer las ventajas potenciales de un lecho de catalizador fibroso en comparación con un lecho de catalizador de pellets esféricos, se realizaron varias simulaciones para ambos tipos de soportes. Como se hizo anteriormente, se propuso una temperatura máxima (623 K) y una conversión de CO₂ (66 %) a modo de comparación. Ambos tipos de catalizadores se simularon para materiales de soporte con diferente conductividad térmica del sólido. Los parámetros utilizados para todas las simulaciones se resumen en la Tabla 6.2.

Los catalizadores fibrosos se simularon con una distribución uniforme del factor de actividad y también con una distribución cuadrática (Capítulo 5, Figura 5.6). Para el catalizador de pellets, se propusieron tres distribuciones, que se representan en la Figura 6.11: un lecho de pellets completo (a), un catalizador de egg-shell (b) y un lecho de catalizador de pellets completos diluido (c). El catalizador de egg-shell solo tiene material activo en una capa delgada en el exterior de la esfera, similar a la capa de catalizador depositada sobre la superficie de las fibras. El lecho de catalizador diluido consiste en pellets completamente activos distribuidos dentro de un lecho de pellets inertes.

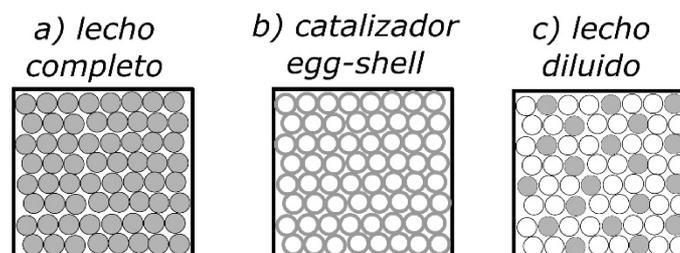


Figura 6.11: Distribuciones propuestas para catalizadores de pellets en las simulaciones.

Ambos enfoques (b y c) presentan una fracción volumétrica de catalizador en el reactor x_{cat} más pequeña. Puede describirse para un catalizador de egg-shell según la ec. 6.3 (equivalente a la ec. 6.1, para una geometría esférica) y para el lecho de catalizador diluido según la ec. 6.4. En esta ecuación, V_{inert} corresponde al volumen de partículas inertes en las cuales se diluye el catalizador. Entonces, la suma ($V_{\text{inert}} + V_{\text{cat}}$) corresponde al volumen total del lecho.

$$x_{\text{cat}} = (1 - \varepsilon_B) \frac{V_{\text{cat}}}{V_{\text{pellet}}} = (1 - \varepsilon_B) \frac{d_p^3 - (d_p - 2 \delta_{\text{cat}})^3}{d_p^3} \quad \text{ec. 6.3}$$

$$x_{\text{cat}} = (1 - \varepsilon_B) \frac{V_{\text{cat}}}{V_{\text{inert}} + V_{\text{cat}}} \quad \text{ec. 6.4}$$

Dado que el catalizador de pellets es muy poroso, la conductividad térmica de las partículas λ_p , que es necesaria para el cálculo de la dispersión térmica radial efectiva del lecho λ_{eff} , es una combinación de las propiedades del sólido y del fluido. Woodside y Messmer [11] propusieron uno de los modelos más simples para predecir la conductividad térmica de una partícula porosa. Su enfoque se describe mediante la ec. 6.5, y se utilizó para estimar λ_p en las simulaciones de pellets.

$$\lambda_p = \lambda_g^{\varepsilon_{\text{cat}}} \lambda_s^{(1-\varepsilon_{\text{cat}})} \quad \text{ec. 6.5}$$

Tabla 6.2: Parámetros para simulaciones comparando catalizadores de pellets y fibrosos.

Parámetro	Valor	Unidad	Parámetro	Valor	Unidad
d_{tube}	0.025	m	ε_{cat}	0.5	-
p_{in}	1000	kPa	τ_{cat}	4	-
$y_{\text{H}_2,\text{in}}/y_{\text{CO}_2,\text{in}}$	4	-	ρ_{cat}	2350	kg m ⁻³
T_{max}	623	K	d_{pore}	1x10 ⁻⁸	m
X_{CO_2}	66	%	λ_s	2.5 (Al ₂ O ₃ – SiO ₂) 30 (Al ₂ O ₃) 65 (SiC)	W m ⁻¹ K ⁻¹
<i>Fibras</i>					
d_f	7.5x10 ⁻⁵	m	ε_B	0.75	-
δ_{cat}	5.5x10 ⁻⁶	m	x_{cat}	0.068	-
<i>Pellets</i>					
d_p	3x10 ⁻³	m	ε_B	0.4	-
δ_{cat}	1.5x10 ⁻³ completo) 5.9x10 ⁻⁵ (egg- shell)	m	x_{cat}	0.6 (completo) 0.068 (egg-shell, diluido)	-

El diámetro de la fibra para las simulaciones de catalizador fibroso fue de 75 μm , porque este diámetro proporciona una buena transferencia de calor y baja caída de presión (ver sección 6.1). La porosidad se mantuvo en 0.75, igual que la de un papel cerámico. El espesor de la capa de catalizador se mantuvo en la misma proporción que para el catalizador 10%Ni/PCer de modo que

resulta la misma fracción volumétrica de catalizador ($x_{\text{cat}} = 0.068$). Se eligió un diámetro de pellet de 3 mm, valor típico para escala técnica, para lograr caídas de presión y longitudes de difusión moderadas. El diámetro del tubo se mantuvo en 0.025 m para todas las simulaciones, valor típico para un tubo en un reactor catalítico multitubular. Aunque un tubo más pequeño sería beneficioso para la transferencia de calor, la relación entre diámetro del tubo y diámetro de pellet d_{tube}/d_p no debería ser menor que 8, para evitar efectos de pared en el lecho empacado, distribución heterogénea del flujo y efectos de bypass [12]. Tanto para egg-shell como para pellets diluidos, el x_{cat} elegido es igual que para los catalizadores fibrosos. La Tabla 6.3 muestra los casos propuestos para la comparación de catalizadores de pellets y de fibras, así como los resultados obtenidos de las simulaciones. Para las fibras, se simularon 6 casos, numerados de F1 a F6, para los pellets, 9 casos, numerados de P1 a P9.

Tabla 6.3: Casos y resultados de simulación de catalizadores de pellets y catalizadores fibrosos. Los parámetros en Tabla 6.2 se usaron en todos los casos.

