

**UNIVERSIDAD DE CONCEPCION
FACULTAD DE INGENIERIA
DEPTO. DE INGENIERIA QUIMICA**

**ESTUDIO DE CATALIZADORES ALCALINO-TERREOS
Y SUS MEZCLAS (PURAS Y NATURALES). EFECTO
SOBRE LA GASIFICACION DE NAFTALENO
(REACCION MODELO DE LA GASIFICACION DE
ALQUITRANES)**

Por

Nelson Alfredo Alarcón Pulido



**Tesis presentada a la
ESCUELA DE GRADUADOS
DE LA UNIVERSIDAD DE CONCEPCION**

Para optar al Grado de

**DOCTOR EN CIENCIAS DE LA INGENIERIA
CON MENCIÓN EN INGENIERIA QUIMICA**

**Profesores Patrocinantes: Dra. Ximena García C.
Dr. Alfredo Gordon S.**

Concepción, Septiembre del 2001.

RESUMEN

Se estudió la actividad catalítica de óxidos de metales alcalino-térreos, provenientes de sólidos puros comerciales y precursores minerales (caliza y dolomita), en la reacción de gasificación de naftaleno con vapor de agua. Se usó este compuesto modelo del alquitrán, debido a su alta estabilidad térmica y alta concentración en los alquitranes producidos de la gasificación de carbón y biomasa. Se estudió la sinergia catalítica de las mezclas y su posible correlación con sus características de basicidad. La caracterización de los sólidos frescos y usados (antes y después de la reacción, respectivamente), se realizó mediante técnicas de difracción de rayos X (DRX), espectroscopía infrarrojo (FTIR/DRIFTS), análisis termogravimétrico (TGA), análisis térmico diferencial (DTG/DTA), medidas de áreas BET (SBET) y análisis de composición atómica de superficie (XPS). Esto permitió dilucidar el rol de cada uno de los componentes del catalizador, tanto puro como en mezclas, y proponer un efecto cooperativo de los óxidos constituyentes de la mezcla de mayor sinergia catalítica.

Se comparó la actividad catalítica de óxidos provenientes de caliza, dolomita y carbonato de magnesio hidratado (CMH) calcinados, con óxidos de calcio y magnesio puros comerciales y sus mezclas. El uso de productos comerciales puros permitió eliminar la perturbación, introducida en la actividad catalítica, de las impurezas de los óxidos provenientes de precursores minerales.

Caliza, dolomita y CMH se activaron por calcinación en atmósfera de aire y las mezclas por calcinación en argón e 'in situ', en un reactor de lecho fijo a la temperatura de reacción (760 °C). Las mezclas se prepararon en todo el rango de concentración mediante un mezclado físico húmedo de MgO (pureza 95%) y CaO (pureza 96%). La actividad se cuantificó por la conversión de carbono (X_c), a distintos tiempos de residencia (1-12 s.), obtenida de los gases producto CH₄, CO y CO₂, medidos en línea con un cromatógrafo de gases, a la salida del reactor. La reacción de pirólisis se hizo para una corriente al 1 % de naftaleno y la de gasificación para una corriente con razones naftaleno/agua de 1/10 y 1/20. Se utilizó como gas transporte, argón al 99.999 % de pureza. Los alquitranes y naftaleno sin reaccionar fueron recogidos en una trampa a la salida del reactor.

En la pirólisis con caliza y dolomita calcinadas, X_c es un 3 % de la obtenida en la gasificación y es el aporte sólo de CH₄ como gas producto. En la gasificación, la actividad de caliza y dolomita

calcinadas fue prácticamente la misma entre sí, y mayor que la de los óxidos comerciales, para cualquier razón de alimentación naftaleno/agua. Una mayor concentración de vapor, aumenta la actividad catalítica de todos los catalizadores ensayados, debido a la gasificación de material carbonáceo depositado en la superficie de los sólidos y a la reacción “shift”.

