



**DIVISIÓN DE ESTUDIOS DE  
POSGRADO E INVESTIGACIÓN**



"POR MI PATRIA Y POR MI BIEN"

**TESIS**

**“CATALIZADORES DE METALES DE TRANSICIÓN  
SOPORTADOS EN  $ZrO_2-Al_2O_3$  PARA LA  
OBTENCIÓN DE  $H_2$  Y  $CS_2$ ”**

Para obtener el grado de:

**MAESTRO EN CIENCIAS EN INGENIERIA QUIMICA**

Presenta:

**I.Q. Esther Eloísa Gómez Ramos**

Director de tesis:

**Dr. José Aarón Melo Banda**

**RESUMEN**

El presente trabajo de investigación se enfocó en la síntesis y caracterización de catalizadores de Mo, W y Cr-W soportados en el óxido mixto a base de zirconia-alúmina ( $ZrO_2$ -  $Al_2O_3$ ). El soporte fue obtenido por el método de coprecipitación homogénea a partir de sus sales de cloruro correspondientes con una relación molar de 1:1, la temperatura de calcinación fue  $850^\circ C$ . Los metales de transición fueron impregnados con el método de Impregnación con evaporación a sequedad del solvente. Los catalizadores se evaluaron en la reacción de reformación de metano con gas ácido para producir hidrógeno de alta calidad ( $H_2$ ) y disulfuro de carbono ( $CS_2$ ). La actividad catalítica se llevó a cabo en la microplanta CGA-VI a una temperatura de  $800^\circ C$  y presión atmosférica (565 mmHg) el tiempo de reacción fue de 12 horas para cada catalizador. La caracterización por Difracción de Rayos X indicó la formación del óxido mixto y se corroboró mediante la Espectroscopia Infrarroja mostrando los enlaces de los grupos funcionales del soporte. Las isothermas de adsorción-desorción de  $N_2$  permitieron concluir que los materiales presentan una estructura mesoporosa con tamaño y forma de poro uniformes. Los resultados de la Espectroscopia de Absorción Atómica muestran que el contenido en peso real de los metales molibdeno, tungsteno y cromo de los catalizadores son muy cercanos a los valores teóricos calculados; con la ayuda de la Espectroscopia de Energía Dispersiva se puede apreciar una dispersión homogénea de los mismos metales en el soporte. Las Microscopias Electrónicas de Barrido (SEM) y de Transmisión (TEM) permitieron concluir que la incorporación de las fases activas al material no provoca cambios en la morfología ni en el acomodo del material, las micrografías SEM presentan una distribución de tamaños en un intervalo de 5 a  $80 \mu m$  y en las micrografías TEM se observa el arreglo del material en forma de bloques. El material que obtuvo mayor eficiencia catalítica fue  $CrWO_3/ZrO_2$ -  $Al_2O_3$  con una conversión de 99.3% de metano y una selectividad de 77 % para  $H_2$  y 31% para  $CS_2$ , además no se observó desactivación del catalizador durante el tiempo de reacción. La conversión de la reacción no catalizada a las mismas condiciones de operación fue de 74 % de metano con una selectividad de 75.2% para el  $H_2$  y 28.7% para el  $CS_2$ .

**ABSTRACT**

The present research is focused on the synthesis and characterization of catalysts Mo, W and Cr-W supported on zirconia-alumina mixed oxide ( $ZrO_2-Al_2O_3$ ). The support material was obtained by homogeneous coprecipitation method from their corresponding chloride salts at a molar ratio of 1:1, then, it was calcinated at  $850^\circ C$ . The transition metals were impregnated through "evaporation to dryness of solvent" impregnation method. The catalysts were tested in the reforming reaction of methane with acid gas to produce hydrogen ( $H_2$ ) and carbon disulfide ( $CS_2$ ). The catalytic activity was studied in the CGA-VI microplant. The reaction was performed at  $800^\circ C$  and an atmospheric pressure (565 mmHg) with a reaction time of 12 hours. The X-ray Diffraction indicates the formation of the mixed oxide which is confirmed by Infrared Spectroscopy, showing links of the functional groups of support. The adsorption-desorption isotherms of  $N_2$  guide to the conclusion that the materials have a mesoporous structure with uniform size and shape of pore. The Atomic Absorption Spectroscopy results show that the weight content of the metals (molybdenum, tungsten and chromium) in the catalysts is very close to the theoretical value calculated; the Energy Dispersive Spectroscopy shows a homogeneous dispersion of the same metals in the support material. Both, Scanning Electron Microscopy (SEM) and Transmission Electron Microscopy (TEM), allow conclude that the incorporation of the active phases causes no changes in morphology or arrangement of the material; the SEM micrographs show a pore size distribution in the range of 5 to 80  $\mu m$  and TEM micrographs show the arrangement of the material in block form. The higher catalytic efficiency material was  $CrWO_3/ZrO_2-Al_2O_3$  with a conversion of 99.3% respect to the limiting reagent ( $CH_4$ ) and with selectivity to  $H_2$  of 77% and 31% for  $CS_2$ . No catalyst deactivation was observed during the reaction time. The conversion of the non-catalyzed reaction under the same operation conditions was 74% of  $CH_4$ , with selectivity to  $H_2$  of 75.2% and 28.7% for  $CS_2$ .

ÍNDICE GENERAL

CONTENIDO	PÁGINA
Índice General	i
Índice de Figuras	iii
Índice de Tablas	v
<b>Introducción</b>	<b>1</b>
<b>CAPÍTULO I. Generalidades y antecedentes</b>	<b>3</b>
1.1 Procesos de apoyo en la industria petroquímica	3
1.1.1 Purificación y producción de hidrógeno	3
1.1.2 Eliminación de gas ácido	5
1.1.3 Proceso de recuperación de azufre	6
1.1.3.1 Proceso Claus modificado	7
1.1.3.2 Compuestos de carbón-azufre	10
1.1.3.3 Proceso SCOT	11
1.2 Reformación de metano con gas ácido	11
1.3 Catalizadores sólidos y sus características	13
1.4 Alúmina como catalizador	16
1.4.1 Tipos de alúmina	17
1.4.2 Principales precursores de la síntesis de la alúmina	18
1.5 Óxido de zirconio (ZrO <sub>2</sub> )	19
1.6 Metales de transición	20
1.7 Método de coprecipitación homogénea	21
1.8 Antecedentes	24
<b>CAPÍTULO II. Metodología experimental</b>	<b>28</b>
2.1 Síntesis del soporte ZrO <sub>2</sub> -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (Método de coprecipitación)	28
2.2 Impregnación de fase activa y promotor	29

2.2.1 Catalizadores de Mo, W y Cr-W soportados sobre ZrO <sub>2</sub> -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	29
2.3 Caracterización de los catalizadores	34
2.3.1 Difracción de rayos X (DRX)	35
2.3.2 Espectroscopia Infrarroja (FTIR)	36
2.3.3 Fisisorción de Nitrógeno (Método BET)	36
2.3.4 Espectroscopia de Absorción Atómica (AA)	37
2.3.5 Microscopía Electrónica de Barrido (SEM)	38
2.3.6 Espectroscopia de Energía Dispersiva (EDS)	39
2.3.7 Microscopía Electrónica de Transmisión (TEM)	39
2.4 Evaluación Catalítica	40
<b>CAPÍTULO III. Resultados y discusión.</b>	<b>42</b>
3.1 Difracción de Rayos X	42
3.2 Espectroscopia Infrarrojo	48
3.3 Fisisorción de Nitrógeno	50
3.3.1 Isotermas de adsorción-desorción y Distribución de tamaño de poro	51
3.4 Espectroscopia de Absorción Atómica	54
3.5 Microscopía Electrónica de Barrido	55
3.6 Espectroscopia de Energía Dispersiva	57
3.7 Microscopía Electrónica de Transmisión	70
3.8 Evaluación catalítica	73
<b>CAPÍTULO IV. Conclusiones</b>	<b>76</b>
<b>BIBLIOGRAFÍA</b>	<b>78</b>
<b>ANEXO</b>	<b>83</b>

ÍNDICE DE FIGURAS

FIGURA	CONTENIDO	PÁGINA
1.1	Proceso Claus para la obtención de azufre	9
2.1	Diagrama de flujo para la elaboración del $ZrO_2-Al_2O_3$ . Método de coprecipitación homogénea	30
2.2	Diagrama de flujo para la síntesis de los catalizadores $WO_3/ZrO_2-Al_2O_3$ y $MoO_3/ZrO_2-Al_2O_3$	32
2.3	Diagrama de flujo para la obtención del catalizador $CrWO_3/ZrO_2-Al_2O_3$	33
3.1	Difracción de Rayos X para $Al_2O_3$	43
3.2	Difracción de Rayos X para $ZrO_2$	44
3.3	Difractograma del soporte $Al_2O_3-ZrO_2$	45
3.4	Difracción de Rayos X de los catalizadores	46
3.5	Difractograma de ZA después de reacción	48
3.6	Espectro IR de los catalizadores	49
3.7	Isoterma adsorción-desorción de $ZrO_2-Al_2O_3$	52
3.8	Distribución del diámetro de poro de $ZrO_2-Al_2O_3$	52
3.9	Isoterma adsorción-desorción de $MoO_3/ZrO_2-Al_2O_3$	52
3.10	Distribución del diámetro de poro de $MoO_3/ZrO_2-Al_2O_3$	52
3.11	Isoterma adsorción-desorción de $WO_3/ZrO_2-Al_2O_3$	53
3.12	Distribución del diámetro de poro de $WO_3/ZrO_2-Al_2O_3$	53
3.13	Isoterma adsorción-desorción de $CrWO_3/ZrO_2-Al_2O_3$	53
3.14	Distribución del diámetro de poro de $CrWO_3/ZrO_2-Al_2O_3$	53
3.15	Micrografía SEM del soporte $ZrO_2-Al_2O_3$	55
3.16	Micrografía SEM del catalizador $MoO_3/ZrO_2-Al_2O_3$	56
3.17	Micrografía SEM del catalizador $WO_3/ZrO_2-Al_2O_3$	56
3.18	Micrografía SEM del catalizador $CrWO_3/ZrO_2-Al_2O_3$	57
3.19	Dispersión de los elementos de $ZrO_2-Al_2O_3$ por EDS 200X	59
3.20	Dispersión de los elementos de $ZrO_2-Al_2O_3$ por EDS 3000X	60

FIGURA	CONTENIDO	PÁGINA
3.21	Dispersión de los elementos de $\text{MoO}_3/\text{ZrO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ por EDS 200X.	62
3.22	Dispersión de los elementos de $\text{MoO}_3/\text{ZrO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ por EDS 3,000X	63
3.23	Dispersión de los elementos de $\text{WO}_3/\text{ZrO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ por EDS 200X.	65
3.24	Dispersión de los elementos de $\text{WO}_3/\text{ZrO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ por EDS 3,000X	66
3.25.	Dispersión de los elementos de $\text{CrWO}_3/\text{ZrO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ por EDS 200X.	68
3.26	Dispersión de los elementos de $\text{CrWO}_3/\text{ZrO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ por EDS 3,000X	69
3.27	Imagen TEM del material ZA sin tratamiento térmico	70
3.28	Imagen TEM del óxido mixto $\text{ZrO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ calcinado a $850^\circ\text{C}$	71
3.29	Imagen TEM del catalizador $\text{MoO}_3/\text{ZrO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ calcinado a $850^\circ\text{C}$	71
3.30	Imagen TEM del catalizador $\text{WO}_3/\text{ZrO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ calcinado a $850^\circ\text{C}$	72
3.31	Imagen TEM del catalizador $\text{WO}_3/\text{ZrO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ calcinado a $850^\circ\text{C}$	72
3.32	Conversión de $\text{CH}_4$ de los catalizadores a $800^\circ\text{C}$	74
3.33	Conversión de $\text{H}_2\text{S}$ de los catalizadores a $800^\circ\text{C}$	74
3.34	Selectividad a $\text{CS}_2$ y $\text{H}_2$ de los catalizadores a $800^\circ\text{C}$	75

## ÍNDICE DE TABLAS

TABLA	CONTENIDO	PÁGINA
2.1	Descripción y nomenclatura de los catalizadores.	34
3.1	Propiedades texturales de los catalizadores.	50
3.2	Resultados de EAA para W y Cr, % peso teórico y real	54
3.3	Composiciones de los elementos de $ZrO_2-Al_2O_3$ por EDS	58
3.4	Composiciones de los elementos de $MoO_3/ZrO_2-Al_2O_3$ por EDS	61
3.5	Composiciones de los elementos de $WO_3/ZrO_2-Al_2O_3$ por EDS	64
3.6	Composiciones de los elementos de $CrWO_3/ZrO_2-Al_2O_3$ por EDS	67

## INTRODUCCIÓN

La nueva legislación ambiental impone una reformulación de los combustibles e incentiva la búsqueda de fuentes alternas de energía, conllevando a la reducción de productos nocivos para el ambiente y la salud humana, obligando a modificar los procesos de refinación del crudo. Lo anterior destaca la necesidad de desarrollar nuevos procesos que eliminen el azufre de las corrientes gaseosas y que simultáneamente contribuyan a la producción de hidrógeno de alta pureza necesario en procesos de refinación del petróleo. En la industria petroquímica y de refinación, la eliminación del ácido sulfhídrico del gas natural y de corrientes de gas de refinería ha intensificado su importancia debido al impacto ambiental y económico ocasionado por los procesos que se utilizan hoy en día.

En la actualidad la producción diaria de azufre en la industria petroquímica en el país, las cuales comprenden las subsidiarias Pemex Gas, Petroquímica Básica y Pemex Refinación, asciende a cerca de tres mil 500 toneladas diarias, ocasionando que este elemento se convierta en un problema dada su alta producción, baja capacidad de venta y exportación poco retribuida. Según la literatura internacional, se han registrado alrededor de 28 mil accidentes en el mundo que han segado vidas y provocado severos problemas ambientales. Mediante el proceso Claus se logra la conversión del ácido sulfúrico ( $H_2S$ ) en azufre elemental con una recuperación de 97.5%.

De acuerdo a las normas mexicanas el transporte y almacenamiento del azufre debe de ser en fase líquida a una temperatura de  $130^{\circ}C$ , por ende, la suma de costos asociados a la extracción, transporte y almacén con calentamiento, operación y riesgos hacen poco rentable su comercialización; además si se añade el hecho que en algún momento los picos de venta disminuyen se tendría que disminuir o parar la producción de gas y combustibles. La industria Petroquímica requiere resolver esta problemática desarrollando nuevos procesos que eliminen los compuestos de azufre de las corrientes gaseosas.

La presente investigación está dirigida a la reducción de contaminantes dañinos para la fauna, flora, el ambiente en general y la salud humana. Entre las reacciones que involucran al azufre se encuentra la reacción directa del metano con el ácido sulfhídrico obteniendo como productos hidrógeno y disulfuro de carbono, ésta reacción permite recuperar hidrógeno, un combustible de alto potencial para sustituir el uso de hidrocarburos a largo plazo, y disulfuro de carbono, compuesto que por sus propiedades es utilizado en diversas industrias como petroquímica, textil, de alimentos y agrícola. Todo lo anterior está aunado al hecho que el disulfuro de carbono es cien veces mejor pagado en el mercado que el azufre líquido.

La reformación catalítica del  $\text{CH}_4$  y  $\text{H}_2\text{S}$  para producir  $\text{H}_2$  y  $\text{CS}_2$  es una evidencia experimental constatada por escasas investigaciones realizadas a lo largo de los años. Sin embargo, estas investigaciones están basadas en pruebas con extremas condiciones de operación (altas temperaturas y presión de vacío), que generan un gasto económico extra, para el logro de buenas conversiones. A condiciones moderadas de operación, (sistema de reacción óptimo) solo se han logrado bajas conversiones de los productos deseados; atribuido al uso de catalizadores másicos o soportes simples que no satisfacen, dadas sus características catalíticas, las necesidades de activación, selectividad y estabilidad requeridas para esta reacción. Es por esto, que es necesidad prioritaria extender la búsqueda de catalizadores que posean características que generen alto potencial de conversión a condiciones moderadas de operación.

Se han obtenido buenos resultados con la ayuda de catalizadores ácidos, cuyas características relevantes son resistencia térmica y mecánica. Se han ido desarrollando soportes catalíticos a base de óxidos mixtos de metales en transición y se han encontrado buena selectividad en las reacciones catalíticas. Los óxidos mixtos poseen las propiedades inherentes a los óxidos metálicos en tal grado que resulta la combinación de las propiedades de los óxidos que los componen. El objetivo principal es obtener un óxido mixto a base de alúmina-zirconia ( $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ ), impregnado con Mo y W con adición de Cromo como promotor, para el proceso de reformación de metano con gas ácido.

## CAPITULO I

### GENERALIDADES Y ANTECEDENTES

#### 1.1 Procesos de apoyo en la industria petroquímica

Existe un número de procesos que no están directamente involucrados en la producción de combustibles de hidrocarburos pero tienen un importante rol como procesos de apoyo. Estos procesos incluyen la unidad de hidrógeno, que produce hidrógeno para hidrotratamiento e hidrodésintegración catalítica; la unidad de tratamiento de gas ácido, la cual remueve sulfuro de hidrógeno y otros gases ácidos de la corriente de hidrocarburos gaseosos; la unidad de recuperación de azufre; y un sistema de tratamiento de agua. <sup>[1]</sup>

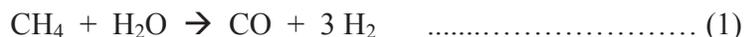
##### 1.1.1 Purificación y producción de hidrógeno

Muchas refinerías producen suficiente cantidad de hidrógeno para hidrotratamiento de naftas con catalizadores de platino. Algunas de las plantas más modernas, con un exceso de hidrotratamiento e hidrodésintegración, requieren más hidrogeno que el que es producido por sus unidades de reformación catalítica. Este requerimiento extra de hidrógeno puede ser obtenido de los siguientes procesos: oxidación parcial de hidrocarburos pesados como el aceite de combustible o la reformación con vapor de productos finales ligeros tales como metano (gas natural), etano o propano <sup>[2-3]</sup>.

El reformado con vapor de metano usualmente produce hidrógeno a un costo menor que la oxidación parcial de combustible. Por esta razón, la reformación de vapor de agua es utilizada más ampliamente que la oxidación parcial para la producción de hidrógeno.

La reformación con vapor para la producción de hidrógeno se realiza en cuatro pasos <sup>[4]</sup>:

- 1) Reformación. Esto implica la reacción catalítica de metano con vapor a temperaturas en el intervalo de 750-820 ° C, de acuerdo con la siguiente ecuación:



Esta reacción es endotérmica y se lleva a cabo haciendo pasar el gas a través de tubos llenos de catalizador en un horno. El catalizador se encuentra generalmente en forma de anillos cilíndricos huecos que tienen hasta 3/4 de pulgada de diámetro. Se compone de 25 a 40% de óxido de níquel depositado sobre una base de sílice.

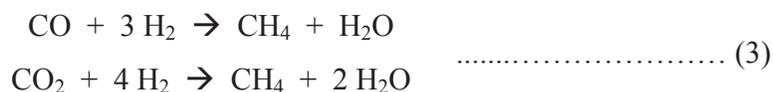
- 2) Cambio en la conversión. Más vapor se añade para convertir el CO del paso 1 a una cantidad equivalente de hidrógeno mediante la siguiente reacción:



Esta es una reacción exotérmica y se lleva a cabo en un reactor catalítico de lecho fijo a aproximadamente 350 °C. El reactor está constituido de múltiples camas de catalizador, se emplea comúnmente un enfriamiento externo entre los lechos para evitar que la temperatura suba demasiado. El catalizador usado es una mezcla de cromo y óxido de hierro.

- 3) Purificación de Gas. El tercer paso es la eliminación de dióxido de carbono por absorción en una amina o solución caliente de carbonato de potasio. El absorbedor es de 24 platos, o la cantidad equivalente de empaque. El dióxido de carbono se absorbe en la solución que luego se envía a regenerar.

- 4) Metanización. En este paso, las cantidades restantes de monóxido de carbono y dióxido de carbono se convierten en metano por las reacciones siguientes:



Este paso se lleva a cabo en un reactor catalítico de lecho fijo a una temperatura aproximada de 430 °C. Ambas reacciones son exotérmicas y, si la concentración de la alimentación de CO y CO<sub>2</sub> es más de 3%, es necesario reciclar parte del gas de salida frío para disipar el calor de reacción. El catalizador contiene de 10 a 20% de níquel.

La oxidación parcial de aceites de combustibles se logra por la combustión de éste a altas presiones (800 a 1300 psig) con una cantidad de oxígeno puro que se limita a la requerida para convertir el aceite de combustible a monóxido de carbono e hidrógeno. Una cantidad suficiente de vapor de agua es añadida para desplazar el monóxido de carbono y el hidrógeno, en un paso de conversión catalítica. El dióxido de carbono resultante se elimina por absorción en carbonato de potasio caliente u otros disolventes.

### 1.1.2 Eliminación de gas ácido

Los gases procedentes de diversas operaciones en una refinería de crudos agrios o amargos contienen ácido sulfhídrico (o sulfuro de hidrógeno) y, ocasionalmente, sulfuro de carbonilo. Algo de sulfuro de hidrógeno se forma en los gases de refinería como resultado de la conversión de compuestos de azufre en procesos tales como hidrotratamiento, craqueo y coquización.

Anteriormente, era una práctica común, simplemente quemar este sulfuro de hidrógeno junto con otros gases ligeros como combustible de refinería, dado que la eliminación de los gases y la conversión a azufre elemental no era económica. Recientes regulaciones de contaminación del aire, requieren que la mayor parte del ácido sulfhídrico se elimine del gas de las refinerías y se convierta en azufre elemental.