Fibras	Caso	Soporte/Distribución	RA (-)	G_{mol} (mol s ⁻¹ m ⁻²)	T_0 (K)	L_R (m)	Δp (kPa)	Productividad (mol h ⁻¹ m ⁻³)	Productividad (mol h ⁻¹ kg ⁻¹)	E_{reactor} (-)	ΔE_{int} (-)	ΔE_T (-)
	F1	Al ₂ O ₃ -SiO ₂ /uniforme	1	100	580.3	15.3	250.0	3225	20.26	0.3955	2.6x10 ⁻⁵	0.6045
	F2	Al ₂ O ₃ -SiO ₂ /cuadrática	1	100	599.5	6.3	85.7	7594	47.72	0.8598	2.7x10 ⁻⁵	0.1402
	F3	Al ₂ O ₃ /uniforme	1	100	605.0	7.4	100.0	6404	40.25	0.7650	1.6x10 ⁻⁵	0.2350
	F4	Al ₂ O ₃ /cuadrática	1	100	613.8	5.7	74.8	8271	51.97	0.9546	3.0x10 ⁻⁵	0.0453
	F5	Al ₂ O ₃ /cuadrática	3	100	593.0	2.4	24.0	20140	126.6	0.7858	7.7x10 ⁻⁵	0.2141
	F6	SiC/cuadrática	3	100	598	2.2	20.8	21850	137.3	0.8435	7.7x10 ⁻⁵	0.1563
Pellets	Caso	Soporte/Distribución	RA (-)	G_{mol} (mol s ⁻¹ m ⁻²)	T_0 (K)	L_R (m)	Δp (kPa)	Productividad (mol h ⁻¹ m ⁻³)	Productividad (mol h ⁻¹ kg ⁻¹)	E_{reactor} (-)	ΔE_{int} (-)	ΔE_T (-)
	P1	Al ₂ O ₃ /egg-shell	1	100	598.0	11.3	90.3	4247	26.69	0.5619	0.0196	0.4181
	P2	Al ₂ O ₃ /diluido	1	100	607.0	13.0	97.7	3632	22.91	0.4320	0.4413	0.1249
	P3	SiC/egg-shell	1	100	604.0	9.25	67.4	5144	32.32	0.6627	0.0240	0.3127
	P4	SiC/diluido	1	100	610.3	12.2	89.5	3870	24.34	0.4547	0.4505	0.0929
	P5	SiC/completo ^a	1	200	570.8	6.9	392.7	13890	9.85	0.1948	0.3343	0.4704
	P6	SiC/egg-shell	3	100	577.5	8.5	62.9	5823	36.59	0.2720	0.0174	0.7101
	P7	SiC/diluido	3	100	597.3	7.0	50.6	6860	43.14	0.2780	0.5723	0.1472
	P8	SiC/egg-shell ^b	9.4 ($a_f=6$)	150	579.3	11.3	240.7	6568	117.1	0.3012	0.0101	0.6874
P9	SiC/diluido	9.4 ($a_f=6$)	50	579.8	6.0	46.5	8256	73.59	0.1633	0.5916	0.2428	

^a No se alcanzó la conversión deseada. Conversión de CO₂ resultante: 63 %.

^b La simulación se realizó con la mitad de la fracción volumétrica del catalizador especificada. $x_{\text{cat}}=0.034$. $\delta_{\text{cat}}=2.9 \times 10^{-5}$ m.

Se pueden hacer comparaciones directas entre el catalizador fibroso y el catalizador de pellets para una actividad relativa $RA = 1$. Si se compara el caso P1 con F1, se puede ver que los pellets muestran un mejor desempeño que las fibras, ya que la productividad por volumen de reactor y la masa por catalizador son mayores. Por consiguiente, la eficiencia es menor para las fibras, y la longitud del reactor necesaria para la misma conversión es un 26 % mayor. Ambas longitudes de reactor superan los 10 m, lo que es poco realista para una aplicación a escala técnica, sobre todo si se considera que la conversión fija para estas simulaciones aún está lejos de la conversión máxima (y rendimiento de CH_4) dada por las condiciones de equilibrio. Entonces, se necesitaría un reactor aún más largo para aproximarse al equilibrio, lo que se encontraría completamente fuera de los límites prácticos. La caída de presión también resulta demasiado elevada para el catalizador fibroso, representando el 25% de la presión de entrada.

La razón de la baja eficiencia del catalizador fibroso son las limitaciones a la transferencia de calor (ΔE_T). Si se utiliza una distribución cuadrática del factor de actividad (caso F2) o fibras de Al_2O_3 con su mayor conductividad térmica (caso F3), se mitigan las pérdidas de eficiencia por limitaciones a la transferencia de calor, porque la producción de calor se distribuye mejor en el primer caso, y la eliminación de calor se mejora en el segundo caso. El resultado es que ambos enfoques aumentan la eficiencia al doble o más del doble del valor original. La longitud del reactor se puede reducir a valores más manejables, alrededor de 6 – 7 m, y la caída de presión resultante es inferior a 100 kPa (10 % de la presión de entrada). En contraste, los pellets de los casos P1 y P2 (compuestos de Al_2O_3) muestran una caída de presión similar, pero la longitud del reactor es significativamente mayor. Para P1, la mayoría de las pérdidas de eficiencia provienen de restricciones térmicas, porque el egg-shell ofrece muy pequeñas limitaciones de transferencia de masa interna que obstaculicen la reacción y la producción de calor, y el transporte de calor no es lo suficientemente rápido. Para P2, las temperaturas promedio son más altas, porque el transporte de masa dentro de los pellets limita la reacción y la producción de calor. Por esto, ΔE_{int} es la principal limitación, aunque ΔE_T continúa siendo relevante, representando el 12 % de las pérdidas. No fue posible simular un lecho completo sin diluir, debido a que la eliminación de calor resulta tan ineficiente en comparación con la producción de calor por la reacción, que no se encontró ningún punto de operación que cumpliera con las condiciones deseadas. Si se van a utilizar temperaturas de entrada moderadas que logren “encender” la reacción (> 550 K), se producen runaways térmicos, por lo que la temperatura máxima deseada de 623 K se supera rápidamente, y en su lugar se alcanzan temperaturas muy altas (800 - 900 K). Si se establecen temperaturas de entrada más bajas (< 550 K), las velocidades de reacción son demasiado pequeñas y no se puede alcanzar la conversión deseada, porque la longitud del reactor y la caída de presión resultantes serían inviables. De manera similar, si se utiliza un flujo molar más alto con el objetivo de aumentar la transferencia de calor por convección, la caída de presión por longitud del reactor aumentará rápidamente y las mejoras en la temperatura media (y consiguiente reducción en la longitud del reactor) no logran compensar la caída de presión total.