Los análisis DRX, muestran sólo las fases cristalinas correspondientes a los metales como si actuaran por separado, esto es, la presencia de óxidos, hidróxidos y carbonatos de los metales respectivos. No se aprecia un cambio de fase durante la calcinación de caliza, dolomita y CMH, ni tampoco después de la reacción de gasificación. Las medidas de SBET muestran que éstas se generan durante el proceso de calcinación. La SBET de caliza y dolomita aumenta si se prolonga el tiempo de calcinación a la temperatura estudiada (760°C). Durante la reacción, caliza y dolomita calcinadas, no muestran un cambio en la SBET, a diferencia de CMH y MgO, donde la SBET disminuye debido a la sinterización. La SBET de CaO no cambia durante la reacción, aunque no es posible una explicación satisfactoria debido a que ésta es muy pequeña (1.7 m²/g). Los espectros FTIR de los catalizadores frescos (caliza, dolomita y CMH calcinados), tratados a 400°C y 1x10⁻⁶ mbar, muestran especies carbonato y grupos hidroxilos, carboxílicos, aldehídos y formiatos. Algunos de estos grupos son especies intermedias en reacciones de gasificación de coque y “shift”. La adsorción de CDCl₃ en los catalizadores frescos presenta bandas IR indicativas de sitios básicos débiles (2250 cm⁻¹) y fuertes (2230 cm⁻¹). Se aprecia cualitativamente, que la basicidad fuerte predomina en caliza y dolomita calcinadas respecto de CMH. La basicidad obtenida por integración del pico de adsorción de CDCl₃, obedece la tendencia: CMH < Dolomita \cong Caliza (5.8, 16.4 y 17 u.a./m² catalizador, respectivamente). Según mediciones XPS, el orden de carbonatación de los sólidos usados es: CMH < dolomita < caliza, mostrando la menor estabilidad de los carbonatos formados sobre MgO, y la mayor tendencia de este último a la inhibición de la formación y depositación de coque. Tanto en CMH como en dolomita usados, se aprecia una mayor cantidad de los metales expuestos en la superficie, a la forma de M-O (O 1s a 530 eV), explicando la capacidad inhibitoria del Mg en la formación de carbonato y coque y en el caso de la dolomita usada, mostrando el efecto cooperativo de Mg con Ca, el cual permanece más expuesto que en el caso de caliza usada. Medidas XPS muestran impurezas de Fe en dolomita, pero no en caliza, aun cuando mediante análisis de absorción atómica, ambos minerales muestran impurezas de Si, Al, Na, K y Fe.

Entonces, la mayor actividad catalítica de los precursores minerales calcinados, respecto de los sólidos comerciales, se debería tanto a su mayor basicidad superficial, potenciada por la presencia de impurezas de Na, K, como a la presencia de impurezas de Fe, metal del cual se conoce su actividad catalítica en reacciones de gasificación de coque.

Todas las mezclas de CaO-MgO, presentan sinergia en la gasificación; siendo la mayor de 44% para 10%CaO-90%MgO, con una X_c de 79% versus 54% y 62% para MgO y CaO, respectivamente. En la pirólisis X_c fue muy pequeña ($< 0.05\%$), y se debió sólo a la formación de CH₄. En la gasificación, los valores de X_c se deben, principalmente, a los altos rendimientos de CO, que alcanzan un máximo para 10%CaO-90%MgO, explicando la mayor sinergia observada en ésta. Los rendimientos de H₂, CO y CH₄, aumentan a medida que aumenta el tiempo de residencia, en cambio el rendimiento de CO₂ aumenta hasta un valor máximo a un tiempo de residencia de 2 s, permaneciendo constante a tiempos mayores, debido a que se alcanza un equilibrio en la carbonatación de los sólidos.

Los análisis DRX muestran que las fases cristalinas presentes en la mezcla 10%CaO-90%MgO, (calcita y portlandita) no fueron modificadas durante la reacción, por lo que la sinergia no se puede atribuir a la formación de nuevas fases. La SBET de la mezcla 10%CaO-90%MgO corresponde al promedio ponderado de las SBET de los óxidos puros, demostrando que la sinterización se produce por separado para cada óxido constituyente.

Medidas FTIR de CDCl₃ adsorbido en los sólidos tratados a 450°C y 1×10^{-6} mbar, no concuerdan con antecedentes de literatura, donde $\text{basicidad}_{\text{CaO}} > \text{basicidad}_{\text{MgO}}$, debido a la mayor estabilidad de los carbonatos presentes en CaO, a la temperatura de tratamiento. La basicidad de los sólidos, tratados “in situ” a 760°C, obtenida por medidas DRIFTS de CDCl₃ adsorbido, se ajustan a la tendencia mostrada en la literatura, pero no explican el efecto sinérgico de la mezcla 10%CaO-90%MgO. La simulación de la atmósfera reactiva, medidas DRIFTS de CO₂ y H₂O vapor adsorbidos “in situ” a 760°C, muestra que el tipo de especies carbonato formados en la mezcla y MgO son unidentados y en CaO, del tipo bidentados; siendo los primeros menos estables que los segundos a la temperatura de reacción y en presencia de H₂O vapor. Los análisis XPS muestran que la depositación de carbono y la formación de carbonatos en la superficie de los sólidos sigue el orden: Mezcla (10%CaO-90%MgO) < MgO < CaO.

Los resultados de caracterización de los catalizadores puros y la mezcla al 10%CaO-90%MgO, muestran que MgO es responsable de la inhibición, tanto de la depositación de material carbonáceo como de la formación de carbonato bidentado en la superficie de CaO, promoviendo en este último la formación de carbonato unidentado de menor estabilidad a la temperatura de reacción y en presencia de vapor de agua. Lo anterior sugiere que el efecto sinérgico observado en la gasificación de naftaleno con vapor de agua, usando como catalizador una mezcla de 10%CaO-90%MgO, podría ser explicado por la existencia de una cooperación catalítica entre los óxidos de Mg y Ca, actuando en forma separada.