Además del sulfuro de hidrógeno muchos crudos contienen dióxido de carbono disuelto, a estos componentes se denomina generalmente gases ácidos. Se extraen simultáneamente desde el gas combustible por un número de procesos diferentes <sup>[5]</sup>, algunos de los cuales son:

- Proceso con solventes químicos: monoetanolamina (MEA), dietanolamina (DEA), metil-dietanolamina (MDEA), diglicolamina (DGA), carbonato de potasio caliente.
- Procesos físicos con solventes: selexol, carbonato de propileno, sulfinol, rectisol.
- Los procesos de adsorbentes secos: tamiz molecular, carbón activado, fierro esponja, óxido de zinc.

En general, el proceso con solventes químicos ha sido más ampliamente utilizado para el tratamiento de gas en la refinería, empleándose generalmente DEA en solución acuosa con concentraciones en el rango de 15 a 30 % peso.

### **1.1.3 Proceso de recuperación de azufre**

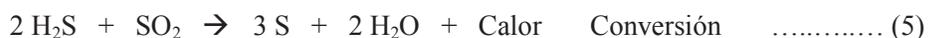
Antiguamente la principal razón para recuperar el azufre de los gases de refinería era un ámbito económico. El sulfuro de hidrógeno se usaba comúnmente con otros gases como un combustible de refinería y las concentraciones de dióxido de azufre en los gases de combustión estaban fuera de los límites permisibles. En estas refinерías con unidades de recuperación de azufre la recuperación típica de azufre estaba en el intervalo de 90 a 93% del contenido en la corriente de sulfuro de hidrógeno.

La implementación de las normas ecológicas ahora exigen la recuperación de alrededor del 99% o más del azufre en los gases de refinería. Esto requiere un proceso de dos etapas, la primera etapa es el proceso Claus modificado, seguido por una segunda etapa, tal como el proceso SCOT <sup>[6-7]</sup>.

### 1.1.3.1 Proceso Claus modificado

Este es el método más práctico para convertir el sulfuro de hidrógeno en azufre elemental en una refinería <sup>[8]</sup>. El proceso Claus modificado más adecuado para el gas ácido que contiene 50% o más de sulfuro de hidrógeno es el proceso de combustión parcial.

En este , la conversión de H<sub>2</sub>S a azufre elemental se basa en una combustión controlada con aire (reacción 1), donde 1/3 del H<sub>2</sub>S es oxidado a dióxido de azufre (SO<sub>2</sub>), a su vez el SO<sub>2</sub> reacciona con el H<sub>2</sub>S restante para formar azufre y vapor de agua (reacción 2) de acuerdo a la reacción de Claus <sup>[9]</sup>:



Sumando las reacciones indicadas arriba, la reacción neta es:



El quemador está localizado en una cámara de reacción y puede estar separado o ser parte de la caldera de calor residual. El propósito de la cámara de reacción es permitir suficiente tiempo para que la reacción de combustión se complete antes que la temperatura del gas disminuya en la caldera de calor residual.

El amoníaco está presente con frecuencia en las corrientes de alimentación de la unidad Claus y debe ser completamente destruido en el horno de reacción, para esto se han diseñado quemadores especiales y zonas de combustión para evitar el taponamiento de los equipos con sales de amonio <sup>[10]</sup>.

La caldera de calor residual elimina la mayor parte del calor de los gases de la reacción exotérmica para la generación de vapor. Por lo general, está localizado de modo que el gas

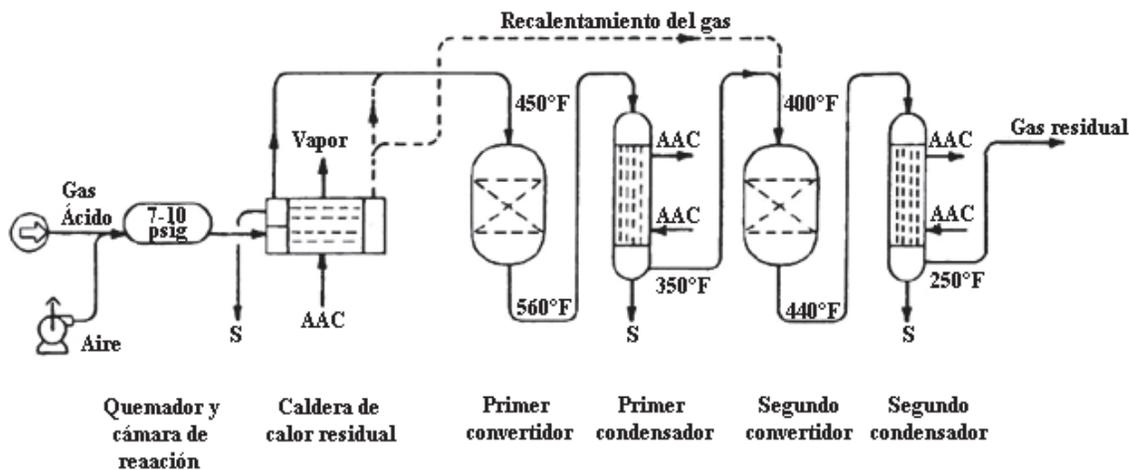
fluye a través de los tubos de varios pasos en cámaras en serie, donde una parte de los gases a temperaturas elevadas puede ser enviada para recalentar la corriente de gas de flujo principal antes de llegar a los convertidores catalíticos. La temperatura del gas de entrada del primer convertidor catalítico se controla aproximadamente de 215 a 245° C para mantener el lecho catalítico por encima del punto de rocío del azufre, con el fin de evitar la saturación del catalizador con el azufre y por lo tanto la desactivación del mismo.

La reacción entre el sulfuro de hidrógeno y dióxido de azufre en el convertidor es también exotérmica. Los gases procedentes del convertidor se enfrían en un condensador para la eliminación de la mayor parte del azufre elemental en estado líquido.

La temperatura de salida del condensador debe mantenerse por encima de 135° C para evitar la solidificación del azufre, con la ayuda de dos a tres transformadores y condensadores en serie.

Como el azufre se solidifica a los 120°C, todas las líneas de azufre tienen un encamisado de vapor, y además hay serpentines de vapor en el depósito de azufre. La corriente gaseosa que sale de la primera etapa del condensador es calentada en forma indirecta con vapor en un recalentador, la corriente gaseosa pasa por el lado de los tubos y luego entra al convertidor, que contiene un catalizador esférico de alúmina ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) para acelerar la reacción de Claus entre el  $\text{H}_2\text{S}$  y el  $\text{SO}_2$  y formar azufre elemental. El calentamiento es necesario para asegurarse que la concentración de vapor de azufre se mantiene por encima del “punto de rocío”, de otra forma el azufre condensado desactivaría el catalizador. En la figura 1.1 se presenta un diagrama del proceso Claus.

La recuperación total del azufre no es más del 95% y está limitada por consideraciones termodinámicas como se describe en la literatura <sup>[11]</sup>.



AAC = Agua de alimentación de la caldera

Figura 1.1 Proceso Claus para obtención de azufre de un solo paso.

Como la reacción Claus modificado es exotérmica, el incremento de temperatura es proporcional a la cantidad de vapor de azufre formado que se forma en el primer convertidor. La reacción no puede avanzar más allá del equilibrio de los reactivos con los productos:



En este punto, es necesario remover una parte de los productos, para que la reacción se desplace hacia la derecha que en este caso, se logra condensando el azufre en el primer condensador, luego el azufre es drenado hacia el depósito de azufre a través del sello líquido de azufre.

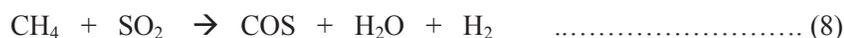
De la misma manera, para la segunda etapa, el gas del condensador es calentado con vapor de alta presión en el recalentador, pasa a través del segundo convertidor y es enfriado/condensado en el último condensador a 135 °C.

Un eyector de vapor saca el aire ambiente del depósito, con un caudal suficiente para mantener una concentración de H<sub>2</sub>S menor al 0.5%, y luego lo envía al incinerador. Hay un

segundo depósito para derivar el azufre que esta fuera de especificación. Una unidad de desgasificación de azufre se instala para remover el azufre del H<sub>2</sub>S residual a niveles muy bajos para que el azufre pueda ser manejado en forma segura.

### 1.1.3.2 Compuestos de carbón-azufre

El sulfuro de carbonilo (COS) y el disulfuro de carbono (CS<sub>2</sub>) han presentado problemas en muchas operaciones de la unidad Claus, debido a que no se pueden convertir completamente a azufre elemental y dióxido de carbono. Estos compuestos pueden ser formados en la etapa de combustión mediante la reacción de metano y dióxido de carbono como se muestra a continuación:



Estos compuestos, si no son convertidos, representan una pérdida de azufre recuperable y un incremento en las emisiones de azufre a la atmósfera. Especialmente, el catalizador de alúmina es más eficaz en la conversión de ambos compuestos, COS y CS<sub>2</sub>, en azufre elemental que el catalizador de bromuro convencional <sup>[12]</sup>.

La conversión de COS y CS<sub>2</sub> en la unidad Claus puede no ser suficiente para satisfacer los límites permisibles de emisión en algunos lugares. Se utilizan catalizadores que contienen titanio en la unidad de gas de residuos, que es el tratamiento del gas de salida Claus, por sus siglas en inglés se le denomina proceso SCOT, para reducir estos componentes a menos de 20 ppmv en la salida <sup>[13]</sup>.

### 1.1.3.3 Proceso SCOT

En el proceso SCOT de Shell, los gases de residuo de la unidad Claus (los cuales son pequeñas cantidades de sulfuro de carbonilo y disulfuro de carbono, además de sulfuro de hidrógeno y dióxido de azufre) se combina con una cantidad relativamente pequeña de hidrógeno o una mezcla de monóxido de carbono mas hidrógeno y se calienta aproximadamente de 250 a 300° C. Este gas caliente fluye a través de un catalizador de lecho fijo donde los diversos compuestos de azufre se convierten en sulfuro de hidrógeno por reacción con hidrógeno.

El efluente del reactor se enfría a temperatura ambiente y el sulfuro de hidrógeno es absorbido selectivamente del gas con una solución acuosa de amina. El sulfuro de hidrógeno se separa de la amina y se recicla a la unidad Claus. El contenido de sulfuro de hidrógeno del gas que sale del absorbedor está en el intervalo de 50 a 400 ppm base mol <sup>[2]</sup>. Este gas se incinera para convertir el sulfuro de hidrógeno a dióxido de azufre antes de la ventilación.

La recuperación puede ser de hasta 99.8% mediante la adición de unidades de procesamiento del gas residual, como el proceso SCOT. Sin embargo, la adición de una unidad SCOT aumenta el costo de las instalaciones de recuperación de azufre.

## 1.2 Reformación de metano con gas ácido

Entre los procesos catalíticos, se encuentra la reacción directa del metano con el ácido sulfhídrico que permite obtener hidrógeno de las corrientes de desecho en la industria petroquímica. De acuerdo a la siguiente reacción los productos involucrados son el gas metano y el ácido sulfúrico, son los principales componentes del gas agrio el cual es un gas natural de baja calidad.



Esta ruta permite recuperar hidrógeno y disulfuro de carbono en un solo paso, ésta reacción ha sido estudiada con el fin de obtener productos químicos muy valiosos. En un reactor sin catalizador, el sulfuro de hidrógeno y el metano producen carbono, azufre y disulfuro de carbono <sup>[14]</sup>.

La reformación catalítica del  $\text{CH}_4$  y  $\text{H}_2\text{S}$  es una evidencia experimental constatada por escasas investigaciones realizadas a lo largo de los años. La línea de investigación consiste en diseñar y probar una tecnología que actualmente no se ha desarrollado a nivel industrial para obtener en forma directa el disulfuro de carbono e hidrógeno, para este proceso se están desarrollando catalizadores, con el fin de acelerar la reacción y favorecer la producción de  $\text{H}_2$  y  $\text{CS}_2$  en un solo paso, lo que permitirá evitar el proceso Claus y la utilización de equipos complejos de proceso.

La tecnología desarrollada es mucho más económica y permite tener rendimientos que van desde 36 a 67 por ciento de disulfuro de carbono y de 33 a 64 por ciento de hidrógeno <sup>[15]</sup>.

El hidrógeno es considerado, dadas sus propiedades físicas y químicas, un importante combustible sintético del futuro. Esto se basa en sus características de ser renovable y abundante pues es posible extraerlo de la descomposición del agua mediante la electrólisis, utilizando una fuente primaria de energía; que lo convierten en un combustible ideal. Efectivamente es un combustible no contaminante, pues el producto de su combustión con el oxígeno es simplemente vapor de agua.

El sulfuro de carbono o disulfuro de carbono ( $\text{CS}_2$ ), es un líquido volátil, incoloro y muy fácilmente inflamable con olor a acre; se mezcla completamente con la mayor parte de los disolventes orgánicos y disuelve el yodo, el azufre elemental y el fósforo blanco; se clasifica como un contaminante peligroso y es emitido por fuentes naturales o industriales.

La mayor parte del sulfuro de carbono se emplea en la fabricación de fibras de celulosa y es ampliamente utilizado para la producción de rayón, caucho, y otros materiales orgánicos.

En química se utiliza a veces como disolvente en la espectroscopia de infrarrojo ya que no presenta bandas de absorción en las zonas de absorción por vibración C-H o C-O.

El  $\text{CS}_2$  es uno de los compuestos que contienen azufre que se produce a través de la reformación de metano con ácido sulfhídrico; es un producto valioso, más deseable que el azufre elemental como materia prima para la producción de ácido sulfúrico ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ). Además, el  $\text{CS}_2$  puede ser hidrogenado para producir combustibles líquidos en el intervalo de las gasolinas <sup>[16]</sup>.

### 1.3 Catalizadores sólidos y sus características

Un catalizador es una sustancia que reduce la barrera de energía potencial que los reactantes requieren para formar productos. Ésta disminución de energía está reflejada en la correspondiente disminución de la energía de activación para la reacción, y en consecuencia, en un aumento de la velocidad de reacción.

Aunque un catalizador puede aumentar la velocidad de una reacción, nunca modifica el equilibrio o punto final de una reacción, que está regido solamente por la termodinámica. Es decir, con o sin catalizador, la constante de equilibrio para la reacción es siempre la misma, si es que la temperatura y la presión permanecen constantes <sup>[17]</sup>.

Una de las propiedades más importantes de un catalizador es su actividad, es decir la propiedad de aumentar la velocidad de reacción con respecto a la manifestada sin catalizador en las mismas condiciones de temperatura, presión, concentración, etc. En el caso de sistemas donde se produzcan varias reacciones en forma simultánea, dando lugar a una serie de productos, unos deseables y otros no, ya no es importante solamente la actividad del catalizador, sino que además se debe considerar su selectividad.

Se entiende por selectividad, la propiedad del catalizador que permite modificar solamente la velocidad de ciertas reacciones, muchas veces la de una reacción determinada, no

afectando a las demás. De este modo, en presencia de un catalizador adecuado pueden obtenerse productos que contengan predominantemente las sustancias deseadas a partir de una alimentación determinada.

Los catalizadores soportados son materiales sólidos que están conformados principalmente por un soporte, que corresponde a un material poroso de gran superficie y por una especie activa, generalmente un metal, la cual se dispersa sobre la superficie del soporte e influye directamente en su desempeño catalítico <sup>[18]</sup>. Las reacciones catalizadas por éstos sólidos generalmente implican rupturas o uniones de alta energía y juegan un papel importante en muchos procesos industriales.

La estabilidad de un catalizador, es decir la capacidad de mantener sus propiedades, especialmente su actividad y selectividad, durante un tiempo de uso suficiente para aplicarlos industrialmente, es de gran importancia. La pérdida de la actividad catalítica ocurre cuando los catalizadores están sometidos a condiciones severas de operación o simplemente por el uso y el paso del tiempo. La desactivación catalítica se clasifica en mecánica, química y térmica <sup>[19]</sup>.

- a) La desactivación mecánica, implica fracturas físicas o el agotamiento del monolito, que contiene al soporte y al metal activo, además de que es irreversible. Bloqueo de la entrada de los poros por algún sólido depositado (generalmente coque). Destrucción de la estructura del soporte, provocando el bloqueo de los poros.
- b) La desactivación química, es resultado del envenenamiento de los sitios activos del catalizador por impurezas, siendo generalmente reversible. Migración de los sitios activos sobre la superficie para formar especies de mayor tamaño (sinterización).
- c) La desactivación térmica ocurre cuando el intervalo de variación de la temperatura de operación (100 °C a 850 °C, o mayores) afecta tanto al soporte como al metal activo, produciendo interacciones entre ellos, cambios

cristalográficos, aleaciones, reducción de sitios activos y también defectos mecánicos del material, siendo todos estos procesos irreversibles <sup>[20-21]</sup>.

Desde el punto de vista industrial y ambiental, existe gran interés en reducir o evitar la desactivación de los catalizadores, lo que lleva a buscar cambios en su composición y método de preparación que les provean propiedades mejoradas para continuar con su óptimo funcionamiento.

La mayoría de los procesos en catálisis utilizan catalizadores sólidos ácidos o básicos los cuales tiene numerosas aplicaciones en muchas de las áreas de la industria química, especialmente en la industria petroquímica. Estos sólidos, de composición altamente compleja, pueden ser sin embargo descritos en forma de tres componentes elementales: la fase activa, el soporte y el promotor.

Un parámetro importante en la determinación de la estructura de la fase activa y, por consiguiente, en la actividad y selectividad del catalizador es el soporte. Asimismo, el soporte debe presentar una textura porosa adecuada, una resistencia mecánica y térmica en las condiciones de reacción y regeneración, y debe facilitar los intercambios térmicos.

Las propiedades ácido-base de la superficie de los soportes son importantes para la actividad de los catalizadores. Los soportes ácidos promueven la formación de coque en la superficie de los catalizadores, y esto disminuye la actividad catalítica.

Las propiedades catalíticas de los catalizadores básicos heterogéneos están relacionadas fundamentalmente con la cantidad y fuerza de los centros básicos superficiales, los cuales están representados por los átomos de oxígeno dispersos en la molécula. La fuerza de estos centros básicos ha sido descrita por Martin y col. en función de su movilidad sobre la superficie de distintos óxidos metálicos. De acuerdo a sus resultados la movilidad del oxígeno y por consiguiente la basicidad de los materiales se favorece cuando la interacción

M-O es débil, donde M puede ser Al, Ce, Mg, Si y Zr, siendo los óxidos de Zr, Mg y Ce los más básicos <sup>[22]</sup>.

Por lo anterior, el soporte debe poseer propiedades físicas y químicas que permitan estabilizar los óxidos de Mo y W en fases dispersas o microcristalinas, sin la formación de fases inertes, favoreciendo la formación de la fase sulfuro (fase activa) dispersa <sup>[23]</sup>.

Generalmente la formulación de los catalizadores utilizados en presencia de ácido sulfhídrico contiene sulfuros de metales de transición combinados entre sí, especialmente los sulfuros de molibdeno y sulfuro de tungsteno, níquel (Ni), cobalto (Co), cromo (Cr), fierro (Fe), etc., soportados sobre un sólido poroso, generalmente alúmina,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . También se han sido utilizados otros soportes como: sílice, sílice-alumina, materiales arcillosos, óxidos metálicos y zeolitas <sup>[24]</sup>.

En el desarrollo de nuevas fases de sulfuro se han encontrado propiedades interesantes en algunos metales de los grupos VI y VIII B como son: Ru, Rh, Pd, Cr, Mn, Re, Ir y Pt respectivamente <sup>[25]</sup>. Las propiedades más interesantes se presentan en las fases bimetalicas como Ru-Mo, Ru-Pd, Co-Ni, etc., generalmente soportados sobre alúmina, óxido de titanio, circonio, óxidos mixtos de  $\text{Al}_2\text{O}_3$ - $\text{TiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ - $\text{ZrO}_2$  ó  $\text{TiO}_2$ - $\text{ZrO}_2$ , arcillas modificadas y carbón activado <sup>[26-27]</sup>.

#### **1.4 Alúmina como catalizador**

Las alúminas, son materiales usados principalmente como soportes catalíticos, este material sólido es el más estudiado en el área de catálisis debido a sus excelentes propiedades químicas superficiales (por ejemplo la remoción de ácido sulfúrico de las corrientes de gas), su razonable estabilidad térmica, amplio intervalo de áreas específicas, porosidad desarrollada y bajo costo de producción.

Estructuralmente, la alúmina es estable y puede prepararse con una amplia variedad de tamaños de poro que abarcan desde los microporos hasta los mesoporosos, los cuales son el resultado del proceso de preparación.

Dependiendo de la temperatura de calcinación, la alúmina tiene la particularidad de existir en distintas estructuras metaestables, llamadas alúminas de transición ( $\chi$ ,  $\kappa$ ,  $\gamma$ ,  $\delta$ ,  $\eta$ ,  $\theta$ ) y en una fase estable llamada  $\alpha$ -alúmina. Este polimorfismo puede ser clasificado en términos de la estructura de la red cristalina formada por los iones de oxígeno y a la ubicación de los iones de aluminio en esta red cristalina, tanto en sitios intersticiales tetraédricos como octaédricos. La fase  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  es de gran interés como catalizador y como soporte porque posee una alta área superficial específica (del orden de 200-250  $\text{g}/\text{m}^2$ ), un tamaño de partícula pequeño y actividad catalítica en su superficie. La estabilidad de la  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  se ve fuertemente afectada por el vapor de agua, ya que acelera su transformación a  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ , lo que genera una pérdida de área superficial y con ello la sinterización del catalizador<sup>[28]</sup>.