Cuando se utiliza un material de mayor conductividad térmica, SiC, para los pellets (casos P3, P4, P5), la eliminación del calor se vuelve más rápida y la eficiencia mejora para el catalizador de

egg-shell (P3). La longitud del reactor se reduce a 9.25 m, y la caída de presión disminuye en consecuencia. Para el catalizador diluido (P4), no se logra una gran mejora, porque la transferencia de calor no era limitante en primer lugar, por lo que el egg-shell parece ser un mejor enfoque para mejorar la productividad. Se simuló un lecho de pellets completo en el caso P5, en el que el flujo molar se duplica a $200 \text{ mol h}^{-1} \text{ m}^{-2}$. La transferencia de calor mejorada permite alcanzar el valor fijado de T_{max} , pero no se alcanza la conversión (solo se logró simular el 63 % de conversión de CO_2), porque la caída de presión resulta demasiado alta y los perfiles de temperatura son muy pronunciados, con lo que la convergencia numérica se vuelve muy difícil. La caída de presión casi alcanza el 40 % de la presión de entrada, lo cual es demasiado elevado para una aplicación práctica. Además de eso, la eficiencia de este reactor es muy baja (inferior a 0.2), lo cual proviene de las limitaciones internas de transferencia de masa y de las limitaciones de transferencia de calor.

A modo de comparación, se realizaron tres simulaciones más con pellets (no se muestran en la Tabla 6.3), que son equivalentes a los casos P3, P4 y P5, pero utilizando el valor de conductividad térmica sólida para SiC, en lugar de la conductividad del pellet calculada con la ec. 6.5. Este valor es aproximadamente 10 veces mayor que el calculado con la ecuación. Sin embargo, la contribución estática a la dispersión térmica radial efectiva (λ_0) resulta solo dos veces mayor, por lo que la eliminación de calor solo es mejorada hasta cierto punto. Esto se debe a que la transferencia de calor por conducción entre esferas se da punto a punto, por lo que la resistencia total a la transferencia de calor es elevada, independientemente de la transferencia de calor dentro de cada esfera. Los resultados de estas simulaciones mostraron pequeñas mejoras en la eficiencia de los catalizadores egg-shell y diluido (un incremento de 4 – 7 %), y una mejora algo mayor para el lecho de pellets completo (un incremento en la eficiencia de 0.25), aunque la caída de presión calculada sigue siendo muy alta (casi 200 kPa) debido a los flujos molares elevados que son necesarios para incrementar la transferencia de calor.

Aunque la transferencia de calor es mejorada utilizando SiC en lugar de Al_2O_3 como material para los pellets, ninguno de los lechos de catalizadores de pellets de SiC se desempeña tan bien como los catalizadores fibrosos de Al_2O_3 . Incluso el caso F2, que tiene la conductividad térmica más baja debido al uso de fibras de $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$, muestra una mayor productividad (32 % mayor) que el caso P3, que tiene la mayor eficiencia entre los pellets de SiC. En el caso F4, la combinación de una mayor conductividad térmica y distribución cuadrática del factor de actividad provoca una mejora adicional, de modo que la productividad es un 38 % más alta que para P3. Solo el catalizador de pellets completo del caso P5 tiene una productividad más alta por volumen de reactor (2 veces mayor) que los catalizadores fibrosos, debido a la alta fracción volumétrica del catalizador. Sin embargo, la productividad por masa de catalizador es hasta 5 veces menor, lo que indica el pobre aprovechamiento del catalizador, que se refleja en el valor de la eficiencia. A la vez, la caída de presión resultante es inaceptable. Para los catalizadores fibrosos, la caída de presión es bastante baja, y está en el mismo rango que la de los pellets en los casos P3 y P4. Esto se debe a una combinación de la elevada porosidad del material, y la menor longitud de los reactores, que resultan de la elevada eficiencia.

Si se utiliza un catalizador de mayor actividad ($RA = 3$), el catalizador de pellets diluido del caso P7 se vuelve más eficiente que el catalizador de egg-shell del caso P6, en contraste con los pellets con $RA = 1$. La transferencia de calor para el catalizador diluido todavía no resulta limitante, debido a las limitaciones internas de transporte de masa, que controlan la liberación de calor de reacción. Por lo tanto, el reactor puede operar a temperaturas superiores a 597 K, y la longitud del reactor resultante es de 7 m, lo que representa una gran mejora respecto de los 13 m obtenidos para $RA = 1$. Para el caso P6, el catalizador de egg-shell presenta limitaciones de transporte de masa insignificantes y, por lo tanto, el incremento de actividad en un factor de 3 está muy limitado por las restricciones de transferencia de calor. Dado que las temperaturas medias son bastante bajas, solo es posible una reducción del 8 % en la longitud del reactor en comparación con el caso con $RA = 1$. Una comparación con los casos F5 y F6 muestra que los lechos de catalizador fibroso con distribución cuadrática del factor de actividad resultan mucho más eficientes al incrementar la actividad. Los valores de productividad son 3 veces más altos que para los catalizadores de pellets, mientras que los reactores se vuelven muy compactos, con longitudes de alrededor de 2 – 2.5 m, y las caídas de presión resultan por lo tanto de 2 a 3 veces más bajas que para los pellets.

Los casos P8 y P9 se simularon usando el factor de actividad de 6.0 ($RA = 9.4$) ajustado del experimento con pellets de Al_2O_3 con 5 % en peso de Ni (ver Capítulo 4, sección 4.1.5), pero con el valor de conductividad térmica del sólido de SiC. Al igual que en los casos P6 y P7, el arreglo de catalizador diluido es ventajoso respecto del egg-shell debido a la limitación de la transferencia de masa por difusión. Por tanto, el catalizador diluido de P9 puede funcionar a temperaturas medias relativamente altas, con una reducción de la longitud del reactor a 6 m. El catalizador de egg-shell (P8), por el contrario, necesita un caudal mayor para mejorar la transferencia de calor y alcanzar la temperatura máxima fijada. El incremento del flujo molar a $150 \text{ mol h}^{-1} \text{ m}^{-2}$ no mejora lo suficiente la transferencia de calor, y el incremento a $200 \text{ mol h}^{-1} \text{ m}^{-2}$ provoca una caída de presión demasiado alta. Para encontrar una solución, la fracción volumétrica del catalizador también se redujo a la mitad, lo que disminuye el potencial de generación de calor, pero aumenta el volumen necesario de reactor. La longitud del reactor resultante es la misma que para el caso P1, pero la caída de presión es demasiado alta, alrededor del 24 % de la presión de entrada. La productividad por masa de catalizador es bastante mayor que para el caso P9, debido a la reducción en la fracción volumétrica del catalizador. Sin embargo, ambos reactores de P8 y P9 muestran pobres desempeños en comparación con los catalizadores fibrosos de F5 y F6 a pesar de tener una actividad catalítica intrínseca 3 veces mayor que las fibras. Es interesante notar también que P9 muestra valores de productividad y longitud de reactor muy similares a los casos F2 y F4, a pesar de su actividad catalítica casi 10 veces mayor. El catalizador fibroso con la distribución cuadrática del factor de actividad tiene una eficiencia muy alta, y opera en condiciones más cercanas a la isotérmica, lo cual es favorable para el control del proceso y la seguridad general. La desventaja de las fibras en estos casos es su caída de presión algo mayor, que no obstante es inferior a 100 kPa y, por tanto, en el rango de fácil aplicación.

