

Título de la Tesis: “Síntesis y optimización de plantas que procesan mezclas ricas en dióxido de carbono”

Magister en Ingeniería Química

Autor: Martínez, Aída Noemí

Director: Dr. Esteban Brignole

Resumen

En este trabajo de tesis se efectuó un estudio comparativo de la actividad de catalizadores $Ru_{\gamma}-Al_2O_3$ y $Fe-Co-Al_2O_3$ para la reacción de descomposición de amoníaco, a presión atmosférica, en el rango de temperatura 350 - 500°C.

El *capítulo I* se refiere a la revisión bibliográfica sobre dicha reacción y también sobre la reacción de síntesis como marco de referencia.

Las principales propiedades termodinámicas de la reacción de descomposición de amoníaco, el calor de reacción y la constante de equilibrio, fueron analizadas en el *capítulo II*, en el rango de temperaturas de operación; 250 - 500°C.

Los catalizadores estudiados se organizaron en dos grupos; los catalizadores de rutenio soportado y el catalizador industrial $Fe-Co-Al_2O_3$, claramente descriptos en el *capítulo III*.

Los catalizadores de rutenio están diferenciados en dos serie; la serie A integrada por los catalizadores preparados durante este trabajo de tesis; y la serie B, formada por catalizadores de rutenio disponibles en el laboratorio. Ambas series difieren en el precursor utilizado, el material soporte y la adición de promotores como molibdeno y potasio.

En el *capítulo IV* se detalla la preparación de los catalizadores de $Ru_{\gamma}-Al_2O_3$ correspondientes a la serie A. Para esta serie se utilizó $RuNO(NO_3)_3$ como precursor y a alguno de ellos se les agregó potasio para evaluar el efecto promotor. La serie B fue preparada con un compuesto clorado, $RuCl_3$, empleándose Al_2O_3 y MgO como soportes. También se evaluó el efecto del agregado de molibdeno a los catalizadores de rutenio de esta serie.

En general, los distintos catalizadores fueron caracterizados utilizando técnicas tradicionales tales como espectroscopía y difracción de rayos X, reducción a temperatura programada, quimisorción estática de hidrógeno y absorción atómica. Estos estudios permitieron determinar las propiedades fisicoquímicas de los catalizadores. Dichas técnicas son presentadas en el *capítulo V*.

Los resultados de la evaluación de la actividad de ambas series se reúnen en el *capítulo VI*. Las experiencias demuestran que el catalizador A-III, en cuya preparación se incluyó al potasio como promotor, tuvo la mayor actividad, reflejada en el TOF, y la mayor energía de activación.

Título de la Tesis: “Síntesis y optimización de plantas que procesan mezclas ricas en dióxido de carbono”

Magister en Ingeniería Química

Autor: Martínez, Aída Noemí

Director: Dr. Esteban Brignole

Estos resultados podrían indicar un cambio de mecanismo pero este tema queda pendiente para próximas investigaciones.

En la serie B el análisis de actividad demostró que se obtienen similares resultados empleando Al_2O_3 y MgO . Se encontró, también, que el molibdeno no actúa como promotor. Los catalizadores de rutenio de la serie B resultaron más activos que los de la serie A.

El comportamiento del catalizador $\text{Fe-Co-Al}_2\text{O}_3$ proveniente de la Planta Industrial de Agua Pesada de Arroyito, en la provincia de Neuquén, bajo condiciones de operación de laboratorio, se presenta en el *capítulo VII*.

Para este catalizador de hierro se determinaron las condiciones óptimas de reducción para lograr buena actividad en las condiciones de operación en el laboratorio empleando una herramienta de la estadística moderna denominada “arreglos ortogonales de Taguchi”. Luego se evaluó la actividad de muestras utilizadas en la planta y en estado fresco, CI-I y CI-III respectivamente.

Esta tesis finaliza con el *capítulo VIII* que contiene las principales conclusiones y una mención a futuras líneas investigaciones.

Título de la Tesis: “Síntesis y optimización de plantas que procesan mezclas ricas en dióxido de carbono”

Magister en Ingeniería Química

Autor: Martínez, Aída Noemí

Director: Dr. Esteban Brignole

Abstract

In the present work a comparative study of the activity of Ru/ γ -Al₂O₃ and Fe-Co-Al₂O₃ catalysts for the decomposition of ammonia, is carried out at atmospheric pressure in the 350 - 500°C temperature range.

In Chapter I, a literature revision about this reaction as well as for the synthesis reaction is developed.

The main thermodynamic properties of ammonia decomposition, the heat of reaction, and the equilibrium constant, are analysed as a function of temperature in *chapter II*.

The studied catalysts are divided into two groups; supported ruthenium catalysts and an industrial catalyst Fe-Co-Al₂O₃. Both of them are fully described in *chapter III*.

Two series of ruthenium supported samples were studied, the A series, which is constituted by catalysts prepared in the scope of the present work and the B series, which is formed by ruthenium supported catalysts already available in our laboratory; the main difference between both series being the ruthenium precursor, the use of Al₂O₃ and MgO as supports and the addition of Mo and K as promoters.

The preparation of the Ru/ γ -Al₂O₃ samples of A series is described in *chapter IV*. In this case, the precursor was RuNO(NO₃)₃. For some of the samples, potassium was added in order to evaluate the promoter effect. The catalysts corresponding to the B series were prepared with a chlorine compound, RuCl₃, using Al₂O₃ and MgO as supports. The effect of Mo addition was also investigated.

In general, all catalysts were characterised by several techniques, as fluorescence spectroscopy, X-ray diffraction, temperature-programmed reduction, static hydrogen chemisorption and atomic absorption spectroscopy. From the results, the physicochemical properties of the catalysts were determined. The characterisation results are presented in *chapter V*.

The catalytic tests of both series are reported in *chapter VI*. The experiments showed that sample A-III, prepared from a K-containing promoter, was the most active, with the highest TOF number. Besides, for this case the value of the activation energy was the highest. These results

Título de la Tesis: “Síntesis y optimización de plantas que procesan mezclas ricas en dióxido de carbono”

Magister en Ingeniería Química

Autor: Martínez, Aída Noemí

Director: Dr. Esteban Brignole

Regarding the catalysts of the B series the analysis of the activity results indicated that Al_2O_3 and MgO are appropriate supports for ammonia decomposition. In addition it was found that the activity of the B series is higher than that of the A series. Mo is not a good promoter.

The performance of the $\text{Fe-Co-Al}_2\text{O}_3$ samples, from "Planta Industrial de Agua Pesada de Arroyito" in Neuquén, under laboratory conditions is reported in *chapter VII*. For this sample the optimal reduction pre-treatment leading to the highest activity was determined by means of a modern statistical method, the orthogonal arrangement of Taguchi. The activity of the fresh, CI-III and the spent catalysts, CI-I, were measured.

On *chapter VIII*, the main conclusions and proposed lines for future research work are presented.