Las alúminas comerciales presentan áreas superficiales en el intervalo de 100 a 600  $\text{m}^2/\text{g}$ , aunque también se pueden preparar materiales con áreas específicas más pequeñas del tipo no porosas.<sup>[29]</sup>

#### 1.4.1. Tipos de Alúmina

La alúmina que es uno de los más importantes y ampliamente utilizado materiales abrasivo. Hace algunos años el procesamiento habitual en la industria era el corindón artificialmente producido, o  $\alpha$ -alúmina, fabricado mediante un proceso técnico en el cual la bauxita era convertida al óxido.

En el convencional proceso de calcinación para producir  $\alpha$ -alúmina, un óxido de aluminio o un hidratado óxido de aluminio, los cuales son los mayores constituyentes del material en

bruto, es calentado para desechar el agua químicamente combinada. La resultante llamada alúmina de transición debería cambiar a  $\alpha$ -alúmina durante el posterior calentamiento.

Los tipos de alúmina más importantes que se utilizan como soportes son  $\gamma$ -alúmina y  $\eta$ -alúmina, las cuales tiene área específica elevada y son relativamente estables en el rango de temperaturas de interés para la mayoría de las reacciones catalíticas.

Las propiedades texturales de las alúminas dependen de diversos factores (área específica, tamaño de la partícula, distribución de tamaño de poros y volumen de poros), por lo que el primer factor tiene que ver con la temperatura a la cual se forma cada fase, de esta manera el área específica y la porosidad tienden a disminuir a medida que aumenta la temperatura de formación. Como regla general el área específica aumenta a medida que se incrementa la porosidad en el material. [29]

#### 1.4.2 Principales precursores de la síntesis de la alúmina

1. Aluminatos: Los hidróxidos y oxi-hidróxidos de aluminio, tienen actualmente gran importancia industrial como precursores para la síntesis de alúminas alfa para cerámicas estructurales. La hidrólisis y condensación de  $Al^{+3}$ , que es único estado de oxidación del aluminio, tanto en compuestos sólidos como en solución puede llevarse a cabo en medio acuoso y en sistemas orgánicos, a partir de alcóxidos.
2. Hidróxidos de aluminio: Los hidróxidos de aluminio son los precursores de las alúminas y han sido muy estudiados, una razón importante es que las propiedades de las alúminas anhidras dependen fuertemente de la estructura y la textura de los hidróxidos precursores; además, la forma de los cristales de los hidróxidos se mantienen en los óxidos de transición y la alfa alúmina.

## 1.5 Óxido de zirconio ( $ZrO_2$ )

El óxido de zirconio conocido comercialmente como zirconia es uno de los materiales más utilizados hoy en día a nivel industrial y científico debido a sus propiedades refractarias buenas propiedades mecánicas, conductividad iónica, resistencia a los álcalis y al calor, resistencia a la corrosión y oxidación. Estas propiedades cambian en forma independiente una de la otra con la temperatura de pretratamiento y el método de preparación. Este material es conocido por ser un catalizador muy activo en el rompimiento de enlaces C-H de grupos metilos y es ampliamente utilizado como soporte de catalizadores.

Dependiendo de factores como el método de preparación, pH, temperatura y mecanismo cinético, la zirconia puede presentar tres fases o estructuras cristalinas típicas: la fase monoclinica, la fase tetragonal y la fase cúbica, las cuales dependen en gran parte de la temperatura de calcinación del material. La fase monoclinica es la forma a temperatura ambiente y es estable hasta aproximadamente  $1170^{\circ}C$ . A esa temperatura se transforma en la fase tetragonal en la cual será estable hasta  $2370^{\circ}C$ , para transformarse a la fase cúbica y hasta el punto de fundición de zirconia a  $2880^{\circ}C$ .

Se han desarrollado numerosos métodos para estabilizar la fase tetragonal con alta área superficial a bajas temperaturas. Esto incluye la adición de dopantes ( $Y_2O_3$ ,  $CaO$ ,  $MgO$ ,  $Al_2O_3$ ,  $CeO_2$ ) o el uso de métodos químicos para obtener nanocristales. La formación de la fase tetragonal metaestable se ha atribuido a numerosos factores como tamaño de cristal, defectos superficiales o de la celda cristalina, especies adsorbidas en la superficie y tensiones entre los límites de los dominios cristalinos <sup>[30]</sup>.

Los óxidos de zirconio han atraído la atención de un gran número de investigadores como soportes interesantes en sistemas catalíticos heterogéneos, ya que el  $ZrO_2$  es un material atractivo para los procesos que requieren de un medio ácido, debido a que este presenta una gran densidad de sitios ácidos fuertes. Sin embargo, una de las desventajas es su baja área específica, la cual puede ser modificada por la presencia de otro óxido. <sup>[18]</sup>

## 1.6 Metales de transición

Se ha podido demostrar que el entendimiento de las propiedades fisicoquímicas de cualquier material es resultado de su microestructura, es decir de la manera ordenada o desordenada en la que se acomodan los átomos que lo constituyen. Así mismo, se ha fundamentado, que las propiedades que se observan y se aprovechan son el resultado del efecto conjunto de los átomos y no de las propiedades aisladas de los mismos. Por lo tanto, la ciencia de materiales trata de controlar esos parámetros de la manera más precisa y reproduciblemente posible, lo cual se ha logrado exitosamente en muchos materiales.

El hierro, el cobre, la plata y el oro forman parte de los elementos conocidos por el hombre primitivo. En la actualidad se clasifican entre los llamados elementos de transición, un extenso grupo de metales que tienen propiedades químicas y físicas emparentadas entre sí, y que incluye el níquel, cromo, titanio y platino, además de los ya nombrados.

La necesidad de hallar materiales con cualidades especiales para las aplicaciones nucleares y espaciales, ha dirigido la atención sobre las propiedades de estos elementos, y para muchos de ellos ya se conocen usos de gran importancia técnica <sup>[31]</sup>.

En general, los elementos de transición son más densos y tienen puntos de fusión superiores a los elementos metálicos restantes. Forman muchas aleaciones y compuestos binarios y ternarios, como óxidos, nitruros y carburos, alguno de los cuales funden a temperaturas muy elevadas y son muy resistentes a la corrosión. Estos elementos se encuentran en estados de oxidación inferior, se emplean en síntesis orgánicas y tienen muy buenas propiedades catalíticas.

Los óxidos mixtos de metales de transición forman una serie de compuestos con un rango muy amplio de propiedades electrónicas, lo cual los convierte en materiales útiles en diversas aplicaciones. Ellos han proporcionado sólidos que ameritan estudios experimentales y teóricos de fenómenos importantes tecnológicamente. La variedad y complejidad de los óxidos recientemente descubiertos y la evaluación de los factores que

influyen y controlan las propiedades estructurales y físicas han motivado el estudio de óxidos de metales de transición <sup>[32]</sup>.

Los materiales basados en metales de transición tienen una múltiple combinación para ser utilizados como catalizadores y empleados en una infinidad de reacciones. Por ejemplo, los metales que catalizan las reacciones de hidrogenación usualmente quimisorben el hidrógeno no muy fuerte y lo disocian homolíticamente, son esencialmente metales del grupo VIII como el Fe, Co, Ni, Pt, Pd, Rh, etc. y el cobre en el grupo IV <sup>[33-34]</sup>.

### **1.7 Método de coprecipitación homogénea**

Los materiales catalíticos existen en varias formas y su preparación involucra diferentes procedimientos con una multitud de posibles esquemas de preparación, muchas veces más grande que el número de catalizadores conocidos. Además, la preparación de cualquier catalizador implica una secuencia de varios procesos complejos, muchos de ellos no completamente entendidos. Como resultado, los cambios sutiles en los detalles de preparación pueden resultar en la alteración de las propiedades del catalizador final.

Las propiedades de un buen catalizador pueden ser divididas, por lo menos en dos categorías <sup>[35]</sup>:

- 1) Propiedades que determinan directamente la actividad catalítica y la selectividad, en este punto los factores tales como las cantidades y composición química, la microestructura de la superficie, y la composición de fases presente en los compuestos son importantes.
- 2) Propiedades que garanticen su aplicación eficaz en el proceso catalítico, la estabilidad térmica y mecánica, la porosidad, la forma y dimensión de las partículas de catalizador.

El método de precipitación es el procedimiento más conocido y más ampliamente utilizado para la síntesis de óxidos monometálicos y multimetálicos. Los resultados de precipitación son una nueva fase sólida (precipitado) de una solución líquida homogénea. Una variedad de procedimientos, tales como la adición de bases o ácidos, la adición de agentes formadores de complejos, y los cambios de temperatura y disolventes, podrían ser utilizados para formar un precipitado. El término de coprecipitación es para la preparación de varios componentes precipitados, que a menudo son los precursores de catalizadores oxídicos binarios o mixtos.

Dependiendo de la aplicación particular, la fase sólida recién formada puede ser sometida a diversos tratamientos, tales como el envejecimiento y la transformación hidrotérmica, lavado, filtración, secado, molienda, formación de comprimidos, la impregnación y calcinación. Durante todas estas etapas de preparación, se producen transformaciones fisicoquímicas que pueden afectar profundamente la estructura y la composición de la superficie del catalizador, e incluso su composición.

La formación de un precipitado o un coprecipitado en una fase líquida homogénea puede ocurrir como resultado de las transformaciones físicas como la variación de la temperatura o de la evaporación del disolvente, pero más a menudo está determinada por procesos químicos como aumento o disminución del pH con ayuda de la adición de bases o ácidos, el uso de agentes formadores de complejos, o un aumento en la concentración del soluto en solución.

La formación del precipitado en un líquido es el resultado de dos procesos elementales que se producen simultáneamente o secuencialmente:

- 1) La nucleación, es decir, la formación de las partículas más pequeñas elementales de la nueva fase que son estables en las condiciones de precipitación.
- 2) El crecimiento de los cristales o aglomeración de las partículas.

Marcilly <sup>[36]</sup> hizo hincapié en la importancia de la sobresaturación, y otros factores tales como el pH, la temperatura, la naturaleza de los reactivos, la presencia de impurezas, y el método de precipitación ya que estos determinan la morfología, la textura y la estructura de los precipitados. Por ejemplo, bajo condiciones de alta sobresaturación, la velocidad de nucleación de las partículas sólidas es mucho mayor que la tasa de crecimiento de cristales y conduce a la formación de numerosas partículas, pero muy pequeña.

La síntesis de sistemas de multicomponentes, los problemas son más complejos. La coprecipitación rara vez permite obtener homogeneidad macroscópica buena, en un sistema con dos o más compuestos metálicos. La composición del precipitado depende de las diferencias de solubilidad entre los componentes y la química que ocurre durante la precipitación. En general, la coprecipitación es selectiva y el coprecipitado es heterogéneo en composición si se tiene una lenta velocidad de precipitación o un pobre mezclado en el medio de reacción.

Obtener una estructura estable es difícil en la práctica porque la evolución natural del sistema decrece en una saturación por la nucleación de los sólidos y la composición de los reactantes. Los niveles altos de saturación pueden ser obtenidos por un corto tiempo limitando el volumen de la solución. El problema de obtener un precipitado homogéneo con respecto al tamaño y a la estructura reduce los niveles de saturación a través del líquido antes de la nucleación.

Las propiedades físicas y químicas de los precipitados en contacto con su solución madre cambian, debido a los procesos secundarios hasta una suspensión. Este proceso incrementa el tamaño de partícula, porque la solubilidad aumenta cuando el tamaño de partícula es más pequeño.

Dependiendo de la composición del precipitado formado, dos rutas químicas deben distinguirse en los procedimientos de coprecipitación. El caso más sencillo es el de la precipitación secuencial de compuestos químicos separados. Esto ocurre cada vez que hay una gran diferencia en los puntos de solubilidad de los compuestos implicados. La llamada

“coprecipitación” de hidróxidos, carbonatos, oxalatos, hidroxos y formiatos, contienen dos o más metales diferentes y en muy pocas ocasiones generan una mezcla homogénea de óxidos [37-38]. El dopaje o sustitución de iones en estos precipitados es difícil debido a las diferentes reactividades implicadas.

La segunda posibilidad es la formación por coprecipitación de un compuesto químico bien definido que pueda servir como precursor químico del que se obtiene el catalizador final. El compuesto intermedio debe ser fácilmente descompuesto bajo calcinación suave. Esta ruta se obtiene con una excelente mezcla de los componentes del catalizador. La proporción de metal en el compuesto precursor está limitada a la estequiometría de la reacción [39].

### 1.8 Antecedentes

Huang y Raissi realizaron un análisis termodinámico en la cinética de la reacción de metano con ácido sulfhídrico, y determinaron que en el intervalo de temperaturas en la pirólisis del metano de 700 a 1000° C, el ácido sulfhídrico proveniente de la corriente de gas agrio se estabiliza con la presencia de hidrógeno y no reacciona, la conversión máxima de H<sub>2</sub>S a 1000° C fue de 0.40% y los productos obtenidos fueron: carbón, hidrógeno en la mayoría y azufre, sulfuro de carbonilo y disulfuro de carbón en cantidades de ppm [14].

Raymond M., realizó un estudio cinético del efecto del tiempo de residencia de la reacción de ácido sulfhídrico y metano para producir disulfuro de carbono e hidrógeno demostrando que la rapidez de reacción es mucho mayor en presencia de un metal catalítico en comparación con el reactor vacío. Los tiempos típicos para reacción del sistema catalizado fue de 10 segundos a 450° C y cerca de 0.4 segundos a 650° C. La energía de activación para la descomposición también varió de 50 Kcal para la reacción sin catalizador a 8 Kcal con el uso de un material catalítico. [40]

Posteriormente, Chivers y Lau trabajaron, para esta misma reacción de descomposición, con catalizadores de sulfuros de sodio (Na<sub>x</sub>S<sub>x</sub>), sulfuros de potasio (K<sub>x</sub>S<sub>x</sub>) y sulfuros de litio

( $\text{Li}_x\text{S}_x$ ), de los cuales el  $\text{Li}_2\text{S}_x$  presenta buenos resultados entre 500 y 800° C, pero tiene la limitante que la reactividad se ve afectada por impurezas de  $\text{CO}_2$  y  $\text{H}_2\text{O}$ .<sup>[41]</sup>

Megalofonos y Papayannakos estudiaron la reacción de reformación del  $\text{CH}_4$  con  $\text{H}_2\text{S}$  enfocados a la producción de  $\text{H}_2$ , la experimentación fue llevada a cabo en un reactor tubular, primero sin catalizador y más tarde utilizando  $\text{MoS}_2$  como agente másico catalítico bajo condiciones de 973 a 1098° K y 0.1 MPa de presión, obteniendo resultados de mejoría notable para el caso del uso de catalizador.<sup>[42]</sup>

Sandoval, Jaimes y colaboradores desarrollaron experimentación del sistema de reacción de ácido sulfhídrico y metano para producir disulfuro de carbono e hidrógeno con catalizadores Ni/alúmina, Mo-Ni/alúmina y Mo-Co/alúmina activándolos con  $\text{N}_2\text{-H}_2\text{S}$ ,  $\text{CH}_4\text{-H}_2\text{S}$  y  $\text{H}_2\text{-H}_2\text{S}$ . Los resultados muestran que de los catalizadores usados, el de Molibdeno-Niquel presentó los mejores resultados a las condiciones de operación de 660° C, 585 mm de Hg y 14 segundos de tiempo de contacto la máxima conversión fue de 50% y se estabilizó a las 50 horas de operación. Con respecto al procedimiento de activación (sulfhidración) del material catalítico, al efectuarlo con mezcla de carga (metano con ácido sulfhídrico) a la temperatura de reacción, se obtuvo el mejor resultado.<sup>[43]</sup>

Fukuda y colaboradores investigaron la descomposición catalítica del ácido sulfhídrico con catalizadores a base de disulfuro de molibdeno ( $\text{MoS}_2$ ), disulfuro de tungsteno ( $\text{WS}_2$ ), sulfuro de fierro ( $\text{FeS}$ ), sulfuro de níquel ( $\text{NiS}$ ) y sulfuro de cobalto ( $\text{CoS}$ ) y encontraron que los tres últimos forman fácilmente polisulfuros, que los hace muy pobres como catalizadores y los catalizadores de  $\text{MoS}_2$  y  $\text{WS}_2$  demostraron ser los más efectivos. De estos, el mejor es el de molibdeno debido a que no absorbe mucho el ácido sulfhídrico entre 500° y 800° C<sup>[44]</sup>.

Reyes de la Torre, Domínguez Esquivel, y colaboradores realizaron un estudio de ésta misma reacción utilizando carburos y sulfuros de metales de transición soportados en  $\text{Al}_2\text{O}_3$  y  $\text{TiO}_2$ , a condiciones de operación muy subjetivas (100° C y presión atmosférica) para

demostrar la viabilidad de conversión, logrando porcentajes máximos de rendimiento para la formación de  $\text{CS}_2$  del rango de 35-40% con  $\text{NiMoCAI}_2\text{O}_3$  como ente de catálisis <sup>[45]</sup>.

Martínez Salazar y colaboradores realizaron un estudio de la temperatura óptima de operación en la reformación de metano en la microplanta CGA-VI, con los siguientes catalizadores:  $\text{MoCr/ZrO}_2\text{-LaO}$ ,  $\text{MoCr/ZrO}_2\text{-SBA-15}$  y  $\text{MoCr/ZrO}_2\text{-Sm}_2\text{O}_3$ ; determinaron que a 800 °C se obtienen los mejores resultados de actividad catalítica <sup>[46]</sup>.

Benjaram, Yamada, Sreekanth y Kobayashi, sintetizaron y caracterizaron el óxido mixto alúmina-zirconia en un rango de temperaturas entre 600° y 750° C impregnado con los promotores molibdeno y tungsteno por el método de coprecipitación encontrando que la incorporación de la alúmina en la zirconia estabiliza la fase tetragonal. Cuando los promotores son incorporados al soporte incrementan drásticamente la concentración media de los sitios ácidos, en particular el porcentaje de los sitios ácidos fuertes en  $\text{W/Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$  es mucho más alto que en  $\text{Mo/Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$  <sup>[47]</sup>.

Vernikovskaya y colaboradores estudiaron la reacción de deshidrogenación de una mezcla de propano-isobutano en un reactor de lecho fluidizado, sobre  $\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ . La cantidad de cromo utilizado fue de 15% peso y la temperatura de calcinación fue de 750° C. Los resultados muestran un aumento en la conversión de isobutano de 80% a 86% y una excelente selectividad del 100% y el propano tuvo una conversión total <sup>[48]</sup>.

Shuang y colaboradores estudiaron la caracterización y la actividad de nonocompositos de  $\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{ZrO}_2$  en la deshidrogenación de etano a etileno a diferentes temperaturas de reacción (550°, 600° y 650° C), el catalizador fue sintetizado por el método de coprecipitación. Las caracterizaciones indicaron que los sitios ácidos débiles están involucrados en la activación de etano y los sitios ácido-base fuertes promueven las reacciones de reformación y craqueo. La distribución de las especies de cromo, los sitios ácido-base y las propiedades texturales del catalizador determinó la actividad catalítica en la deshidrogenación, a 650 °C se la conversión máxima (78%) con una selectividad de 47% <sup>[49]</sup>.

Gaspar y Dieguez estudiaron al cromo (2-3% peso) soportado en  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{ZrO}_2$ , y  $\text{ZrO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ , en la reacción de deshidrogenación de isobutano y reportaron que la zirconia quedó dispersa en la superficie de la alúmina y que los sitios del cromo están distribuidos en la  $\text{ZrO}_2$  y  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , la selectividad para el isobuteno siempre fue alta, independiente del soporte, un aumento significativo se observa, debido a la estabilización del cromo (después de la calcinación) en la superficie del soporte como  $\text{Cr}^{+6}$  y a la disminución de la acidez <sup>[50]</sup>.

## CAPITULO II

### METODOLOGÍA EXPERIMENTAL

En este capítulo se describe la metodología empleada en la preparación y caracterización de los materiales  $ZrO_2-Al_2O_3$  (soporte), los catalizadores de metales de transición  $MoO_3/ZrO_2-Al_2O_3$ ,  $WO_3/ZrO_2-Al_2O_3$  y  $CrWO_3/ZrO_2-Al_2O_3$ ; así como la evaluación catalítica para la reformación de metano con ácido sulfhídrico.

#### 2.1 Síntesis del soporte $ZrO_2-Al_2O_3$ (Método de coprecipitación)

La síntesis del soporte  $ZrO_2-Al_2O_3$  se realizó de acuerdo al método de coprecipitación homogénea, utilizando una relación molar 1:1. Los reactivos que se emplearon fueron cloruro de zirconio IV ( $ZrCl_4$ ), 99.5% de pureza, marca Aldrich, y cloruro de aluminio ( $AlCl_3$ ) 99.99% de pureza, marca Aldrich.

El óxido mixto se preparó por el método descrito por Benjaram y colaboradores <sup>[47]</sup>. Las sales de zirconio y aluminio se disolvieron por separado con agua desionizada (pH 2) y se mezclaron en un vaso de precipitados con agitación vigorosa, cuando la solución se tornó homogénea se realizó la coprecipitación homogénea, el precipitado se obtiene con el aumento de pH en la solución, se agregó gota a gota una solución amoniacal 4:1 hasta obtener un pH de 9 unidades, una vez obtenido el pH, se observó la formación de un precipitado blanco, el precipitado se dejó reposar sin agitación durante 2 días, tiempo en el cual ocurre la separación de fases por acción de la gravedad.

El precipitado resultante se filtró y lavó con agua desionizada hasta alcanzar un pH neutro para la eliminación del amoniaco. Se secó en una estufa a 120° C por 12 horas para eliminar el remanente de humedad, transcurrido este tiempo el sólido se molió en un mortero para homogeneizarlo.