6.5. Comentarios finales

Se estudiaron variaciones en los parámetros geométricos de los catalizadores fibrosos para determinar su influencia en el comportamiento del lecho catalítico. Se encontró que el diámetro de las fibras es muy influyente. Un diámetro de fibra mayor disminuye la caída de presión en el reactor y, por tanto, permite operar con caudales más altos, lo que a su vez puede mejorar la transferencia de calor y masa, y aumentar la productividad. Sin embargo, debido a las dimensiones generalmente pequeñas de los materiales fibrosos, el flujo a través de un lecho de fibras tiende a ser laminar, con valores del número de Reynolds muy bajos. En este régimen, los coeficientes de transferencia de calor son aproximadamente inversamente proporcionales a la longitud característica, lo que significa que el aumento del diámetro de la fibra será perjudicial para la transferencia de calor y la eliminación adecuada del calor de reacción. Por lo tanto, se debe encontrar una solución de compromiso entre la transferencia de calor y la caída de presión. Para las simulaciones realizadas en esta tesis, un diámetro de fibra de 50 - 75 μm es un valor apropiado para una eliminación de calor lo suficientemente rápida y caídas de presión manejables.

Se encontró que la porosidad del lecho influye fuertemente en la caída de presión y también afecta la transferencia de calor, aunque en menor grado. Un incremento en la porosidad del lecho, mientras se mantiene la fracción volumétrica del catalizador constante, disminuirá la caída de presión manteniendo una productividad similar. Para la síntesis de papeles cerámicos, incrementar la proporción de fibras celulósicas incorporadas durante el proceso de fabricación del papel crearía una estructura de porosidad más elevada. Incrementar también el contenido de ligante podría aumentar la cantidad de puntos de contacto entre las fibras, de manera de mantener la integridad física del material, y la conducción de calor en el sólido. Otra alternativa para lograr porosidades más elevadas podría ser el empleo de métodos de impresión 3D de soportes fibrosos.

El espesor de la capa de catalizador afecta principalmente la eficiencia del reactor a través de limitaciones térmicas, debido a fracciones volumétricas de catalizador elevadas, que luego afectan la relación entre producción y eliminación de calor. Dado que no existen limitaciones importantes de transferencia de masa para una operación politrópica, no existe una diferencia significativa entre incrementar el espesor del catalizador e incrementar la actividad de la capa delgada, en cuanto a la eficiencia y productividad del reactor en las simulaciones. Sin embargo, es probable que sea más sencillo aumentar la actividad de la capa de catalizador que el espesor. El valor de $RA = 1$ corresponde a un catalizador de 10%Ni/PCer preparado mediante una simple impregnación, por lo que se podrían obtener valores más altos si se incorporase la misma cantidad de metal mediante diferentes técnicas de preparación de catalizador.

Los catalizadores fibrosos pueden ofrecer ventajas interesantes en comparación con los catalizadores de pellets. La transferencia de calor se puede mejorar en gran medida utilizando materiales con una conductividad térmica sólida más alta. Por el contrario, la alta conductividad térmica del sólido no se aprovecha de manera eficaz con los catalizadores de pellets, ya que la transferencia de calor se ve obstaculizada por la estructura porosa y también por el bajo contacto entre los pellets y con la pared del reactor. La posibilidad de disponer capas de catalizadores estructurados fibrosos similares a papeles en el reactor es prometedora, ya que permitiría tener

tasas de producción de calor más uniformes a lo largo del reactor. Esto mitigaría la aparición de hot-spots y permitiría trabajar más cerca de condiciones isotérmicas, aumentando la eficiencia del reactor. El aprovechamiento del catalizador sería más eficiente que para un catalizador de pellets completo, porque ninguna restricción de transferencia de masa interna limita la productividad, y la transferencia de calor puede optimizarse. Como resultado, serían posibles reactores más compactos con caídas de presión aceptables y de funcionamiento más seguro, así como menores cantidades de material activo necesarias para lograr las mismas conversiones, en comparación con los catalizadores de pellets completos. Adicionalmente, se podrían aprovechar ventajas de la naturaleza estructurada de los catalizadores fibrosos, como la facilidad de manejo y un mejor control de las variables de diseño con diferentes técnicas de síntesis.

6.6. Apéndice: Eficiencia del reactor y pérdidas de eficiencia

Para estos casos, los valores de ΔE_{int} y ΔE_{ext} son muy pequeños ($1 \times 10^{-5} - 1 \times 10^{-7}$), y pueden ser despreciados.

Diferentes diámetros de fibra. $\delta_{\text{cat}} = 1.1 \times 10^{-6}$ m. RA = 1. $\epsilon_B = 0.75$. Simulaciones de la Figura 6.2.

d_f (10^{-6} m)	x_{cat}	T_0 (K)	G_{mol} ($\text{mol s}^{-1} \text{m}^{-2}$)	L_R (m)	E_{reactor}	ΔE_T
15	0.068	612	30	2.0	0.839	0.161
25	0.042	614.8	30	3.0	0.879	0.121
40	0.027	616.5	30	4.6	0.903	0.097
50	0.021	617.0	30	5.6	0.908	0.092
100	0.011	618.5	30	10.7	0.933	0.067
200	0.005	619.6	30	21.0	0.950	0.050

Diferentes diámetros de fibra. $x_{\text{cat}} = 0.068$. $\delta_{\text{cat}} = 0.073 \times d_f$. $L_R = 2$ m. distribución cuadrática de a_f . $\epsilon_B = 0.75$. Simulaciones de la Figura 6.3.

d_f (10^{-6} m)	RA prom.	T_0 (K)	G_{mol} ($\text{mol s}^{-1} \text{m}^{-2}$)	L_R (m)	E_{reactor}	ΔE_T
15	1	618.0	35.1	2.0	0.975	0.025
50	1	614.8	34.8	2.0	0.958	0.042
200	1	604.5	33.2	2.0	0.891	0.109
15	5	611.0	49.2	2.0	0.928	0.072
50	5	584.0	114.3	2.0	0.672	0.327
200	5	563.2	50.8	2.0	0.345	0.654
15	10	606.0	51.6	2.0	0.874	0.126
50	10	564.5	103.3	2.0	0.359	0.641
200	10	544.5	51.9	2.0	0.201	0.798

Diferentes diámetros de fibra. $x_{\text{cat}} = 0.068$. $\delta_{\text{cat}} = 0.073 \times d_f$. $\Delta p = 100$ kPa. Distribución cuadrática de a_f . $\epsilon_B = 0.75$. Simulaciones de la Figura 6.4.

d_f (10^{-6} m)	RA prom.	T_0 (K)	G_{mol} ($\text{mol s}^{-1} \text{m}^{-2}$)	L_R (m)	E_{reactor}	ΔE_T
15	1	618.0	21.8	1.3	0.976	0.024
50	1	615.2	76.2	4.4	0.962	0.038
200	1	612.0	237.8	13.9	0.942	0.058
15	5	595.4	48.7	0.67	0.819	0.181
50	5	584.8	138.8	2.4	0.688	0.312
200	5	577.3	362.5	7.8	0.574	0.425
15	10	576.0	53.7	0.61	0.540	0.459
50	10	560.2	133.2	2.6	0.360	0.640
200	10	559.0	363.6	8.2	0.314	0.685

Diferentes valores de porosidad del lecho. $d_f = 15 \times 10^{-6}$ m. $\delta_{cat} = 1.1 \times 10^{-6}$ m. RA = 1. Simulaciones de la Figura 6.5.

ϵ_B	x_{cat}	T_0 (K)	G_{mol} (mol s ⁻¹ m ⁻²)	L_R (m)	$E_{reactor}$	ΔE_T
0.75	0.068	612.0	30	2.0	0.839	0.161
0.8	0.054	612.7	30	2.5	0.847	0.153
0.85	0.040	613.5	30	3.2	0.858	0.141
0.9	0.027	614.5	30	4.9	0.853	0.147

Diferentes valores de porosidad del lecho. $d_f = 15 \times 10^{-6}$ m. $x_{cat} = 0.068$. RA = 1. Simulaciones de la Figura 6.5.

ϵ_B	δ_{cat} (10 ⁻⁶ m)	T_0 (K)	G_{mol} (mol s ⁻¹ m ⁻²)	L_R (m)	$E_{reactor}$	ΔE_T
0.75	1.1	612.0	30	2.0	0.839	0.161
0.8	1.4	610.3	30	2.1	0.811	0.189
0.85	1.9	607.7	30	2.2	0.755	0.245
0.9	3.2	603.2	30	2.5	0.702	0.298

6.7. Referencias

- [1] D.R. Woods, *Rules of Thumb in Engineering Practice*, Wiley-VCH, Weinheim, 2007. <https://doi.org/10.1002/9783527611119>.
- [2] M. Wallenstein, M. Kind, B. Dietrich, Radial two-phase thermal conductivity and wall heat transfer coefficient of ceramic sponges - Experimental results and correlation, *Int. J. Heat Mass Transf.* 79 (2014) 486–495. <https://doi.org/10.1016/j.ijheatmasstransfer.2014.08.003>.
- [3] M.N. Kashid, A. Renken, L. Kiwi-Minsker, *Microstructured Devices for Chemical Processing*, Wiley-VCH, Weinheim, 2014.
- [4] V. Middelkoop, A. Vamvakeros, D. De Wit, S.D.M. Jacques, S. Danaci, C. Jacquot, Y. De Vos, D. Matras, S.W.T. Price, A.M. Beale, 3D printed Ni/Al₂O₃ based catalysts for CO₂ methanation-a comparative and operando XRD-CT study, *J. CO₂ Util.* 33 (2019) 478–487. <https://doi.org/10.1016/j.jcou.2019.07.013>.
- [5] S. Danaci, L. Protasova, F. Snijkers, W. Bouwen, A. Bengaouer, P. Marty, Innovative 3D-manufacture of structured copper supports post-coated with catalytic material for CO₂ methanation, *Chem. Eng. Process. - Process Intensif.* 127 (2018) 168–177. <https://doi.org/10.1016/j.cep.2018.03.023>.
- [6] R.M. Ferrizz, J.N. Stuecker, J. Cesarano, J.E. Miller, Monolithic Supports with Unique Geometries and Enhanced Mass Transfer, *Ind. Eng. Chem. Res.* 44 (2005) 302–308. <https://doi.org/10.1021/ie049468r>.
- [7] F.E. Tuler, E.M. Gaigneaux, E.E. Miró, V.G. Milt, D.P. Debecker, Catalytic ceramic papers for diesel soot oxidation: A spray method for enhanced performance, *Catal. Commun.* 72 (2015) 116–120. <https://doi.org/10.1016/j.catcom.2015.09.013>.
- [8] N.A. Sacco, E.D. Banus, J.P. Bortolozzi, V.G. Milt, E.E. Miro, Ultrasound-Assisted Deposition of Co–CeO₂ onto Ceramic Microfibers to Conform Catalytic Papers: Their Application in Engine Exhaust Treatment, *ACS Omega.* 3 (2018) 18334–18342. <https://doi.org/10.1021/acsomega.8b02949>.
- [9] E.D. Banús, V.G. Milt, E.E. Miró, M.A. Ulla, Structured catalyst for the catalytic combustion of soot: Co,Ba,K/ZrO₂ supported on Al₂O₃ foam, *Appl. Catal. A Gen.* (2009). <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2009.04.035>.
- [10] J. Xu, G.F. Froment, Methane steam reforming, methanation and water-gas shift: I. Intrinsic kinetics, *AIChE J.* 35 (1989) 88–96. <https://doi.org/https://doi.org/10.1002/aic.690350109>.
- [11] W. Woodside, J.H. Messmer, Thermal Conductivity of Porous Media. I. Unconsolidated Sands, *J. Appl. Phys.* 32 (1961) 1688–1699. <https://doi.org/10.1063/1.1728419>.
- [12] E. Achenbach, Heat and flow characteristics of packed beds, *Exp. Therm. Fluid Sci.* 10 (1995) 17–27. [https://doi.org/10.1016/0894-1777\(94\)00077-L](https://doi.org/10.1016/0894-1777(94)00077-L).

7. Conclusiones y perspectivas futuras

7.1. Resumen

Se prepararon exitosamente papeles cerámicos se prepararon utilizando una técnica estándar de fabricación de papel, con ligante Al_2O_3 . Las estructuras resultaron resistentes y fáciles de manejar. Papeles cerámicos catalíticos con Co y Ni se prepararon por impregnación y por incorporación de materiales de cobalto de core-shell. Durante las pruebas de reacción de CO_2 , los catalizadores de papel cerámico de Ni mostraron una alta selectividad hacia el metano. Su actividad pareció ser aproximadamente proporcional al contenido de Ni en el papel cerámico, lo que sugiere que el metal se distribuyó de manera similar sobre la superficie de las fibras. Los catalizadores de papel cerámico de Ni resultaron menos activos que un catalizador de pellets con el mismo contenido de Ni, presumiblemente debido a una menor dispersión de los sitios metálicos. Para los catalizadores de Co ensayados, la actividad aumentó con el porcentaje de core-shell, pero hubo limitaciones para los incrementos en la actividad. La selectividad aumentó con el incremento de la conversión para niveles bajos de conversión, pero disminuyó ligeramente para los catalizadores de core-shell que mostraron conversiones más elevadas. Son necesarios más estudios de caracterización para aclarar el comportamiento de los catalizadores de Ni y Co, particularmente en lo que respecta al número de sitios activos y los mecanismos de desactivación por deposición de carbón y sinterización de la fase metálica.