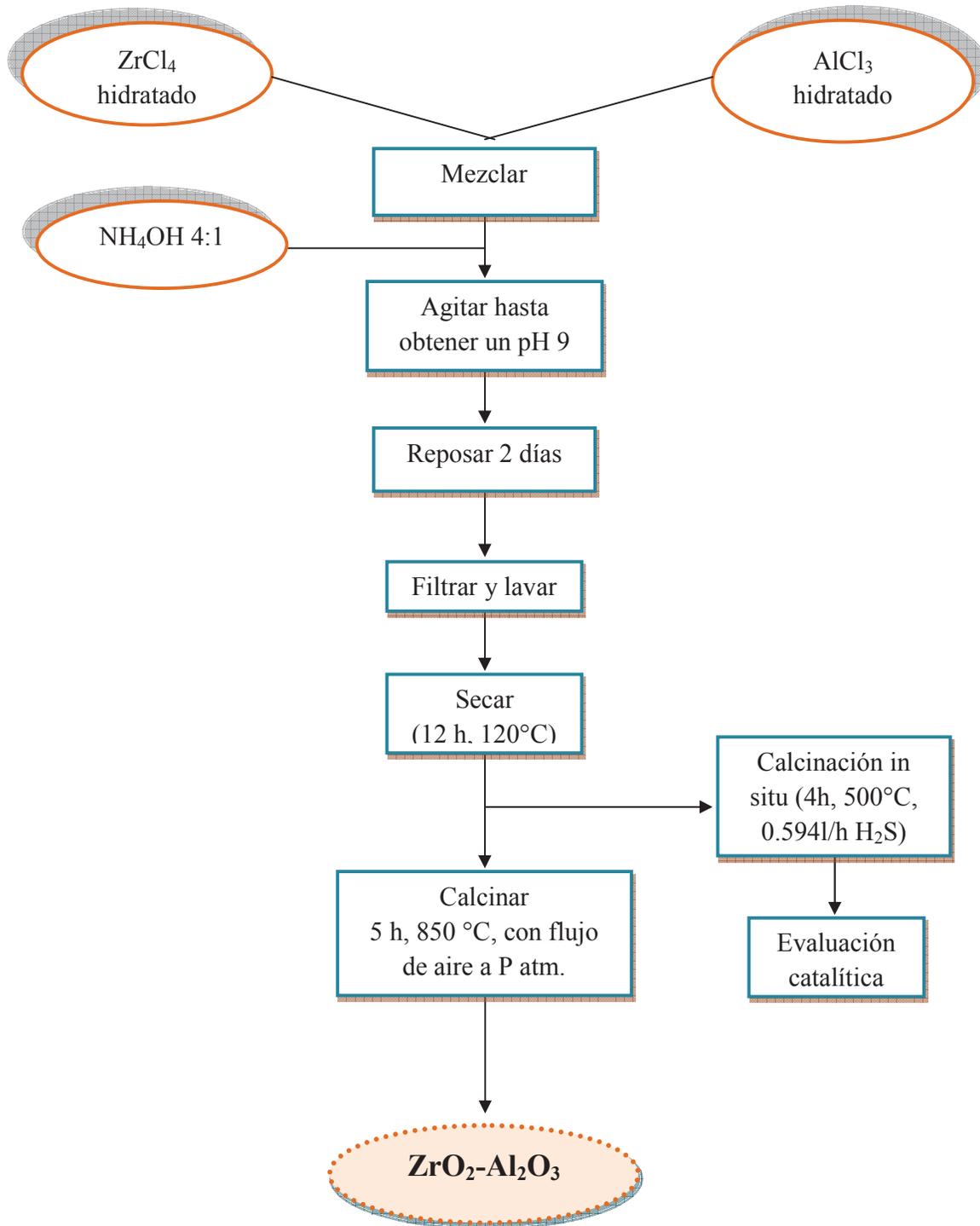
Se calcinó el polvo a 850° C durante 5 horas en atmosfera de aire (flujo de 40 ml/min de aire extraseco, rampa de calentamiento de 3°C/min). Además una parte del material se calcinó in situ para evaluar la actividad catalítica del soporte: se calcinó a 450 °C a razón de 180 °C/h con un flujo de 0.594 l/h del gas H<sub>2</sub>S por 4 horas, al concluir la estabilización anterior se incrementó la temperatura de 450 °C a 800 °C a razón de 180 °C/h, se alimentó el gas CH<sub>4</sub> con un flujo 0.2034 l/h y para el gas H<sub>2</sub>S un flujo de 2.4408 l/h con la relación molar CH<sub>4</sub>:H<sub>2</sub>S de 1:12, a estas condiciones se evaluó la actividad catalítica del material. En la figura 2.1 se presenta un diagrama sintetizado del método de síntesis empleado.

## 2.2 Impregnación de fase activa y promotor

El proceso para la impregnación consiste en poner en contacto el soporte solido poroso con una solución que contenga iones de los metales activos. La impregnación de las fases activas y los promotores se llevó a cabo por el método de impregnación con evaporación a sequedad del solvente, el cual consiste en la evaporación del disolvente en exceso (un compuesto polar preferentemente agua o amoníaco) a temperaturas entre 25 y 90° C, para favorecer una impregnación uniforme, los tiempos para la evaporación del disolvente están comprendidos entre 0.5 y 8 horas, preferible entre 2 y 4 horas. En caso de no disolverse el polvo a temperatura ambiente es necesario incrementar la temperatura para favorecer la completa disolución del soluto.

### 2.2.1 Catalizadores de Mo, W y Cr-W soportados sobre ZrO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

Para evaluar la actividad catalítica del soporte, este se impregnó de acuerdo al método realizado por Benjaram y colaboradores<sup>[47]</sup>, con las fases activas molibdeno y tungsteno y con el promotor cromo, por el método de impregnación con evaporación a sequedad del solvente como se muestra en la figura 2.1.



**Figura 2.1** Diagrama de flujo para la síntesis del  $ZrO_2-Al_2O_3$ . Método de coprecipitación homogénea.

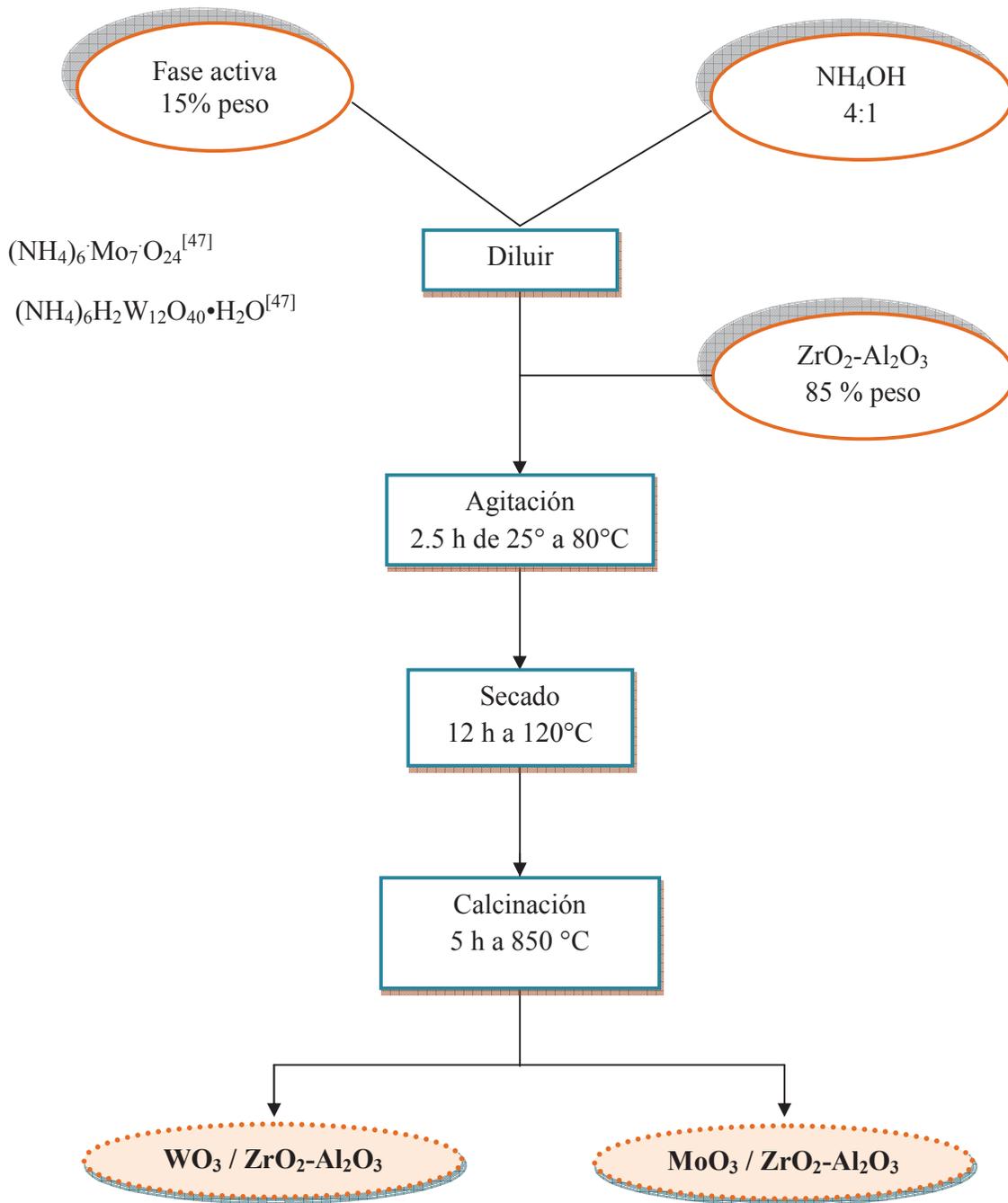
*Fases activas:* como sal precursora de molibdeno se utilizó el heptamolibdato de amonio  $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}$  <sup>[47, 51]</sup>, marca Aldrich; para el tungsteno se utilizó el metatungstato amónico hidratado,  $(\text{NH}_4)_6\text{H}_2\text{W}_{12}\text{O}_{40}\cdot\text{H}_2\text{O}$  <sup>[47, 52]</sup> marca Aldrich.

*Promotor:* como precursor de cromo se empleó el nitrato de cromo nonahidratado,  $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3\cdot 9\text{H}_2\text{O}$  <sup>[50]</sup> al 99%, marca Aldrich.

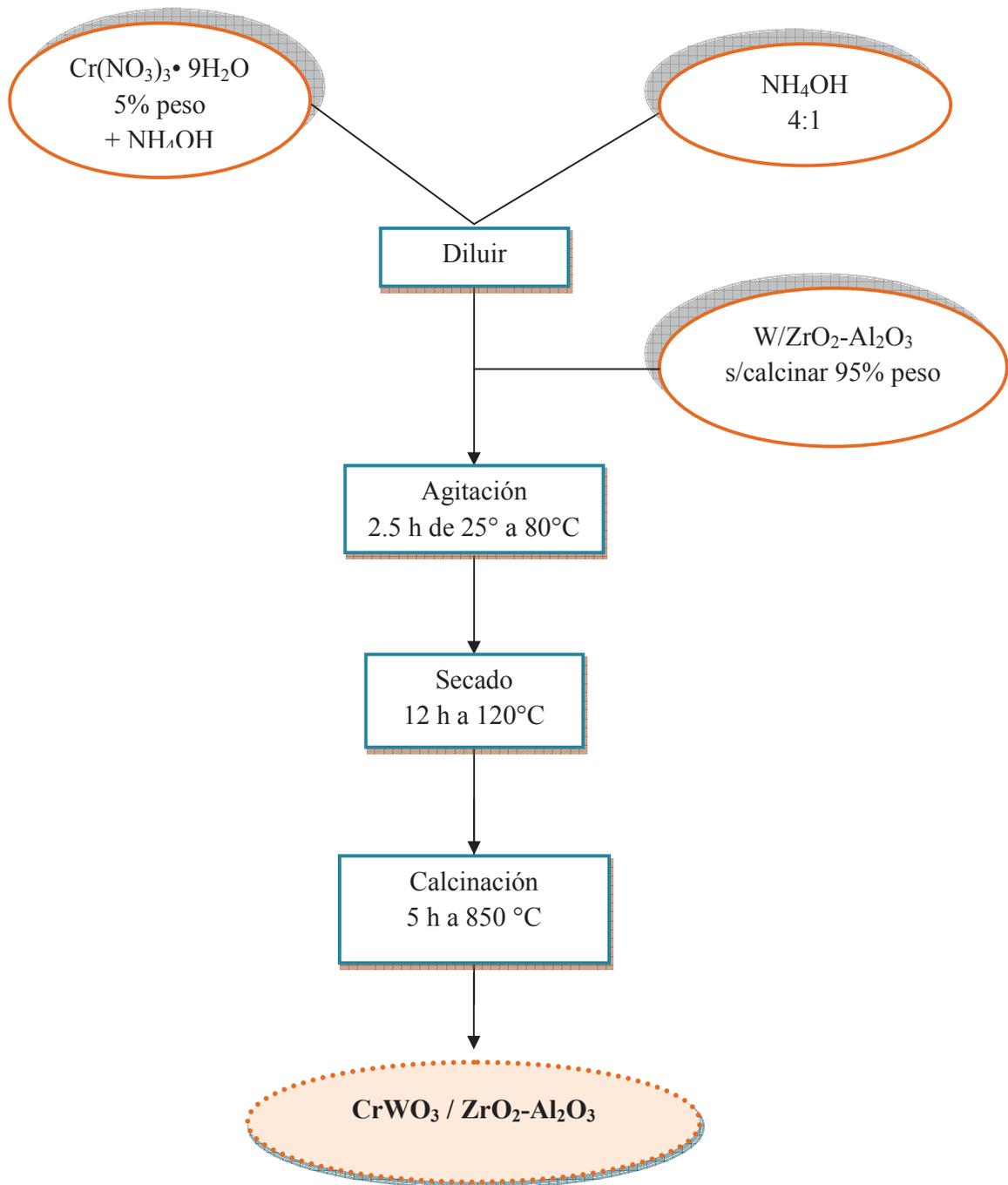
Una vez obtenido el soporte  $\text{ZrO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$  calcinado a 850 °C se impregnaron los metales de transición Mo y W llevándose a cabo de la siguiente forma: primero se pesó la cantidad necesaria para proporcionar 15% en peso, se agregó en exceso a la solución de  $\text{NH}_4\text{OH}$  4:1 y se mantuvo en agitación hasta disolver completamente la fase activa, posteriormente se agregó el soporte  $\text{ZrO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$  (85% peso) lentamente y en pequeñas porciones para la correcta incorporación de la mezcla.

Una vez que se agregó todo el soporte comenzó la agitación a temperatura ambiente durante 30 minutos y después se fue incrementando la temperatura en 20° C con intervalos de 30 minutos hasta llegar a 80 °C a esta temperatura la mayor parte del disolvente se evaporó quedando una pasta, la que se secó a 120° C por 12 horas y se calcinó a 850 °C durante 5 horas. (Ver Figura 2.2)

La impregnación del promotor se realizó únicamente al W y se realizó con el mismo procedimiento que para la fase activa con un 5% en peso. Primero se disolvió la sal de cromo en  $\text{NH}_4\text{OH}$  4:1, posteriormente se agregó el soporte con tungsteno y comenzó la agitación a temperatura ambiente durante 30 minutos y después se fue incrementando la temperatura en 20° C con intervalos de 30 minutos hasta llegar a 80 °C, se secó en estufa a 120° C por 12 horas y se calcinó a 850°C durante 5 horas en atmosfera de aire. La Figura 2.3 muestra un esquema del método de síntesis empleado.



**Figura 2.2** Diagrama de flujo para la síntesis de los catalizadores  $\text{WO}_3/\text{ZrO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$  y  $\text{MoO}_3/\text{ZrO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$



**Figura 2.3** Diagrama de flujo para la obtención del catalizador  $\text{CrWO}_3/\text{ZrO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$

A continuación se menciona la descripción y nomenclatura de los catalizadores sintetizados (Tabla 2.1)

**Tabla 2.1** Descripción y nomenclatura de los catalizadores.

Catalizador	Descripción
Z-A	Zirconia-alumina relación molar 1:1 con calcinación in situ, método de coprecipitación
ZrO <sub>2</sub> -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Zirconia-alumina relación molar 1:1, temperatura de calcinación 850 °C, método de coprecipitación
MoO <sub>3</sub> / ZrO <sub>2</sub> -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	ZrO <sub>2</sub> -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> impregnada con molibdeno al 15 % peso teórico
WO <sub>3</sub> / ZrO <sub>2</sub> -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	ZrO <sub>2</sub> -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> impregnada con tungsteno al 15 % peso teórico
CrWO <sub>3</sub> / ZrO <sub>2</sub> -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	ZrO <sub>2</sub> -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> impregnada con tungsteno al 15 % peso teórico y cromo al 5 % peso teórico

### 2.3 Caracterización de los catalizadores

La caracterización de los materiales juega un papel importante dentro de la investigación de nuevos materiales en el área de catálisis heterogénea ya que tienen como principal finalidad el entender la relación íntima entre la actividad y la selectividad del material con sus propiedades tanto físicas como químicas, además de interpretar aspectos texturales y cristalinos de sus composición química elemental.

Las técnicas de caracterización empleadas son las que se presentan a continuación:

-  Difracción de rayos X (DRX)
-  Espectroscopia Infrarroja
-  Fisorción de Nitrógeno (Método BET)

- ✚ Espectroscopia de Absorción Atómica (EAA)
- ✚ Microscopia electrónica de Barrido (SEM)
- ✚ Espectroscopía de energía dispersiva (EDS)
- ✚ Microscopia electrónica de transmisión (TEM)

### 2.3.1 Difracción de rayos X (DRX)

Esta técnica se utilizó para caracterizar e identificar las fases cristalinas presentes tanto en el soporte como en los catalizadores a base de metales de transición, además evaluar la proporción de estos compuestos y determinar la presencia de las fases activas de interés en las muestras.

Para la realización de esta técnica se empleó el método de polvos, colocando 0.250 g del material en el portamuestras, a partir de una fuente de emisión de Rayos-X de Cu K $\alpha$ 1 (1.5406 Å) a 35 kV y 25 miliamperes se hace incidir un haz de Rayos-X sobre la muestra con un intervalo de 2 segundos y una velocidad de barrido de 0.5° por minuto en la escala de  $\theta$ . La muestras se analizaron de 20 a 80 grados en la escala  $2\theta$ .

El software del equipo cuenta con un banco de datos de las fichas de referencia de la Joint Committee of Powder Diffraction Standards (JCPDS), que es un archivo que contiene alrededor de 16,000 diagramas de rayos x clasificados y ordenados, y así poder verificar la fase obtenida, el arreglo periódico (átomos o poros) de la muestra da como resultado el fenómeno de difracción, siendo distinto y único para cada compuesto químico, los difractogramas obtenidos se compararon con las fichas estándar para la determinación de las fases activas presentes.

Esta prueba se llevó a cabo en el Centro de Investigación en Ciencia Aplicada y Tecnología Avanzada (CICATA) Unidad Altamira, Tamaulipas, para el análisis de las muestras se utilizó un Difractómetro D8 Advance marca Bruker AXS.

### 2.3.2 Espectroscopia infrarroja (FTIR)

Esta técnica mide la absorción de varias longitudes de onda de luz infrarroja del material de interés. Estas bandas de absorción infrarroja identifican componentes y estructuras moleculares específicas.

Mediante la espectroscopia infrarroja se determinaron las vibraciones relacionadas con los enlaces Al-O, Zr-O y Al-O-Zr, además de las vibraciones características de las fases activas. El equipo que se empleó fue el espectrómetro con transformada de Fourier marca Perkin Elmer modelo Spectrum One el cual se encuentra en el área de posgrado del Instituto Tecnológico de Cd. Madero.

Los materiales a analizar fueron previamente sometidos a un tratamiento de secado a 120°C por 3 horas, para el análisis se realizó un pastilla con una mezcla de 2 mg del catalizador y 200 mg de KBr comprimiéndose entre 700 y 1000 kg/cm<sup>2</sup> obteniéndose una pastilla muy delgada. El intervalo de operación fue de 4000 a 450 cm<sup>-1</sup>.

### 2.3.3 Fisisorción de nitrógeno (Método BET)

La información que se obtiene mediante esta técnica se refiere a la medida de la porosidad (área específica, volumen de poro, distribución de diámetros de poro) de un sólido y el estudio de su textura, realizándose mediante la impregnación del sólido con una sustancia líquida ó gaseosa, la cual no reacciona con el sólido. La utilización de un gas para éstas medidas, está basada en el fenómeno de adsorción, específicamente la teoría BET solo se aplica a la adsorción física. El área específica se refiere al área que posee una fase existente en cierto medio o muestra, medida por gramo de muestra, se expresa generalmente en m<sup>2</sup>/g, el área de un material catalítico es determinado mediante la adsorción física de una molécula. El volumen de poro es el volumen interno total del sólido por unidad de masa, parte de este volumen puede estar completamente rodeado por el sólido y sea por tanto inaccesible a una reacción catalítica.

Los análisis fueron realizados en un equipo automatizado Micromeritics, modelo ASAP 2405, con 6 puertos, esta prueba se realizó en el Instituto Mexicano del Petróleo (IMP). Los materiales a analizar fueron previamente sometidos a un tratamiento de secado a 300 °C por 3 h a fin de eliminar la humedad y el aire absorbidos físicamente sobre la superficie de los catalizadores. Se utilizaron 200 mg de material sometiéndose posteriormente a un tratamiento a vacío a 5 mmHg, mediante una inyección de nitrógeno en fase gas para una completa saturación del tubo, antes de evacuar el sistema completamente. El análisis se efectuó tanto para la rama de adsorción como desorción a la temperatura de N<sub>2</sub> líquido.

#### **2.3.4 Espectroscopia de Absorción Atómica (AA)**

La espectroscopia de absorción atómica es una técnica capaz de detectar y determinar la mayoría de los elementos del sistema periódico. La absorción de la luz por los átomos brinda una herramienta analítica poderosa para los análisis cuantitativos y cualitativos.