Se desarrolló un modelo para llevar a cabo simulaciones de catalizadores fibrosos. Como no hay correlaciones para transferencia de calor hacia la pared para materiales fibrosos disponibles en la literatura, se emplearon correlaciones publicadas para esponjas cerámicas de fase sólida continua, dado que las esponjas se consideran similares en estructura a un lecho relleno de fibras. Este enfoque, elegido por su simplicidad y por la disponibilidad de la información, llevó a simular adecuadamente la transferencia de calor hacia la pared refrigerada. Sin embargo, se necesitaría un estudio específico de transferencia de calor en papeles cerámicos para afrontar el problema de manera más precisa.

Los resultados experimentales de los catalizadores de Ni se reprodujeron con éxito utilizando el modelo de reactor desarrollado, ajustando solo el valor de las energías de activación en un pequeño porcentaje de los valores reportados en la cinética original, e introduciendo un factor de actividad que representa las diferencias en la distribución y naturaleza de sitios activos. El ajuste se realizó con el mismo valor de energías de activación para los catalizadores de papel cerámico y el catalizador de pellets, y con buena concordancia con los resultados experimentales. Se realizaron simulaciones para estudiar los factores que influyen o limitan la productividad y la eficiencia de un catalizador de papel cerámico. El transporte de masa interno y externo no demostró un papel importante, debido a las pequeñas distancias difusivas y a las grandes superficies externas. Dos factores influyeron en gran medida en la eficiencia y el rendimiento de un reactor relleno con un catalizador de papel cerámico: la transferencia de calor radial y la caída de presión.

Se demostró que los catalizadores de papel cerámico tienen un rango de operación limitado cuando se aplican a un sistema de reacción altamente exotérmico, porque la velocidad de producción de calor debida a la reacción química llega a ser muy alta en comparación con la velocidad de eliminación de calor. Los factores más relevantes parecen ser las conductividades térmicas de sólidos y gases, y la porosidad del lecho, ya que las contribuciones dinámicas presentan valores muy bajos. La caída de presión puede volverse prohibitiva cuando se aumenta la velocidad del gas para mejorar la transferencia de calor. El uso de fibras hechas de materiales cerámicos con alta conductividad térmica (Al_2O_3 , SiC) mejora en gran medida las velocidades de remoción de calor y ayuda a operar el reactor más cerca de condiciones isotérmicas, lo que permite obtener altos rendimientos de metano con temperaturas de entrada menores. Si se aprovecha la estructura de capas apiladas de papel cerámico en el reactor, de manera que aumente la actividad del catalizador hacia la salida del reactor, se pueden mantener velocidades de reacción y perfiles de temperatura notablemente más uniformes. La combinación de ambas estrategias permite incrementar la actividad promedio del catalizador en un orden de magnitud (lo cual reflejaría el desarrollo actual de nuevas generaciones de catalizadores cada vez más activos), manteniendo al mismo tiempo perfiles de temperatura moderados. Sin embargo, los incrementos en la producción aún conllevarían grandes limitaciones debidas a la caída de presión.

Se estudiaron variaciones en los parámetros geométricos de los materiales fibrosos. Un diámetro de fibra mayor es favorable para menores caídas de presión en el reactor y, por tanto, permite operar con caudales más altos, lo que a su vez puede mejorar la transferencia de calor y masa, y aumentar la productividad. Sin embargo, el aumento del diámetro de la fibra sería perjudicial para la transferencia de calor y la eliminación adecuada del calor de reacción, debido al régimen laminar del flujo. Por lo tanto, se debe encontrar una solución de compromiso entre la transferencia de calor y la caída de presión. Para las simulaciones realizadas en esta tesis, un diámetro de fibra de 50 a 75 μm resultó apropiado para lograr una eliminación de calor lo suficientemente rápida y caídas de presión manejables. Un incremento en la porosidad del lecho, manteniendo la fracción volumétrica del catalizador constante, disminuirá la caída de presión, manteniendo una productividad similar. Para papeles cerámicos, la viabilidad de esta alternativa está relacionada al uso de mayores proporciones de fibras celulósicas y ligante durante el proceso de preparación del papel, de modo de evitar comprometer la integridad física del material, y la conducción de calor a través del sólido. Las variaciones simuladas en la actividad y el espesor de la capa de catalizador no evidenciaron importantes limitaciones de transferencia de masa.

Se demostró que un catalizador fibroso adecuadamente diseñado puede ofrecer ventajas interesantes en comparación con los catalizadores de pellets. La transferencia de calor se puede mejorar en gran medida mediante el uso de materiales con una conductividad térmica sólida más alta, que no es explotada eficazmente en los catalizadores de pellets. La posibilidad de disponer los catalizadores estructurados fibrosos, similares al papel, en forma de capas en el reactor es muy prometedora para mitigar la aparición de hot-spots y trabajar cerca de las condiciones isotérmicas. El aprovechamiento del catalizador podría ser mayor que para un catalizador de pellets completo, porque no se presentan limitaciones de transferencia de masa interna que comprometan la productividad, y a su vez, la transferencia de calor puede optimizarse. Como resultado, serían

posibles reactores más compactos con caídas de presión aceptables, y un funcionamiento más seguro, así como menores cantidades de material activo necesarias para lograr las mismas conversiones.

7.1. Perspectivas de investigación a futuro

Los materiales catalíticos basados en fibras han ganado un interés creciente en las últimas décadas debido a su potencial de intensificación de procesos. Las estructuras ofrecen altas relaciones de superficie a volumen combinadas con una estructura de lecho altamente poroso. Las pequeñas dimensiones que presentan son favorables para proporcionar distancias de difusión cortas. Estas ventajas se han explorado en esta tesis, a través de simulaciones de catalizadores de papel cerámico, un ejemplo de catalizador fibroso. Los resultados de este trabajo muestran que los soportes fibrosos tienen el potencial de proporcionar mejores características de transferencia de masa y calor, con respecto a los catalizadores de pellets ampliamente utilizados y establecidos. Probablemente, el aspecto más relevante en cuanto a catalizadores fibrosos es la gran variedad de materiales y procedimientos de síntesis que se han reportado. Con la posibilidad de ajustar las características de los materiales de soporte de manera detallada, las propiedades de transporte se pueden adaptar a aplicaciones específicas con necesidades individuales, optimizando los rendimientos catalíticos. En particular, el caso en estudio de metanación de CO₂ que se muestra aquí ejemplifica que la eficiencia del reactor podría mejorarse en gran medida con el uso de un lecho de catalizador fibroso con un diseño apropiado.

Sin embargo, la investigación sobre catalizadores fibrosos todavía se encuentra a escala de laboratorio. Se han descrito sistemáticamente muy pocos materiales fibrosos en términos de sus propiedades de transferencia de masa y calor y caída de presión. La falta de estudios a escala piloto y correlaciones adecuadas limita la aplicabilidad de los materiales fibrosos desarrollados a escala técnica, así como el diseño de reactores. Además, se necesita información proveniente de estudios de propiedades de transporte para mejorar aún más el diseño del material (el diámetro de las fibras, las características del recubrimiento y la porosidad). La tecnología de impresión 3D presenta interesantes posibilidades, ya que es la técnica más flexible para soportes fibrosos en términos del diseño geométrico. Se han propuesto interesantes posibilidades, tanto imprimiendo un soporte de alta conductividad térmica (metálico) y recubriéndolo con catalizador, como imprimiendo directamente el material catalítico en forma de fibras. Los estudios a escala piloto y la caracterización de sus propiedades de transporte son elementos clave necesarios en un futuro para comprender y explotar todo el potencial de estas estructuras.

Por último, aunque los soportes fibrosos se describen principalmente en el contexto de experimentos de reacción a escala de laboratorio, aún hay margen de mejora en términos de preparación de catalizadores y optimización del material activo. Para aplicaciones en las que la preparación se realiza por simple impregnación, la superficie externa de las fibras puede no ser suficientemente elevada para lograr una alta dispersión de las especies activas. La estabilidad de la fase activa también es una cuestión a resolver. El diseño avanzado de catalizadores fibrosos y

las perspectivas de las técnicas de fabricación aditiva probablemente permitirán el desarrollo de materiales personalizados y optimizados para muchos procesos.

Notación

Símbolo	Unidad	Descripción
<i>Letras latinas</i>		
a_f	-	factor de actividad para escalado de cinética
a_{gs}	m^{-1}	área superficial gas-sólido por unidad de volumen de lecho
b	-	parámetro de transferencia de calor en paralelo y en series
c_i	$mol\ m^{-3}$	concentración molar de especie i
$c_{g,i,in}$	$mol\ m^{-3}$	concentración molar de especie i en la entrada
$c_{g,i}$	$mol\ m^{-3}$	concentración molar de especie i en la fase gas
$c_{s,i}$	$mol\ m^{-3}$	concentración molar de especie i en la fase sólida
$c_{p,g}$	$kJ\ mol^{-1}\ K^{-1}$	capacidad calorífica de la fase gas
$c_{p,i}$	$kJ\ mol^{-1}\ K^{-1}$	capacidad calorífica de la especie i
d	m	longitud característica para correlaciones
d_f	m	diámetro de fibra
d_h	m	diámetro hidráulico
d_p	m	diámetro de partícula o pellet
d_{pore}	m	diámetro de poro
d_S	m	diámetro de Sauter
d_{tube}	m	diámetro de tubo
d_{vs}	m	tamaño de los espacios entre las fibras
$D_{eff,i}$	$m^2\ s^{-1}$	coeficiente de difusión efectivo de la especie i
$D_{K,i}$	$m^2\ s^{-1}$	coeficiente de difusión Knudsen de la especie i
D_{ij}	$m^2\ s^{-1}$	coeficiente de difusión binario
$D_{m,i}$	$m^2\ s^{-1}$	coeficiente de difusión molecular de la especie i
$E_{reactor}$	-	eficiencia del reactor
$E_{a,app}$	$kJ\ mol^{-1}$	energía de activación aparente
$E_{a,j}$	$kJ\ mol^{-1}$	energía de activación de la reacción j
f_r	-	fracción de fricción
G	$kg\ s^{-1}m^{-2}$	flujo másico
G_{mol}	$mol\ s^{-1}m^{-2}$	flujo molar
h_{eff}	$kW\ m^{-2}\ K^{-1}$	coeficiente de transferencia de calor efectivo
h_{gs}	$kW\ m^{-2}\ K^{-1}$	coeficiente de transferencia de calor gas-sólido
h_w	$kW\ m^{-2}\ K^{-1}$	coeficiente de transferencia de calor cerca de la pared
Hg	-	número de Hagen, $Hg = \frac{\rho_g (\Delta p / \Delta z) d^3}{\mu_g^2}$
$k_{gs,i}$	$m\ s^{-1}$	coeficiente de transferencia de masa gas-sólido de especie i
K_i	(depende)	constante de adsorción de especie i
K_j	-	constante de equilibrio de la reacción j

Símbolo	Unidad	Descripción
k_j	(depende)	constante cinética de la reacción j
L_R	m	longitud del reactor
M_g	kg mol ⁻¹	peso molecular medio de la fase gas
M_i	kg mol ⁻¹	peso molecular de la especie i
\dot{n}	mol s ⁻¹ , mol h ⁻¹	caudal molar
\dot{n}_i	mol s ⁻¹ , mol h ⁻¹	caudal molar de la especie i
$\dot{n}_{i,in}$	mol s ⁻¹ , mol h ⁻¹	caudal molar de la especie i en la entrada
Nu_{gs}	-	número de Nusselt gas-sólido, $Nu_{gs} = \frac{h_{gs} d}{\lambda_g}$
Nu_w	-	número de Nusselt cerca de la pared, $Nu_w = \frac{h_w d}{\lambda_g}$
p	kPa	presión
p_i	kPa	presión parcial de la especie i
p_{in}	kPa	presión de entrada
Pe_T	-	número de Péclet térmico, $Pe_T = Re Pr = \frac{d u_g \rho_g c_{p,g}}{\lambda_g}$
$Pe_{T,xf}$	-	número de Péclet térmico, $Pe_{T,xf} = Re_{xf} Pr = \frac{x_f u_g \rho_g c_{p,g}}{\epsilon_B \lambda_g}$
Pr	-	número de Prandtl, $Pr = \frac{c_{p,g} \mu_g}{\lambda_g}$
r_j	mol kg _{cat} ⁻¹ s ⁻¹	velocidad de la reacción j
r_{CH_4}	mol kg _{cat} ⁻¹ s ⁻¹	velocidad de formación de metano
$r_{CH_4,eff}$	mol kg _{cat} ⁻¹ s ⁻¹	velocidad efectiva de formación de metano
R	J mol ⁻¹ K ⁻¹	constante universal de los gases
RA	-	actividad relativa
Re	-	número de Reynolds, $Re = \frac{\rho_g u_g d}{\mu_g}$
Re_{xf}	-	número de Reynolds, $Re_{xf} = \frac{\rho_g u_g x_f}{\epsilon_B \mu_g}$
Sc	-	número de Schmidt, $Sc = \frac{\mu_g}{\rho_g D_{m,i}}$
Se	-	número de Semenov, $Se = -\frac{d_{tube}}{4 h_{eff,in}} \frac{\rho_{cat} r_{eff,in} \Delta H_{r,in} E_a}{T_0 R T_0}$
Sh	-	número de Sherwood, $Sh = \frac{k_{gs,i} d}{D_{m,i}}$
$Sh_{Re=0}$	-	valor límite de número de Sherwood
S_v	m ⁻¹	área geométrica
T	K	temperatura
T_0	K	temperatura de entrada
T_g	K	temperatura en la fase gas
T_s	K	temperatura en la fase sólida
T_{max}	K	temperatura máxima en el reactor
T_w	K	temperatura de la pared refrigerada