Esta técnica se basa en el principio que los átomos libres en estado fundamental pueden absorber la luz a una cierta longitud de onda, la absorción es específica, por lo que cada elemento absorbe a longitudes de onda únicas, el elemento de interés es disociado, o separado de sus ligaduras químicas por medio de una flama para que esté en estado de no excitación o no ionizado, “estado libre”, en el cual es capaz de absorber radiaciones o líneas discretas de longitud de onda angosta, llamadas “líneas de resonancia” y su longitud de onda corresponde a la transición de un nivel de energía inferior a otro nivel superior.

Esta técnica se utilizó para determinar la cantidad de molibdeno, tungsteno y cromo presentes en el soporte. El equipo que se empleó para la caracterización fue un Espectrofotómetro de Absorción Atómica de la línea GBC AVANTA modelo 932 A.A. del IMP. Para poder realizar la curva de calibración del Cr y Mo primero fue necesario realizar la curva de calibración del cobre con estándares de 5, 10 y 15 ppm.

### 2.3.5 Microscopía Electrónica de Barrido (SEM)

Esta técnica analiza la estructura de la superficie de materiales (orgánicos, inorgánicos y biológicos) a nivel micro y nanométrico, el microscopio electrónico de barrido tiene la capacidad para producir imágenes de alta resolución de la superficie de una muestra. Debido a la manera en la cual es creada la imagen, las imágenes de SEM tienen apariencia tridimensional que las caracteriza y son útiles para juzgar la estructura superficial de una muestra, permitiendo la determinación directa de su morfología y distribución de tamaño.

El microscopio electrónico de barrido tiene varias ventajas una de ellas es la habilidad de generar una imagen de un área comparativamente grande de la muestra, se pueden ver materiales en bulto, películas delgadas o láminas. Dependiendo del equipo, la resolución se puede encontrar en menos de 1 nm y 20 nm, además se pueden realizar una variedad de pruebas analíticas capaces de medir composición y naturaleza del espécimen.

El análisis se realizó haciendo incidir un haz de electrones sobre la muestra, la cual se depositó en una cinta de carbón con un pegamento especial en el portamuestras giratorio dentro de la cámara de vacío del microscopio. El haz que interactúa con la muestra crea una emisión de señales de electrones primarios y secundarios, así como corrientes internas, emisión de fotones, etc., que son capturados por los detectores del microscopio, que miden la distribución de energías e intensidades de las señales, los electrones secundarios extraídos del material son los que forman la imagen y que llevan información útil de la muestra, usualmente los electrones secundarios son de baja energía  $E < 10 \text{ KeV}$ .

Los materiales se examinaron en la Universidad de Colima, el equipo que se utilizó fue el microscopio electrónico de barrido PHILIPS XL30 ESEM, que cuenta con un sistema de microanálisis elemental por espectroscopia dispersiva de energía (EDS) acoplado.

### **2.3.6 Espectroscopia de Energía Dispersiva (EDS)**

La espectroscopia de energía dispersiva de rayos X (EDS o EDX) es una técnica analítica para el análisis elemental o caracterización química de una muestra. Es una de las variantes de la espectroscopia de fluorescencia de rayos X que se basa en la investigación de una muestra a través de las interacciones entre la radiación electromagnética y la materia, el análisis de rayos X emitidos por la materia en respuesta a ser golpeado con partículas cargadas.

El número y la energía de los rayos X emitidos por un ejemplar pueden ser medidos por un espectrómetro de dispersión de energía. Como la energía de los rayos X son característicos de la diferencia de energía entre las dos conchas, y de la estructura atómica de los elementos de los que fueron emitidos, lo que permite la composición elemental de la muestra a medir. El equipo que se utilizó para el análisis fue el microscopio electrónico de barrido PHILIPS XL30 ESEM en la Universidad de Colima.

### **2.3.7 Microscopia Electrónica de Transmisión (TEM)**

El microscopio electrónico de transmisión (TEM) es un instrumento científico que utiliza electrones en lugar de luz para examinar objetos en resoluciones muy altas, además proporcionan un medio para ir más allá de los límites de la ampliación y la resolución de los microscopios de luz, permitiendo la ampliación de hasta 100,000 X y resoluciones en el rango nanométrico.

Esta técnica fue empleada para analizar la geometría de los poros, así como su periodicidad después de la preparación. Además se evaluaron la estructura y el tamaño de partícula. La preparación de la muestra consistió en tomar 10 mg de la muestra y dispersarla en 2-propanol al 98%, con ultrasonido durante 5 minutos y con ayuda de una pipeta pasteur, se toma una gota de la suspensión y se depositó en una rejilla de cobre malla 400, se secó a temperatura ambiente y se colocó en el porta-muestras del equipo para su análisis. Se

obtuvieron imágenes de alta resolución, campo claro, del material en un microscopio Tecnai G<sup>2</sup> 30 de FEI a 300 KV.

## 2.4 Evaluación Catalítica

La evaluación catalítica de los materiales se llevó a cabo en la microplanta CGA-VI para la conversión de gas ácido, en las instalaciones del Instituto Mexicano del Petróleo (IMP), la reacción que se llevó a cabo fue la reformación de metano con ácido sulfhídrico:



El sistema está constituido principalmente por tres secciones:

1. Sección de alimentación, consta de un control de suministro de gases con controladores máxicos.
2. Sección de sistema de reacción, consta de un reactor vertical equipado con un horno y controladores de temperatura.
3. Sección de identificación de productos de reacción, consta con un cromatógrafo de gases marca Varian modelo 3400 CX equipado con una columna capilar HP plot -Q con fase de polímero divinil-benceno con una longitud de 30 m y 530  $\mu\text{m}$  de diámetro interno.

Los materiales se evaluaron en un reactor tubular de cuarzo de lecho fijo, a una temperatura de 800°C, en presión atmosférica en un sistema de reacción de flujo constante, con una relación molar de los reactivos de 1:12 CH<sub>4</sub>/H<sub>2</sub>S.

La estequiometría de la reacción dicta que por cada mol de CH<sub>4</sub> se requieren 2 moles de H<sub>2</sub>S para producir 4 moles de H<sub>2</sub> más 1 mol de CS<sub>2</sub>, el ácido se alimenta en exceso con el fin de estabilizar al metano para que no pirolíce, así el H<sub>2</sub>S puede reformar al metano para que

reaccione y se obtengan los productos deseados. Además el reactivo en exceso asegura la máxima transformación del metano hacia el disulfuro de carbono y no a carbón elemental.

El reactor está equipado con válvulas de teflón de manera que permite el aislamiento de la muestra al final de la reacción, evitando su oxidación por el contacto directo con el aire, lo cual es importante debido a que estos materiales son altamente pirofóricos.

Primero se secó el reactor junto con el catalizador a 120°C durante 2 horas en atmosfera de nitrógeno utilizando un flujo de 6.837 L/h, en este punto se determinó la relación de alimentación CH<sub>4</sub>:H<sub>2</sub>S de 1:12, la etapa de activación del catalizador se llevó a cabo a 450°C por 4 horas con el fin de asegurar la formación de los materiales sulfurados de MoS<sub>2</sub> y WS<sub>2</sub> con el mismo flujo de gas N<sub>2</sub> y con un flujo de gas H<sub>2</sub>S de 0.594 L/h. Al concluir la estabilización anterior, se cambió el flujo de gas N<sub>2</sub> por el flujo de gas He de 0.1139 L/h, y se mantuvo el flujo de gas H<sub>2</sub>S, y se inició el incremento de la temperatura de 450° C a 800° C a razón de 180° C/h.

Con la relación CH<sub>4</sub>:H<sub>2</sub>S de 1:12 se procedió al cambio del flujo de gas He y se alimentó el gas CH<sub>4</sub> por la parte lateral superior fijando un flujo de 0.2034 L/h, y para el gas H<sub>2</sub>S por la parte superior con un flujo de 2.4408 L/h. La reacción se llevó a cabo a 800° C por 12 horas. Los productos de la reacción se analizaron cada 0.75 horas (periodo pseudo-estable) con el objeto de monitorear los principales componentes del gas de reacción analizándolos por cromatografía de gases.

## CAPÍTULO III

### RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En este capítulo se presentan los resultados de las caracterizaciones empleadas, Difracción de rayos X (XRD), Fisisorción de N<sub>2</sub> (Método BET), Espectroscopía de Absorción Atómica (AA), Microscopia Electrónica de Barrido (SEM), Espectroscopía de Energía Dispersiva (EDS), Microscopia Electrónica de Transmisión (TEM) y la evaluación catalítica de la reformación de metano con ácido sulfhídrico.

Es necesario mencionar que la actividad catalítica se evaluó en dos partes, la primera para determinar la fase activa con mayor actividad catalítica, siendo el material WO<sub>3</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-ZrO<sub>2</sub> el que presentó esta característica, dando la pauta para solo impregnar el promotor (Cr) a dicho material y no al catalizador MoO<sub>3</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-ZrO<sub>2</sub>. Lo anterior se abordará con detalle en el punto 3.8.

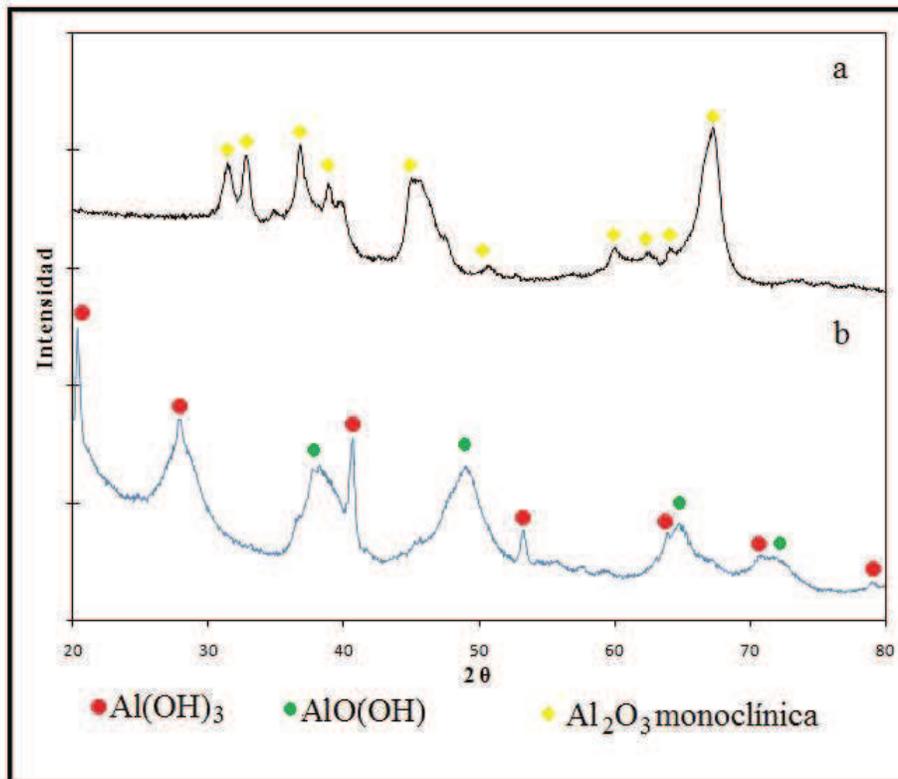
#### 3.1 Difracción de rayos X

Los parámetros que se utilizaron en ésta técnica fueron constantes para todos los materiales, se llevaron a cabo de 20 a 80 ° en la escala 2θ, con un paso de 0.053 en un tiempo de 177 segundos por paso.

En la figura 3.1 a se muestra el difractograma para la alúmina calcinada a 850° C, sintetizada por el método de coprecipitación, el cual corresponde a la Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> monoclinica, las bandas de reflexión para esta fase de la alúmina se encuentran en 31.5, 33, 37, 39, 40, 46, 60, 62, 64, 67.5 ° de acuerdo a la tarjeta ASTM 23-1009.

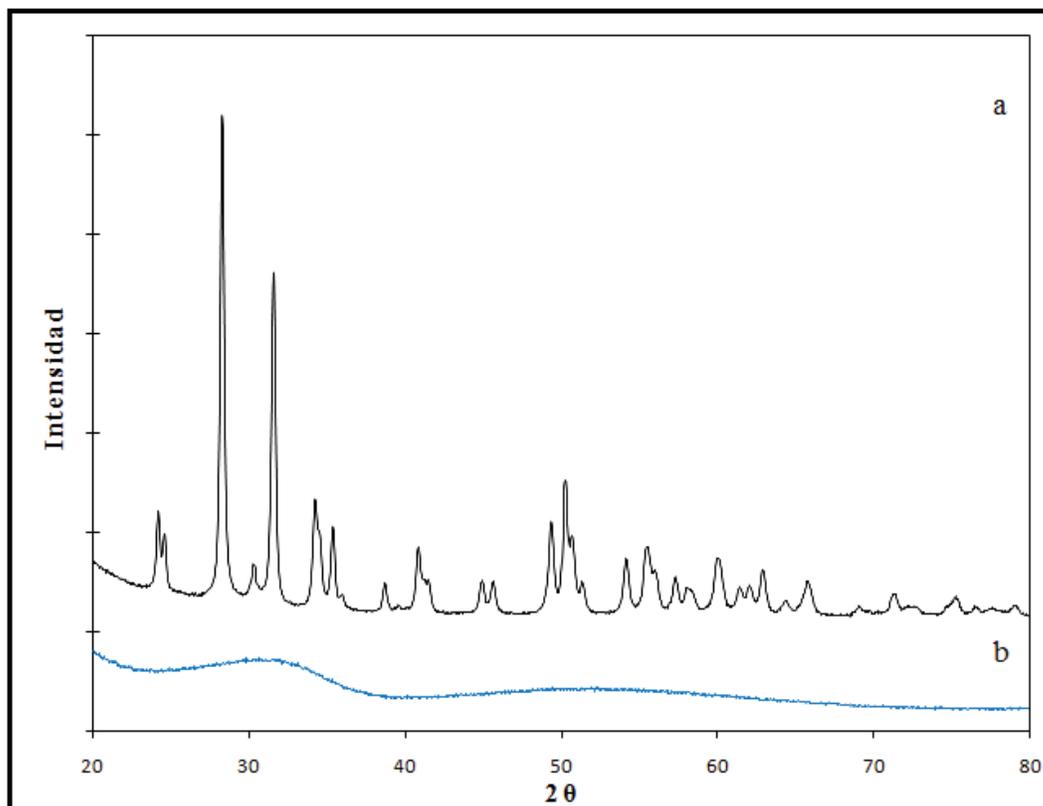
El difractograma de rayos X obtenido para la alúmina sin calcinar (Figura 3.1 b) presenta una baja cristalinidad, debido al ensanchamiento de las bandas de reflexión, el

El difractograma muestra dos tipos de precursores de la alúmina, el primero corresponde a la Bayerita  $\text{Al}(\text{OH})_3$  con sus picos característicos en  $20.3$ ,  $28$ ,  $40.5$ ,  $53$ ,  $64$ ,  $71$  y  $79^\circ$  correspondientes a la tarjeta ASTM 20-0011 y el segundo compuesto es la Bohemita  $\text{AlO}(\text{OH})$ , sus picos característicos son en  $38$ ,  $49$ ,  $65$  y  $72^\circ$  según la tarjeta ASTM 83-2384.



**Figura 3.1** Difracción de Rayos X para  $\text{Al}_2\text{O}_3$  a) material calcinado y b) material sin tratamiento térmico

El difractograma de rayos X obtenido para el óxido de zirconio sin calcinar (Figura 3.2 b) no presenta cristalinidad ya que no existe ningún pico definido, sólo se observan bandas anchas con poca intensidad. El difractograma para el  $\text{ZrO}_2$  calcinado a  $850^\circ\text{C}$  corresponde a la fase monoclinica de acuerdo a la tarjeta ASTM 89-9066, los picos con mayor intensidad se localizan en  $28$ ,  $31.5$ ,  $34$ ,  $49$ ,  $50.3^\circ$  en la escala  $2\theta$  (Figura 3.2 a).

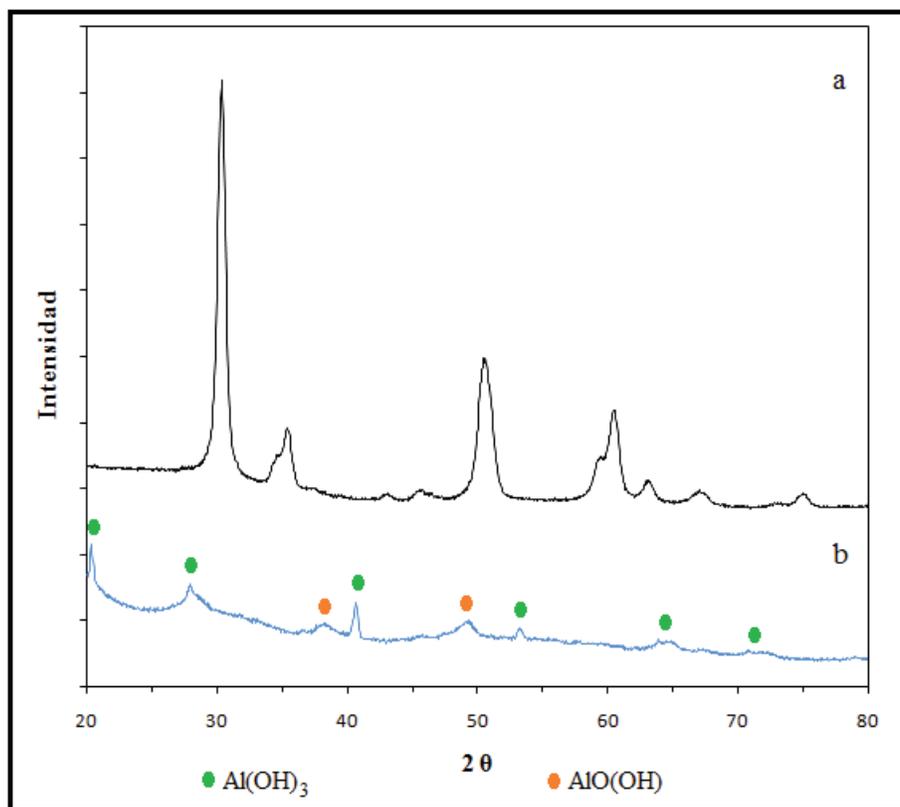


**Figura 3.2** Difracción de Rayos X para  $ZrO_2$  a) material calcinado y b) material sin tratamiento térmico

El soporte presenta una cristalografía diferente a la de los dos compuestos individuales, como se puede observar en la figura 3.3, el soporte sin calcinar presenta la misma difracción que en el caso de la alúmina sin calcinar pero con menor intensidad.

El difractograma del soporte calcinado a  $850^\circ C$  se muestra en la figura 3.3a, sintetizado por el método de coprecipitación, el cual corresponde al óxido mixto  $Al_{0.52}Zr_{0.48}O_{1.74}$ , las bandas de reflexión para esta fase tetragonal del óxido mixto se encuentran en 30, 34.5, 35.5, 46, 50.5, 59, 60.5, 63,  $75^\circ$  de acuerdo a la tarjeta ASTM 53-0294. En la figura 3.3b se observa el soporte sin calcinar, el difractograma presenta dos tipos de precursores de la alúmina, el primero corresponde a la Bayerita  $Al(OH)_3$  con sus picos característicos en 20.3, 28, 40.5, 53, 64, 71 y  $79^\circ$  correspondientes a la tarjeta ASTM 20-0011 y el segundo

compuesto es la Bohemita  $\text{AlO}(\text{OH})$  el cual solo presenta dos de sus picos característicos a  $38$  y  $49^\circ$  de acuerdo a la tarjeta ASTM 83-2384.



**Figura 3.3** Difractograma del soporte  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$   
 a) óxido mixto  $\text{Al}_{0.52}\text{Zr}_{0.48}\text{O}_{1.74}$  y b) soporte sin tratamiento térmico

Los difractogramas de los catalizadores se presentan en la figura 3.4. El inciso a corresponde al soporte  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ , el cual fue la base para la impregnación de la fase activa y el promotor. La cristalinidad del soporte no cambió, se puede observar en todos los catalizadores que los picos no variaron de intensidad ni se desplazaron.

En la figura 3.4b y c se observa el difractograma del soporte con la fase activa Mo y W de los catalizadores  $\text{MoO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$  y  $\text{WO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$  respectivamente, estos materiales fueron calcinados a  $850^\circ\text{C}$  con una concentración de 15% peso de los materiales.

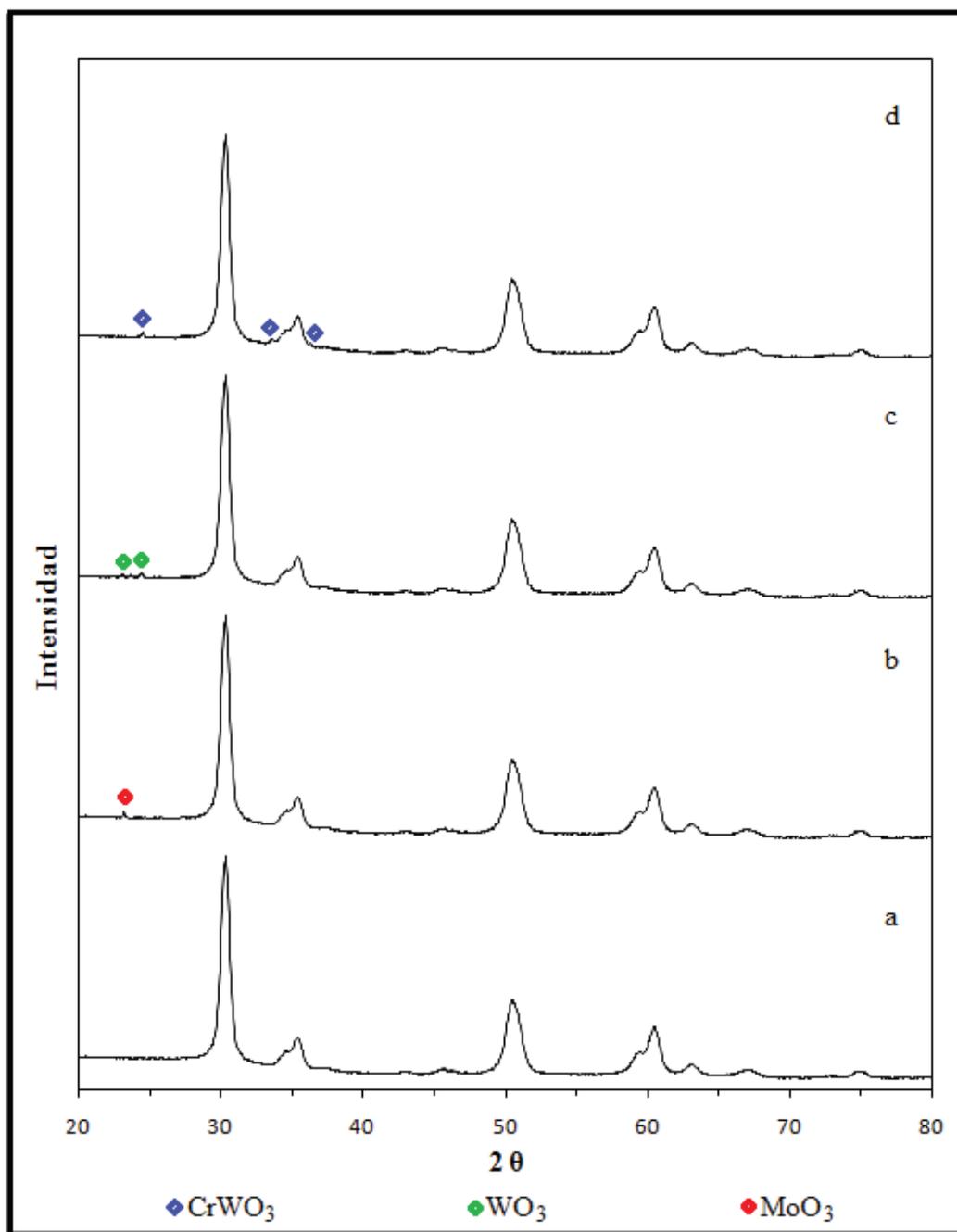


Figura 3.4 Difracción de Rayos X de los catalizadores a)  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ , b)  $\text{MoO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ , c)  $\text{WO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$  y d)  $\text{CrWO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$

El difractograma del catalizador  $\text{MoO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$  se muestra en el inciso b, éste material solo presenta una señal con baja intensidad, la difracción es en  $23^\circ$  para el  $\text{MoO}_3$ , de acuerdo con la tarjeta ASTM 47-1081. Los picos característicos del óxido de tungsteno ( $\text{WO}_3$ ) se localizan en  $23.3$ ,  $23.8$  y  $24.5^\circ$  como se muestran en la figura 3.4c, estos picos fueron identificados con la tarjeta ASTM 83-0947. En la figura 3.4d se muestra la difracción de rayos X del catalizador  $\text{CrWO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ , los picos del compuesto  $\text{CrWO}_3$  se localizan en  $24.5$ ,  $34$  y  $36^\circ$  de acuerdo a la tarjeta ASTM 74-1694. La difracción de los metales presenta baja intensidad debido a que los metales se depositaron dentro de los poros del soporte.

La figura 3.5 muestra el difractograma del catalizador ZA (zirconia-alúmina con relación molar 1:1 con calcinación in situ) después de reacción, se observa el cambio que tuvo el material debido a la acción del ácido sulfhídrico en la calcinación in situ de los compuestos, así como el depósito de azufre elemental.

El azufre ( $\text{S}_8$ ) presenta una fase ortorrómbica, los picos se localizan en  $23$ ,  $26$  y  $28^\circ$  en la escala  $2\theta$ , y todas las señales con menor intensidad de  $34$  a  $57^\circ$  corresponden al  $\text{S}_8$  principalmente a  $37^\circ$ , de acuerdo con la tarjeta ASTM 78-1889. Los picos característicos del sulfuro de aluminio ( $\text{Al}_2\text{S}_3$ ) hexagonal se localizan en  $31.5$ ,  $43$  y  $54^\circ$ , estos picos fueron identificados con la tarjeta ASTM 47-1313.

Los picos del sulfuro de zirconio ( $\text{ZrS}_2$ ) hexagonal, se localizan en  $32$ ,  $50$ ,  $53.4$ ,  $60.5^\circ$  de acuerdo con la tarjeta ASTM 89-4786. También se identificó la presencia de alúmina tetragonal con difracción en  $37$ ,  $46$  y  $67^\circ$ , los picos fueron identificados con la tarjeta ASTM 56-1186.

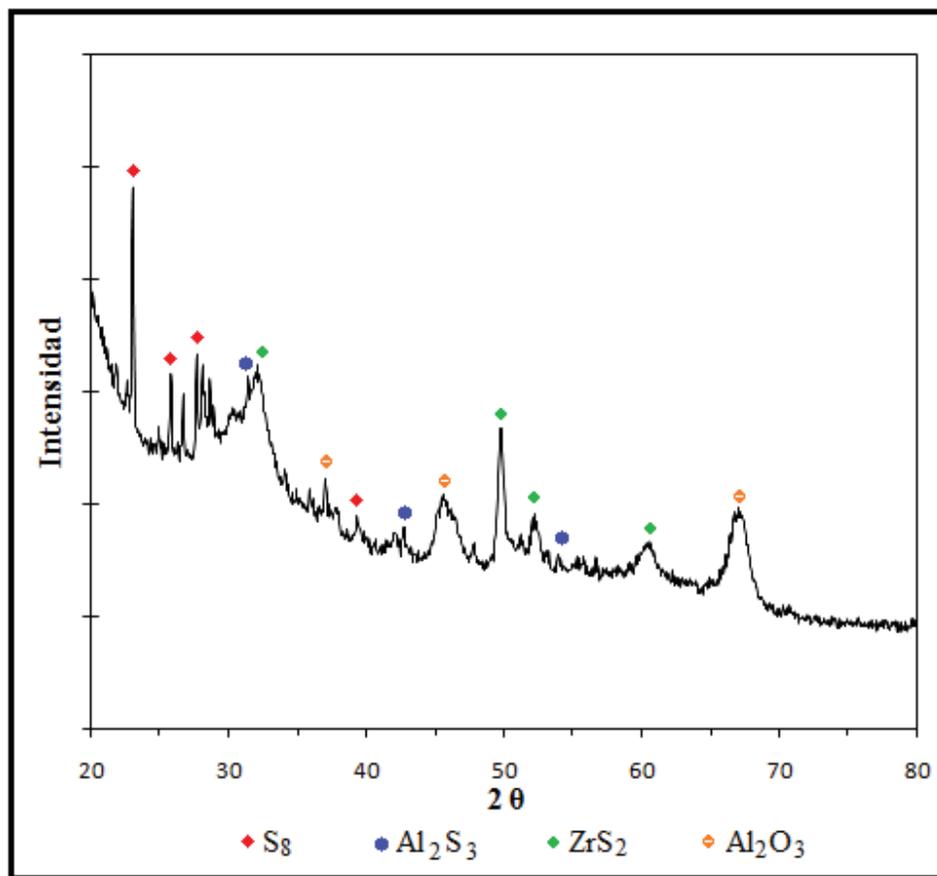


Figura 3.5 Difractograma de ZA después de reacción

### 3.2 Espectroscopia Infrarrojo

Los picos principales que aparecen en el espectro IR del sistema de alúmina y óxido de circonio son los que se mencionan a continuación:

- 1) Vibración por flexión del enlace H-OH
- 2) Vibración por flexión del enlace Al-OH
- 3) Vibración por tensión del enlace Al-O
- 4) Vibración por tensión del enlace Zr-O

En la figura 3.6 se muestran las bandas características del soporte y los catalizadores con una estructura de una sola fase homogénea donde las posiciones de los picos son las mismas en todas las muestras. El espectro de absorción para el soporte se presenta en color azul, el catalizador con la fase activa de Mo se presenta en color rojo y el catalizador con W en verde. Todas las muestras presentan los enlaces funcionales H-OH en la frecuencia de  $3428\text{ cm}^{-1}$  por el agua adsorbida en el material. La vibración que aparece en  $1635\text{ cm}^{-1}$  es debido al efecto por flexión de los grupos Zr-OH [54-55].

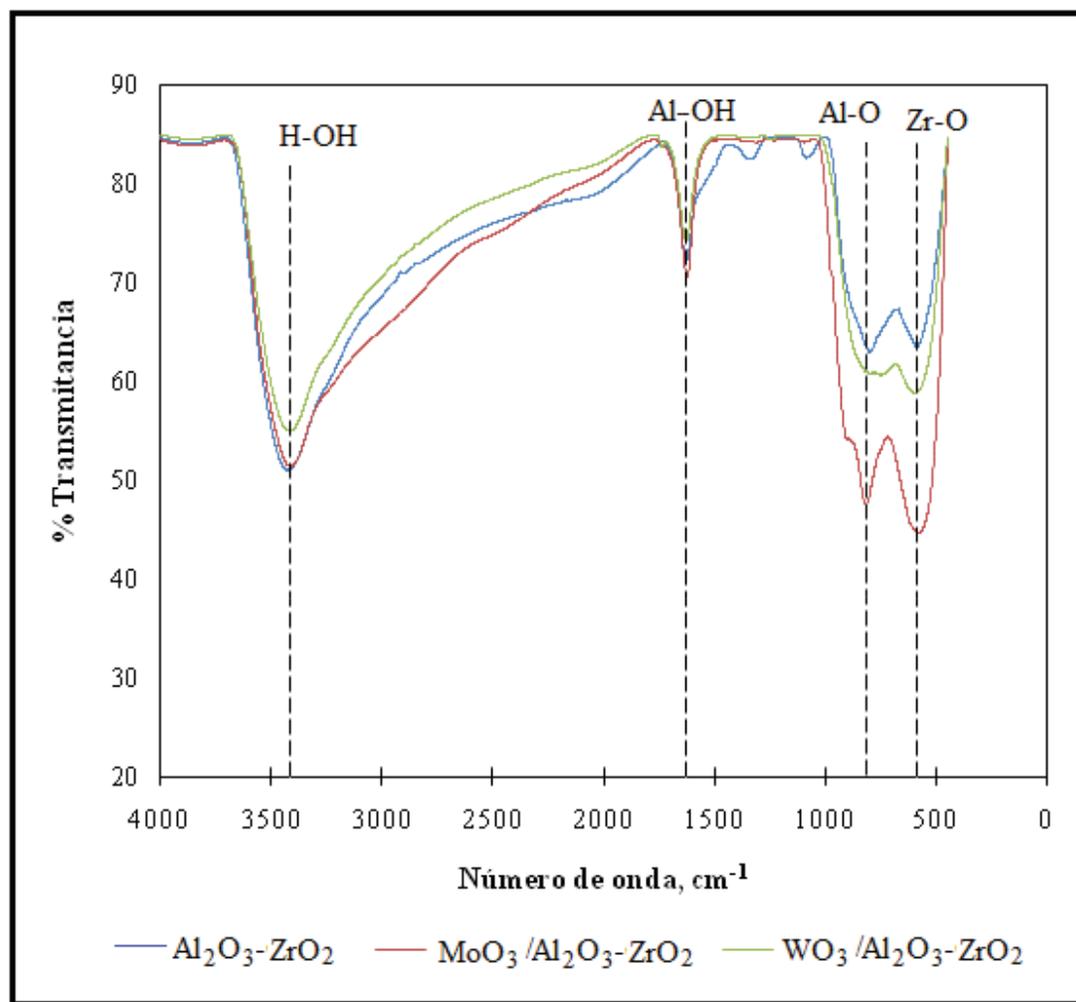


Figura 3.6 Espectro IR de los catalizadores

Las bandas presentes en la región entre  $600\text{ cm}^{-1}$  y  $800\text{ cm}^{-1}$  están relacionadas a las vibraciones de tensión del enlace Al-O, específicamente a  $800\text{ cm}^{-1}$ , para iones  $\text{Al}^{+3}$  con coordinación <sup>[56-57]</sup>. La banda de absorción a  $590\text{ cm}^{-1}$  corresponde a la vibración por tensión de Zr-O <sup>[54]</sup>.

### 3.3 Fisorción de nitrógeno

Los materiales sintetizados por el método de coprecipitación se analizaron con la técnica de fisorción de  $\text{N}_2$ . Con las isotermas de adsorción y desorción de  $\text{N}_2$  se calculó el área específica BET (As), el volumen de poro (Vp) y el diámetro promedio de poro (Dp).

La evaluación catalítica del material no requiere de áreas grandes, debido a que en la reacción tanto los reactivos como los productos involucrados son moléculas pequeñas. Debido al método de síntesis las áreas específicas de los materiales no fueron altas en comparación si se hubieran realizado con el método Sol-Gel.

La tabla 3.1 presenta los resultados obtenidos sobre las propiedades texturales de los catalizadores. Los materiales corresponden a sólidos mesoporosos ( $20 - 500\text{ \AA}$ ), de acuerdo a la clasificación IUPAC, los catalizadores presentaron un Dp entre  $62$  y  $93\text{ \AA}$ . La adición de los metales de transición al soporte genera una disminución del diámetro de poro.

**Tabla 3.1** Propiedades texturales de los catalizadores.

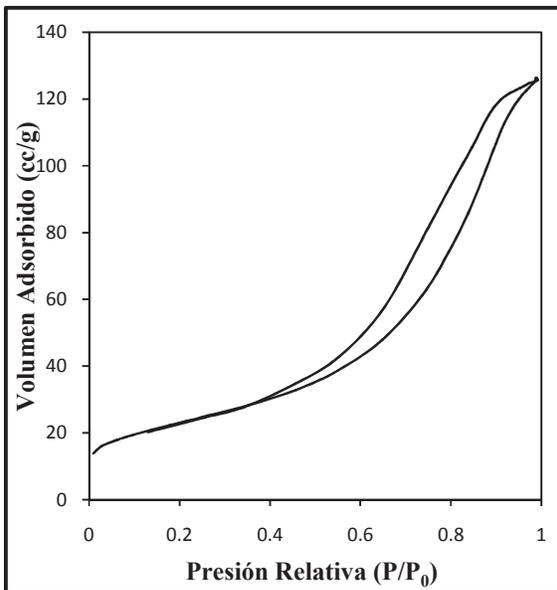
Muestra	As ( $\text{m}^2/\text{g}$ )	Vp ( $\text{cc/g}$ )	Dp ( $\text{\AA}$ )
$\text{ZrO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$	83	0.19	93
$\text{MoO}_3 / \text{ZrO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$	89	0.14	63
$\text{WO}_3 / \text{ZrO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$	93	0.22	62
$\text{CrWO}_3 / \text{ZrO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$	95	0.18	80

### 3.3.1 Isotermas de adsorción-desorción y distribución de tamaño de poro

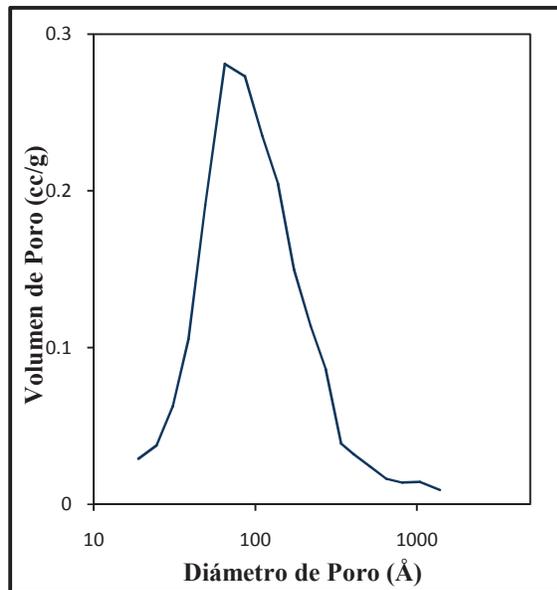
Las isotermas de adsorción-desorción del soporte  $ZrO_2-Al_2O_3$  se presentan en la figura 3.7. Las isotermas son de tipo IV según la clasificación de Brunauer-Emmett y Teller (BET), lo que indica que son sólidos mesoporosos, con un comportamiento característico de histéresis tipo H1, con tamaño y forma uniforme, con un mayor diámetro de poro y volumen de poro en comparación de los demás catalizadores y un área específica de  $83 \text{ m}^2/\text{g}$ . En la figura 3.8 se observa la distribución del diámetro los valores más altos se localizan alrededor de  $90 \text{ \AA}$ .

Después de la incorporación de la fase activa al óxido mixto  $ZrO_2-Al_2O_3$  se formaron los catalizadores  $MoO_3/ZrO_2-Al_2O_3$ ,  $WO_3/ZrO_2-Al_2O_3$ , los cuales poseen buenas características. La figura 3.9 muestra las isotermas de adsorción-desorción del Mo, las cuales corresponden al tipo IV según la clasificación BET lo que indica que corresponden a sólidos mesoporosos con un comportamiento de histéresis del tipo H1, con tamaño y forma uniforme de poro. En la figura 3.10 se observa la distribución del diámetro de poro. El catalizador  $WO_3/ZrO_2-Al_2O_3$ , presenta el mismo comportamiento que el catalizador anterior: isotermas de adsorción-desorción de tipo IV e histéresis del tipo H1, figuras 3.11 y 3.12 respectivamente.

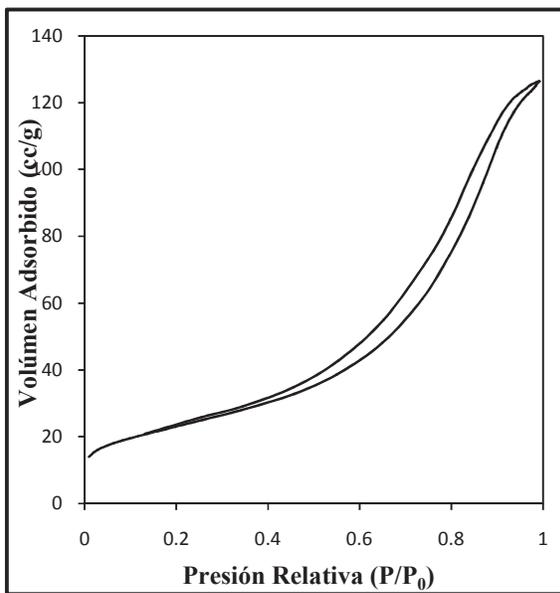
El catalizador  $CrWO_3/ZrO_2-Al_2O_3$  presenta isotermas de adsorción-desorción del tipo IV, lo que indica que corresponden a sólidos mesoporosos con un comportamiento de histéresis del tipo H1, con tamaño y forma uniforme de poro (figura 3.13). En la figura 3.14 se observa la distribución del diámetro de poro.