Continúa de la página anterior

Símbolo	Unidad	Descripción
u_g	$m s^{-1}$	velocidad superficial del gas
W	kg , g	masa de catalizador en el reactor
W_{Ni}	mg	contenido de Ni en el reactor
x_{cat}	-	fracción volumétrica de catalizador en el reactor
X_{CO_2}	%	conversión de CO ₂
x_f	m	longitud de mezclado de esponjas cerámicas
y	m	coordenada interna dentro del catalizador
Y_i	%	rendimiento de la especie i
y_i	-	fracción molar de la especie i en la fase gas
$y_{i,in}$	-	fracción molar de la especie i en la entrada
z	m	coordenada axial dentro del reactor
<i>Letras griegas</i>		
δ_{cat}	m	espesor de la capa catalítica
ΔE_{ext}	-	pérdidas de eficiencia por limit. transf. de masa externa
ΔE_{int}	-	pérdidas de eficiencia por limit. transf. de masa interna
ΔE_T	-	pérdidas de eficiencia por limit. transf. de calor
ΔH_i	$kJ mol^{-1}$	entalpía de adsorción de la especie i
$\Delta H_{r,j}$	$kJ mol^{-1}$	entalpía de la reacción j
$\Delta S_{r,j}$	$kJ mol^{-1} K^{-1}$	entropía de la reacción j
Δp	kPa	caída de presión total
$\Delta p/L$	$kPa m^{-1}$	caída de presión por unidad de longitud
ε_{cat}	-	porosidad del catalizador
ε_B	-	porosidad del lecho
η_{CH_4}	-	factor de efectividad para la formación de metano
η_j	-	factor de efectividad para la reacción j
λ_0	$W m^{-1} K^{-1}$	conductividad térmica estática del lecho catalítico
λ_{eff}	$W m^{-1} K^{-1}$	dispersión térmica radial efectiva
λ_g	$W m^{-1} K^{-1}$	conductividad térmica estática de la fase gas
λ_i	$W m^{-1} K^{-1}$	conductividad térmica estática de la especie pura i
λ_p	$W m^{-1} K^{-1}$	conductividad térmica estática del pellet de catalizador
λ_s	$W m^{-1} K^{-1}$	conductividad térmica estática de la fase sólida
μ_g	kPa s	viscosidad de la fase gas
μ_i	kPa s	viscosidad de la especie pura i
$\nu_{i,j}$	-	coeficiente estequiométrico de la especie i en la reacción j
ρ_{cat}	$kg m^{-3}$	densidad del catalizador
ρ_g	$kg m^{-3}$	densidad de la fase gas
τ_{cat}	-	tortuosidad del catalizador

Contribuciones científicas

Artículos en revistas revisadas por pares

- A. Sánchez, V.G. Milt, E.E. Miró, R. Güttel. *Ceramic Fiber-Based Structures as Catalyst Supports: A Study on Mass and Heat Transport Behavior Applied to CO₂ Methanation*, Ind. Eng. Chem. Res. (2020). <https://doi.org/10.1021/acs.iecr.0c01997>.

Trabajos en congresos

- A. Sánchez, R. Güttel, V.G. Milt, E.E. Miró. *Fibrous structured reactor for CO₂ methanation: Influence of heat and mass transfer on catalytic performance*. XVII Congreso Iberoamericano de Catálisis, Puerto Vallarta, México, 2020 (Trabajo aceptado).
- A. Sánchez, V.G. Milt, E.E. Miró. *Influencia del espesor y la aplicación de una fase catalítica en materiales fibrosos para metanación de CO₂. Estudio teórico*. XXI Congreso Argentino de Catálisis / X Congreso de Catálisis del Mercosur, Santa Fe, Argentina, 2019 (Presentación oral).
- A. Sánchez, V.G. Milt, E.E. Miró. *Acondicionamiento de fibras cerámicas para el desarrollo de papeles catalíticos con aplicaciones ambientales*. III Congreso Nacional de Ciencia y Tecnología Ambiental, Santa Fe, Argentina, 2017 (Póster).

Agradecimientos

Quiero expresar mi gratitud, en primer lugar, a mis directores, Robert y Viviana, quienes, por supuesto, tuvieron el mayor impacto directo en el resultado de mis estudios, y también a Eduardo, quien siempre me dio ánimos y estuvo dispuesto a ofrecer sus conocimientos y su consejo.

A mis colegas de Uni Ulm, quienes me recibieron con calidez, y me ayudaron en numerosas maneras, tanto con el trabajo, como con las dificultades diarias que conlleva vivir en otro país como extranjera.

A mis compañeros doctorandos y becarios, y a los investigadores del grupo de Fisicoquímica. Estoy muy agradecida por el memorable ambiente de trabajo, y por el aspecto humano de nuestras relaciones. A los miembros del Aulita y (anexados), con quienes me siento más que agradecida, por hacer todo más llevadero en los momentos de dificultad, y por ayudarme y darme ánimos en innumerables aspectos, sin importar mis defectos y mis fallos. Los llevo conmigo siempre.

A mi familia y amigos, que no estuvieron involucrados en mi trabajo académico, pero que siempre me han contenido, me han sostenido, y me han ayudado a convertirme en una mejor versión de mí misma a través de este proceso transformativo. A mis abuelos, que no llegaron hasta acá, pero que estuvieron conmigo toda mi vida, y siempre estarán.

A Marcos, mi compañero de vida, gracias por todas nuestras aventuras, por la fuerza y por el compañerismo, por sobrellevar esta cuarentena juntos. Gracias por subirte a este barco conmigo, y navegar a través de todas las tormentas. ¡Vayamos más allá!