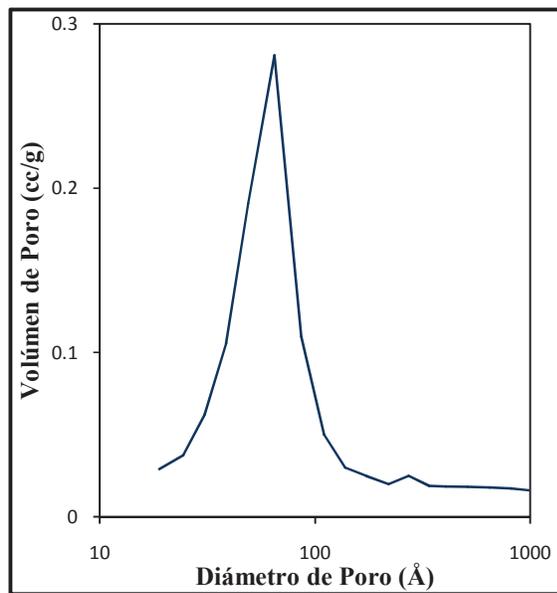
**Figura 3.7** Isotherma adsorción-desorción de  $ZrO_2-Al_2O_3$



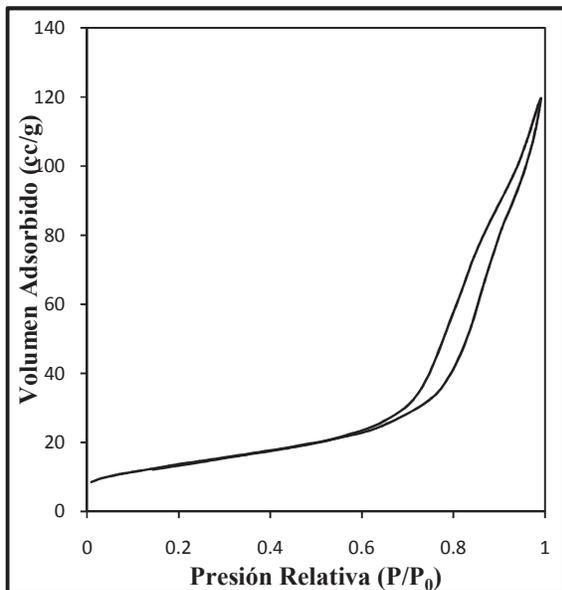
**Figura 3.8** Distribución del diámetro de poro de  $ZrO_2-Al_2O_3$



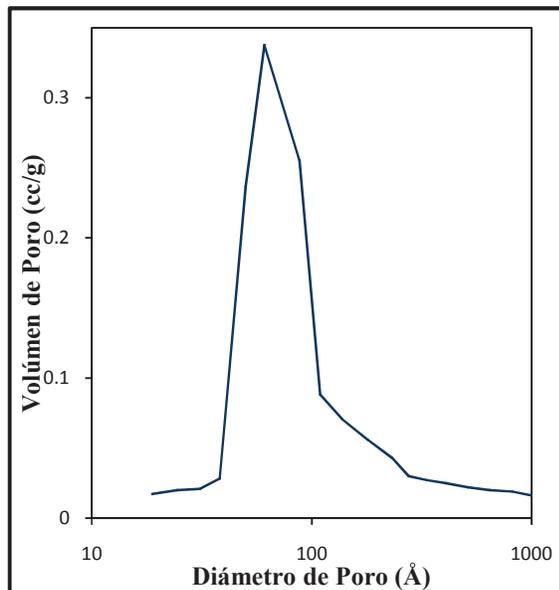
**Figura 3.9** Isotherma adsorción-desorción de  $MoO_3/ZrO_2-Al_2O_3$



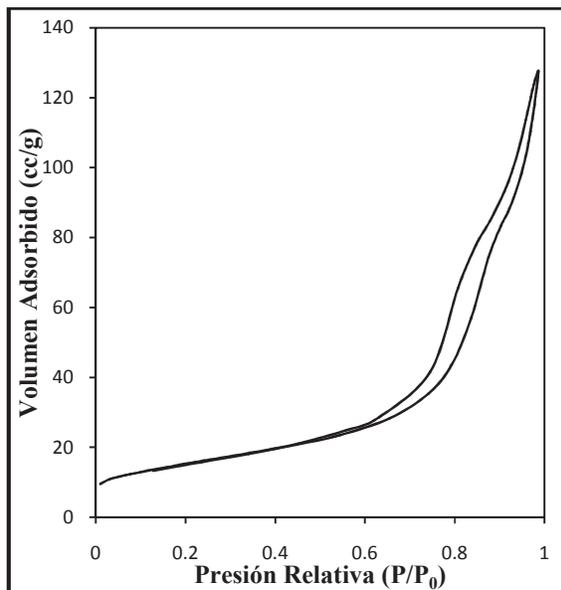
**Figura 3.10** Distribución del diámetro de poro de  $MoO_3/ZrO_2-Al_2O_3$



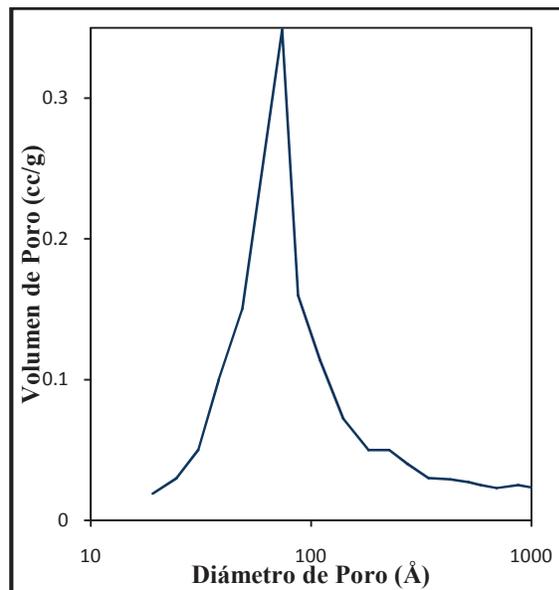
**Figura 3.11** Isotherma adsorción-desorción de  $\text{WO}_3/\text{ZrO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$



**Figura 3.12** Distribución del diámetro de poro de  $\text{WO}_3/\text{ZrO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$



**Figura 3.13** Isotherma adsorción-desorción de  $\text{CrWO}_3/\text{ZrO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$



**Figura 3.14** Distribución del diámetro de poro de  $\text{CrWO}_3/\text{ZrO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$

### 3.4 Espectroscopia de Absorción Atómica

En la tabla 3.2 se muestran los porcentajes en peso reales de molibdeno (Mo), tungsteno (W) y cromo (Cr), obtenidos mediante la espectroscopia de absorción atómica. El contenido teórico fue de 15% en peso de Mo, 15% en peso de W y 5% en peso del Cr.

**Tabla 3.2** Resultados de EAA para W y Cr, % peso teórico y real

Catalizador	% peso Teórico			% peso Real		
	W	Mo	Cr	W	Mo	Cr
MoO <sub>3</sub> /ZrO <sub>2</sub> -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	-	15	-	-	14.90	-
WO <sub>3</sub> /ZrO <sub>2</sub> -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	15	-	-	15.30		-
CrWO <sub>3</sub> /ZrO <sub>2</sub> -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	15	-	5	14.75		4.91

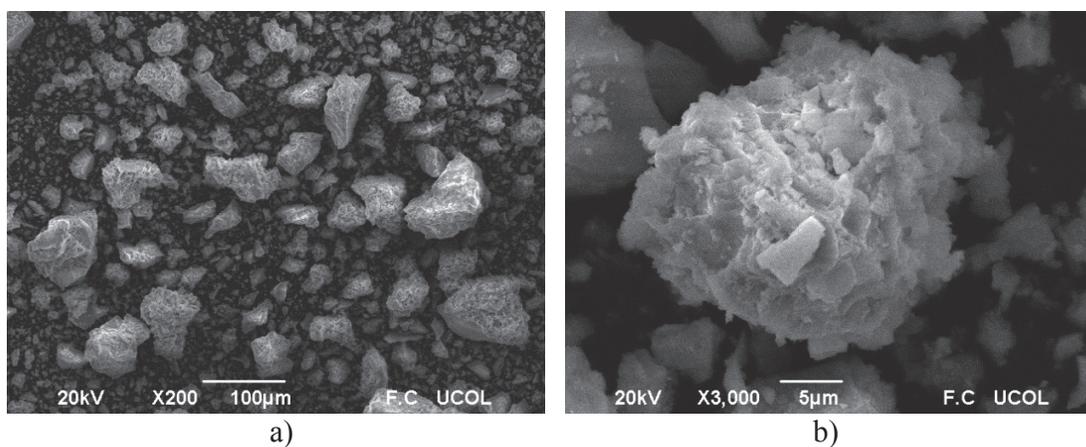
Los resultados muestran una disminución del 0.06% en la cantidad de Mo en comparación con el peso teórico del catalizador, con el catalizador WO<sub>3</sub>/ZrO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> se obtuvo un aumento del 0.2% de la cantidad de W y en el catalizador CrWO<sub>3</sub>/ZrO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> los resultados muestran una disminución de 0.16 % en la cantidad del W y una disminución del 0.18% para el Cr.

Los porcentajes reales de los metales en el soporte son muy cercanos a los valores reales, lo que indica una muy buena dispersión con el método de impregnación con evaporación a sequedad del solvente, los resultados demuestran que no hubo pérdida considerable de los metales.

### 3.5 Microscopía Electrónica de Barrido

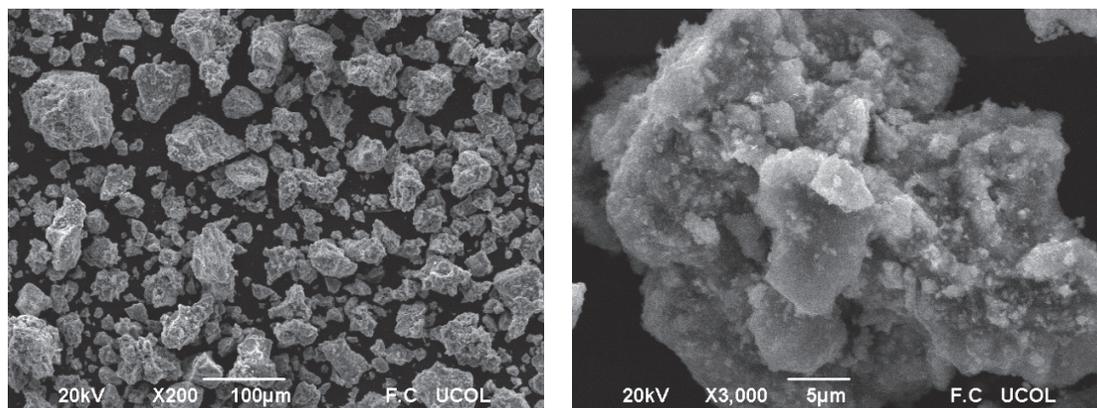
Con la microscopía de barrido se observó la microestructura de los catalizadores y las características topográficas de la superficie. El análisis se llevó a cabo a 20 kV y con un aumento de 200X y 3,000X.

La figura 3.15 muestra las micrografías de  $ZrO_2-Al_2O_3$ , el óxido mixto presentan diferentes tamaños de partícula en un rango de 5 a 50  $\mu m$ . En la figura 3.15a se observa un panorama general donde se puede apreciar la distribución de tamaños que presenta el soporte y en la figura 3.15b se muestra la imagen de un grano con un acercamiento de 3,000X la partícula presenta un tamaño de 21  $\mu m$  y además se observan partículas de tamaños menores a 5  $\mu m$ .



**Figura 3.15** Micrografía SEM del soporte  $ZrO_2-Al_2O_3$  a) micrografía general a 200X y b) micrografía de un grano de material a 3000X

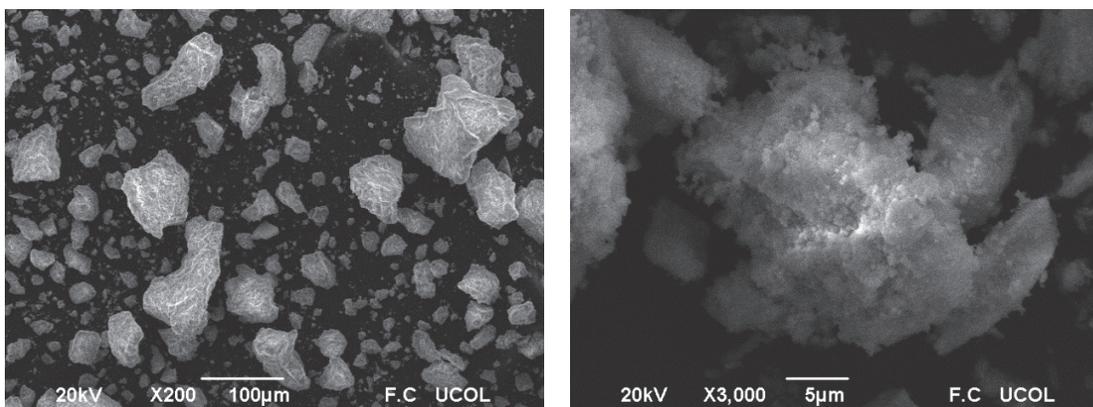
En la figura 3.16 se observa la micrografía del catalizador  $MoO_3/ZrO_2-Al_2O_3$ , el cual presenta una distribución de tamaños en un rango de 5 a 80  $\mu m$ . En la figura 3.16a se observa un panorama del catalizador, con aglomerados de partículas de diferentes tamaños a un acercamiento de 200X, y en la figura 3.16b se observa un grano que presenta un tamaño de 30  $\mu m$ . En la figura se pueden observar pequeñas partículas agregadas a los granos de varios tamaños que van desde 1  $\mu m$  a 10  $\mu m$ .



**Figura 3.16** Micrografía SEM del catalizador  $\text{MoO}_3/\text{ZrO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$

a) micrografía general a 200X y b) micrografía de un grano de material a 3000X

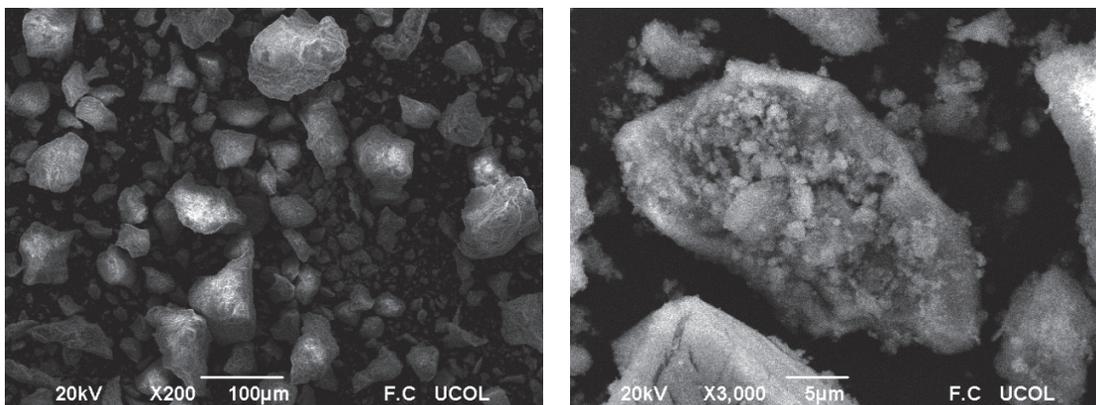
En la figura 3.17 se observa la micrografía del catalizador  $\text{WO}_3/\text{ZrO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ , el cual presenta una distribución de tamaños en un rango de 5 a 50  $\mu\text{m}$ . En la figura 3.17a se observa un panorama del catalizador, con partículas de tamaño uniforme y similar conformación de aproximadamente 30  $\mu\text{m}$  a un acercamiento de 200X. La figura 3.17b es la micrografía de un grano con un tamaño de 20  $\mu\text{m}$ , observándose pequeñas partículas agregadas a los granos.



**Figura 3.17** Micrografía SEM del catalizador  $\text{WO}_3/\text{ZrO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$

a) micrografía general a 200X y b) micrografía de un grano de material a 3000X

En la figura 3.18 se observa la micrografía del catalizador  $\text{CrWO}_3/\text{ZrO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ , en el cual se aprecian partículas con diferentes tamaños. En la figura 3.18a se observan partículas con aristas más definidas que en los catalizadores anteriores y presentan un tamaño de 20 a 50  $\mu\text{m}$  a un acercamiento de 200X. La figura 3.14b es la micrografía de un grano de material, el cual presenta las siguientes dimensiones: largo 25  $\mu\text{m}$  y ancho 10  $\mu\text{m}$ , además en la figura se pueden observar pequeñas partículas con un tamaño menor a 5  $\mu\text{m}$ .



**Figura 3.18** Micrografía SEM del catalizador  $\text{CrWO}_3/\text{ZrO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$   
a) micrografía general a 200X y b) micrografía de un grano de material a 3000X

### 3.6 Espectroscopia de Energía Dispersiva

El análisis por EDS no es una micrografía, sino un análisis de composición de la muestra. Mediante esta caracterización se determinó la proporción de los diferentes elementos que constituyen a los catalizadores y se ilustra la dispersión de los metales sobre el soporte.

Las pruebas se realizaron a todos los materiales:  $\text{ZrO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{MoO}_3/\text{ZrO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{WO}_3/\text{ZrO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$  y  $\text{CrWO}_3/\text{ZrO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ . A cada muestra se le realizó el análisis en diferentes zonas para asegurar la homogeneidad de los resultados que corresponden a las micrografías SEM de las figuras 3.15 a 3.18 para cada catalizador. Los análisis fueron llevados a cabo con el mismo parámetro de energía de 20 keV, en zonas separadas, los

picos a partir de 11.16 keV fueron omitidos. El número de iteraciones fue de 5 unidades. Los elementos analizados por la técnica de SEM-EDS fueron: C, O, Al, Zr, Cu, Zn, W y Cr. Los estándares para estos elementos fueron CaCO<sub>3</sub> para C, SiO<sub>2</sub> para O, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> para Al y los elementos puros para Zr, Cu, Zn, W y Cr. Los elementos C, Cu y Zn reportados en el presente análisis corresponden al portamuestras del equipo.

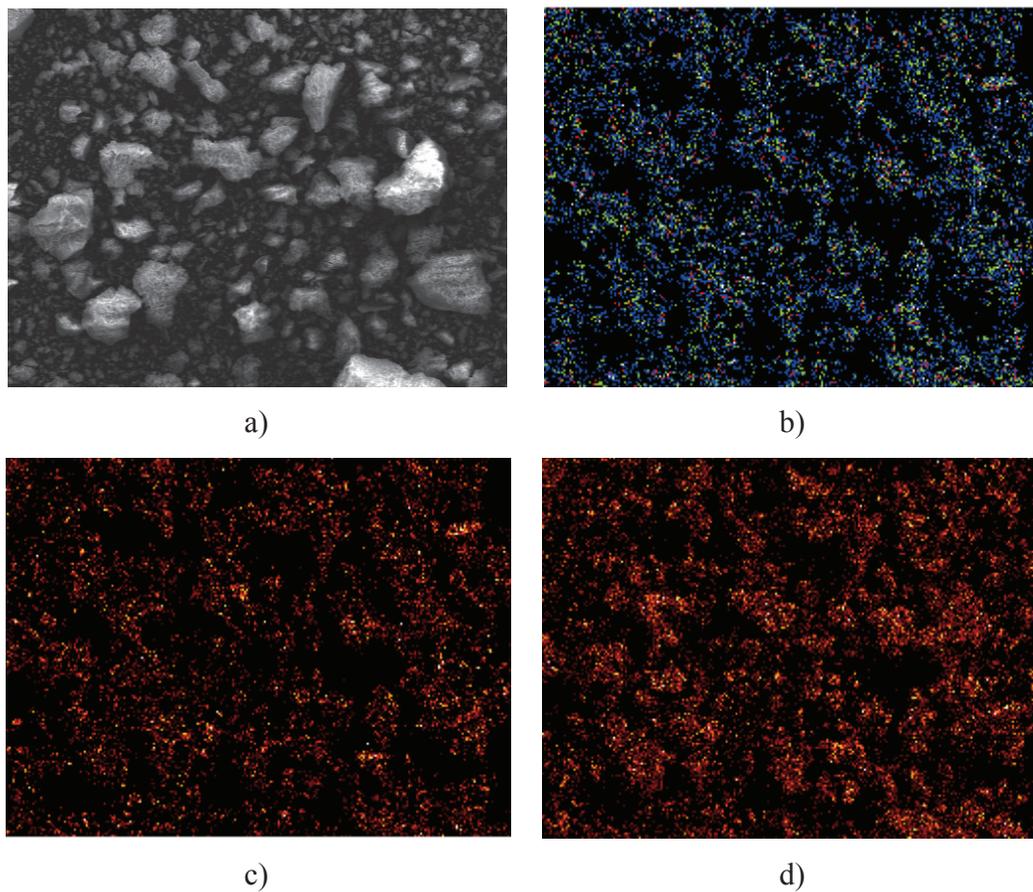
Los resultados que a continuación se despliegan son los correspondientes al soporte ZrO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. La zona 1 se analizó a 200X y la zona 2 a 3,000X correspondiente a la micrografía de la figura 3.15a y b respectivamente.

En la tabla 3.3 se reportan los resultados en concentración, intensidad y porcentaje peso del soporte ZrO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> para cada una de las zonas. Los resultados muestran que la composición de la muestra corresponde a la relación 1:1 de zirconia- alúmina sintetizada tanto en concentración como en porcentaje peso, la diferencia entre valores de una zona y otra es debida a la concentración de C y O detectado en el análisis. Esto se observa para todos los catalizadores.

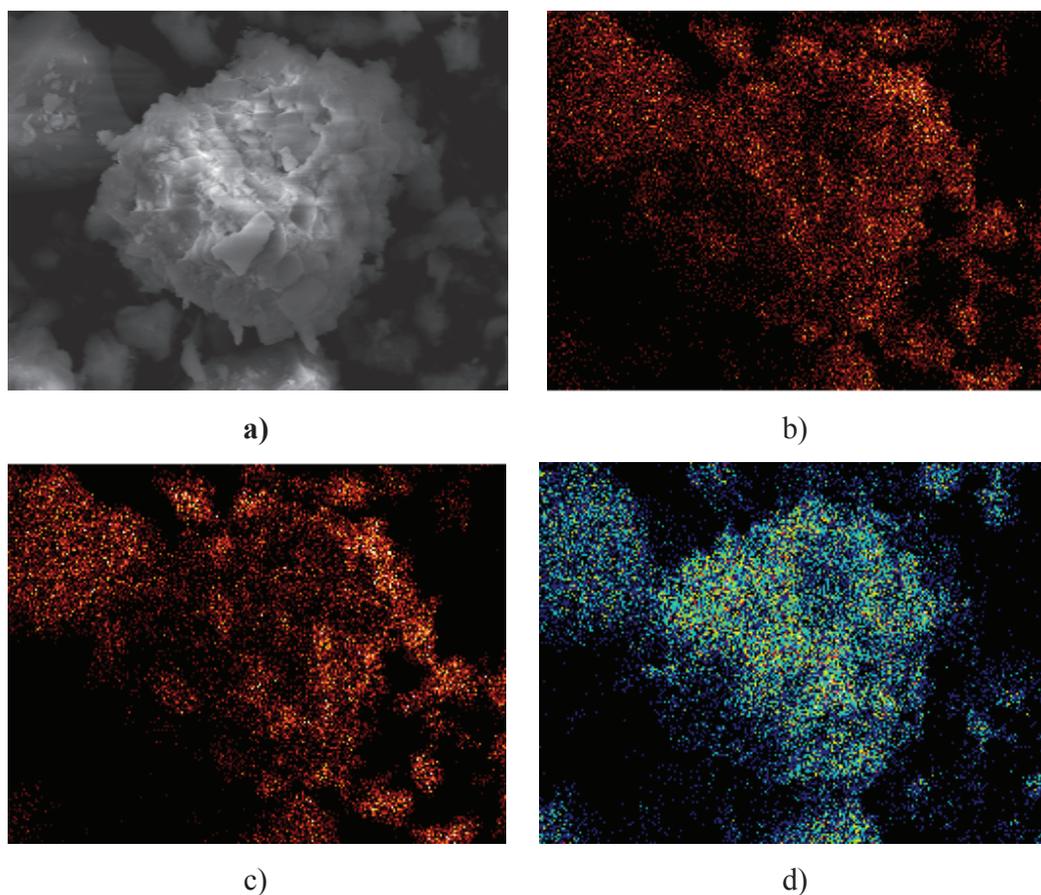
**Tabla 3.3** Composiciones de los elementos de ZrO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> por EDS

Elemento	ZrO <sub>2</sub> -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>					
	Zona 1 (200X)			Zona 2 (3000X)		
	Concentración	Intensidad.	% Peso	Concentración	Intensidad.	% Peso
C	19.32	0.3221	17.08	38.72	0.3724	27.29
O	64.65	0.5968	40.88	73.26	0.5737	39.53
Al	40.06	0.8767	19.81	36.03	0.8764	15.82
Zr	40.93	0.7489	20.63	36.43	0.7523	15.93
Cu	1.77	0.8163	0.82	2.07	0.7995	0.8
Zn	1.68	0.8151	0.78	1.59	0.7975	0.62

Los resultados obtenidos por el análisis EDS muestran una excelente dispersión de los elementos, los cuales se pueden apreciar en las figuras 3.19 y 3.20 correspondientes a la zona 1 y 2 respectivamente.



**Figura 3.19** Dispersión de los elementos de  $ZrO_2-Al_2O_3$  por EDS 200X. a) micrografía SEM, b) dispersión de O, c) dispersión de Al y d) dispersión de Zr



**Figura 3.20** Análisis puntual de los elementos de  $\text{ZrO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$  por EDS 3000X  
a) micrografía SEM, b) micrografía SEM, c) dispersión de O, d) dispersión de Al y e) dispersión de Zr

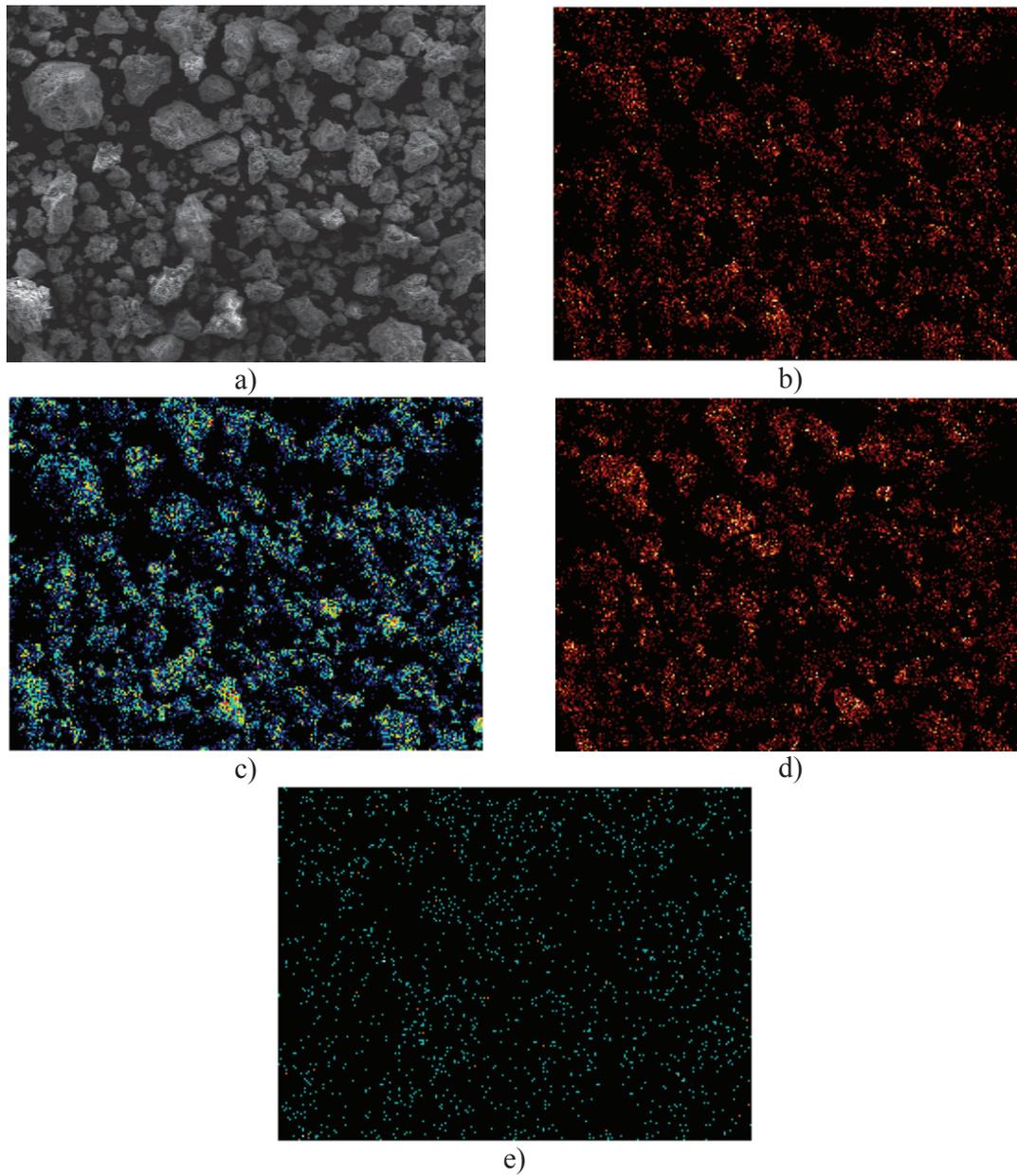
El análisis para los catalizadores  $\text{MoO}_3/\text{ZrO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{WO}_3/\text{ZrO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$  y  $\text{CrWO}_3/\text{ZrO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$  se realizó de acuerdo a las micrografías SEM de los catalizadores. En la tabla 3.4 se muestran los resultados en concentración, intensidad y porcentaje peso del catalizador  $\text{MoO}_3/\text{ZrO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$  con un aumento de 200X y 3,000X que corresponden a las micrografías de las figuras 3.16a y b respectivamente.

En base a la composición del soporte (por ciento peso de Zr y Al) en la muestra, se calculó el por ciento peso real del Mo en el catalizador, cuyo valor es aceptable, dado que el por ciento de error es menor del 3% comparado con el valor teórico.

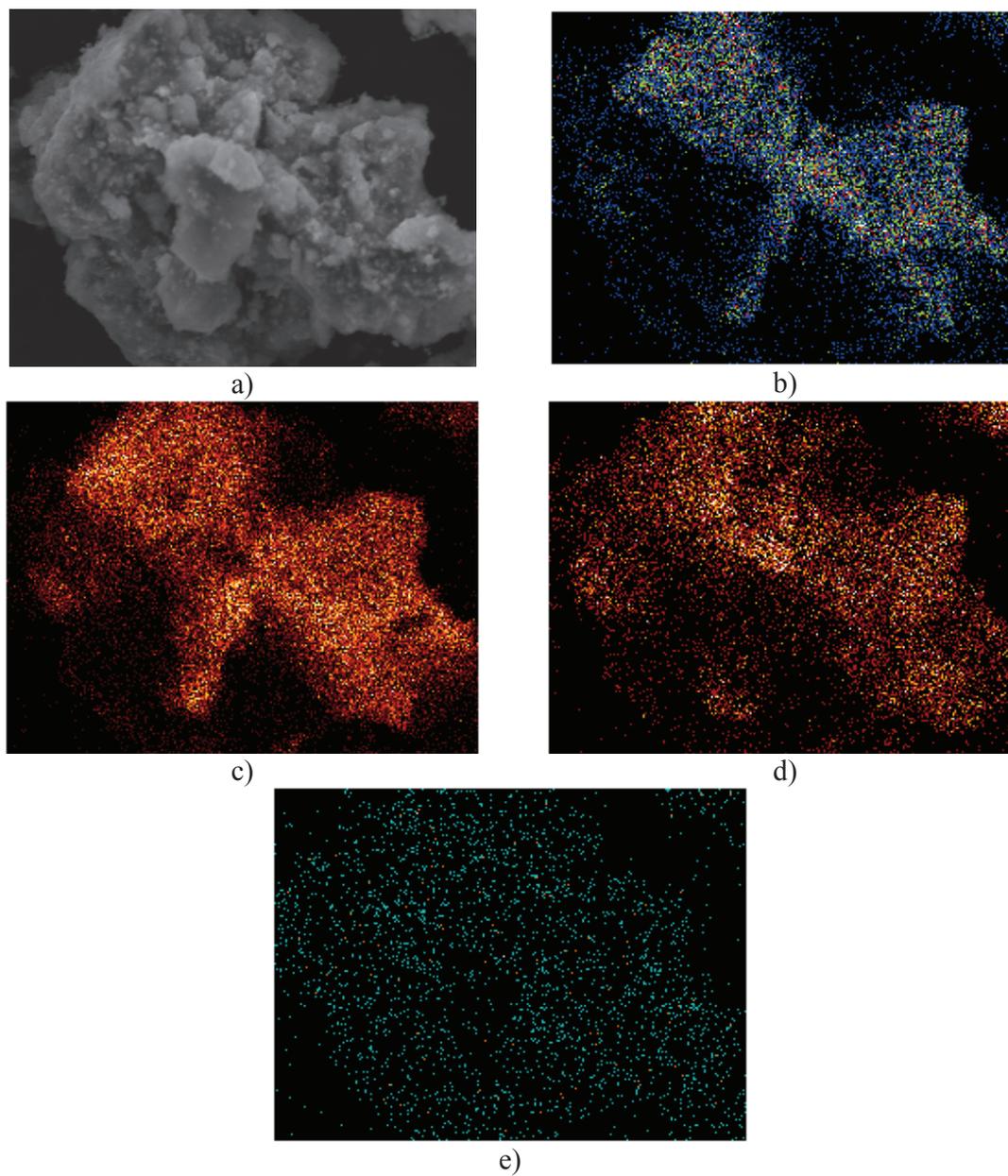
Los resultados obtenidos por el análisis EDS muestran una dispersión homogénea de los elementos, en las figuras 3.21 y 3.22 cada inciso corresponde a: *a)* micrografía SEM, *b)* dispersión de O, *c)* dispersión de Al, *d)* dispersión de Zr y *e)* dispersión de Mo, en esta imagen se aprecia la dispersión homogénea del metal de interés, superándose una de las adversidades en la catálisis, esto debido a la correcta técnica de impregnación, el solvente empleado fue hidróxido de amonio.

**Tabla 3.4** Composiciones de los elementos de MoO<sub>3</sub>/ZrO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> por EDS

Elemento	Zona 1 (200X)			Zona 2 (3,000X)		
	Concentración	Intensidad.	% Peso	Concentración	Intensidad.	% Peso
C	31.06	0.3368	33.18	12.05	0.2749	16.65
O	44.9	0.5364	30.54	51.16	0.6348	35.72
Al	23.47	0.8994	15.19	32.07	0.9026	20.12
Zr	23.55	0.748	14.83	31.14	0.7061	19.65
Mo	9.54	0.7348	4.67	11.3	0.6952	6.09
Cu	2.86	0.8074	1.27	2.38	0.8287	1.08
Zn	1.55	0.748	1.32	1.83	0.7281	0.7



**Figura 3.21** Dispersión de los elementos de  $\text{MoO}_3/\text{ZrO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$  por EDS 200X  
a) micrografía SEM, b) dispersión de O, c) dispersión de Al, d) dispersión de Zr y  
e) dispersión de Mo



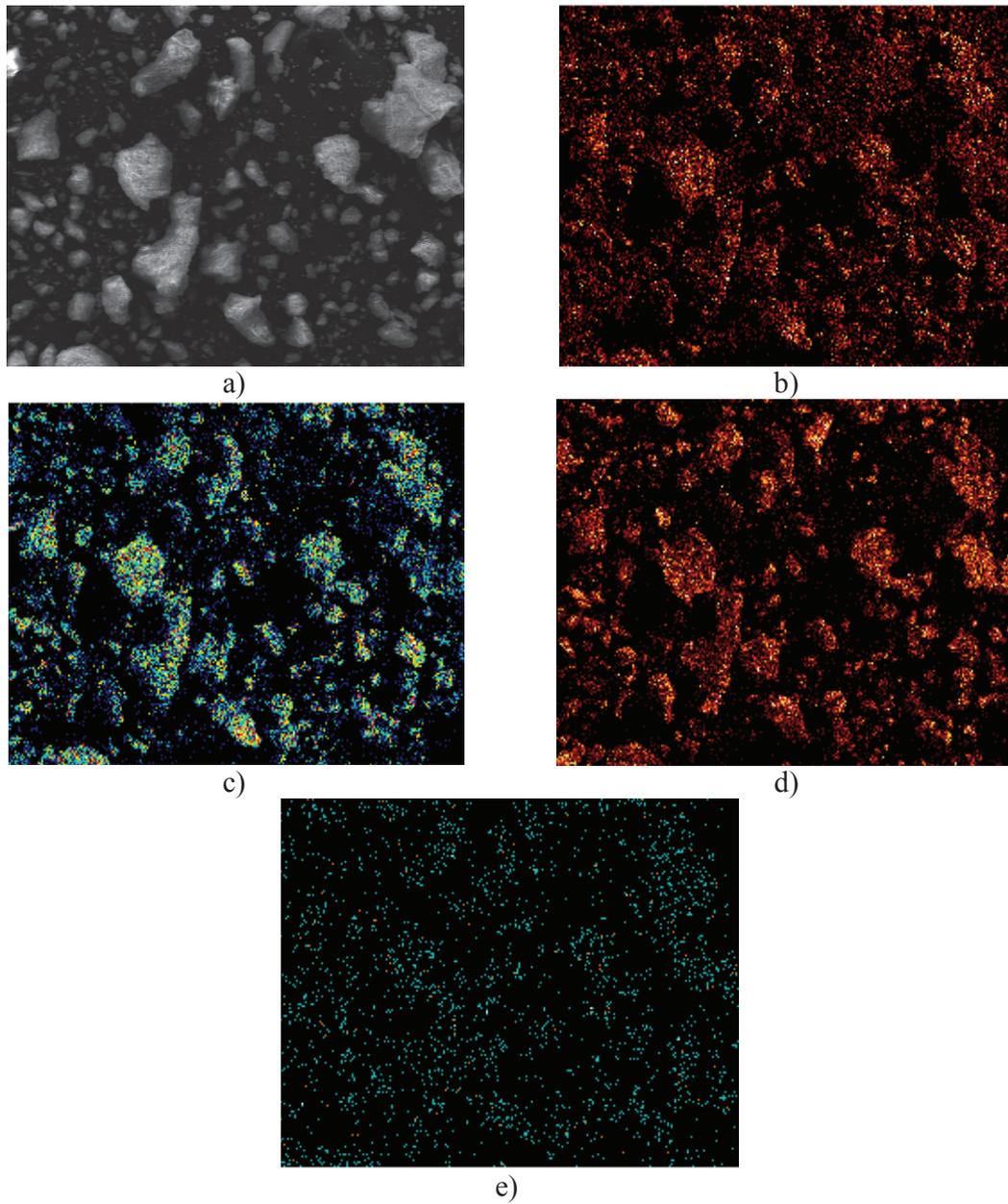
**Figura 3.22** Dispersión de los elementos de  $\text{MoO}_3/\text{ZrO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$  por EDS 3,000X  
a) micrografía SEM, b) dispersión de O, c) dispersión de Al, d) dispersión de Zr y  
e) dispersión de Mo

En la tabla 3.5, se muestran los resultados en concentración, intensidad y porcentaje peso del catalizador  $WO_3/ZrO_2-Al_2O_3$  con un aumento de 200X y 3,000X que corresponden a las micrografías de las figuras 3.17a y b respectivamente. El porcentaje peso obtenido para las muestras con tungsteno (W) tiene una desviación menor al 6% de error en comparación con el valor teórico. El catalizador con W presenta mayor cantidad que el valor real obtenido el cual es congruente con los resultados que se obtuvieron con la técnica de absorción atómica, lo que posiblemente ocurrió por error humano durante la síntesis, sin embargo esto no representa un efecto negativo.

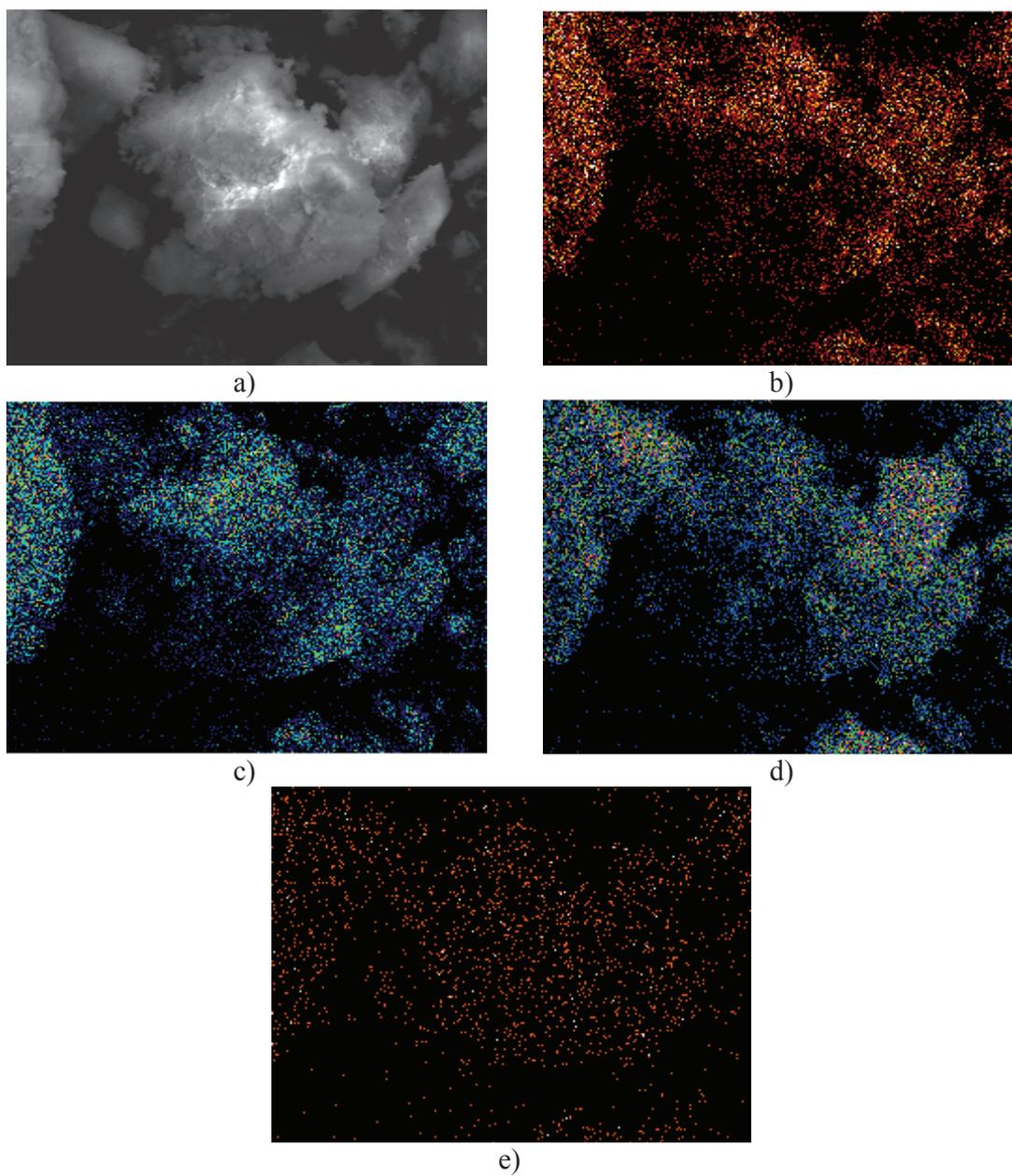
Los resultados obtenidos por el análisis EDS muestran una excelente dispersión de los elementos, en la figura 3.23 se observa la imagen con un aumento de 200X y en la figura 3.24 se muestra un aglomerado con un aumento de 3,000X; en ambas imágenes se aprecia la excelente dispersión del soporte y la fase activa. En cada una de las figuras se presentan cinco imágenes que corresponden a cada uno de los elementos: *a)* micrografía SEM, *b)* dispersión de O, *c)* dispersión de Al, *d)* dispersión de Zr y *e)* dispersión de W, en esta imagen se aprecia la excelente dispersión del metal de interés.

**Tabla 3.5** Composiciones de los elementos de  $WO_3/ZrO_2-Al_2O_3$  por EDS

Elemento	Zona 1 (200X)			Zona 2 (3,000X)		
	Concentración	Intensidad.	% Peso	Concentración	Intensidad.	% Peso
C	37.98	0.4144	26.16	55.7	0.4352	27.22
O	42.3	0.5202	32.08	56.91	0.5195	32.18
Al	32.29	0.8963	17.17	30.62	0.9137	16.55
Zr	32.42	0.7485	17.08	31.35	0.7413	16.18
W	10.67	0.7493	5.62	14.65	0.7632	5.07
Cu	1.76	0.8144	0.85	2.57	0.8151	0.92
Zn	2.13	0.8133	1.03	4.99	0.7711	1.88



**Figura 3.23** Dispersión de los elementos de  $\text{WO}_3/\text{ZrO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$  por EDS 200X  
a) micrografía SEM, b) dispersión de O, c) dispersión de Al, d) dispersión de Zr y  
e) dispersión de W



**Figura 3.24** Dispersión de los elementos de  $\text{WO}_3/\text{ZrO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$  por EDS 3,000X  
a) micrografía SEM, b) dispersión de O, c) dispersión de Al, d) dispersión de Zr y  
e) dispersión de W

En la tabla 3.6, se muestran los resultados en concentración, intensidad y porcentaje peso del catalizador  $\text{CrWO}_3/\text{ZrO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$  con un aumento de 200X (figura 3.18a) y 3,000X (figura 3.18b).

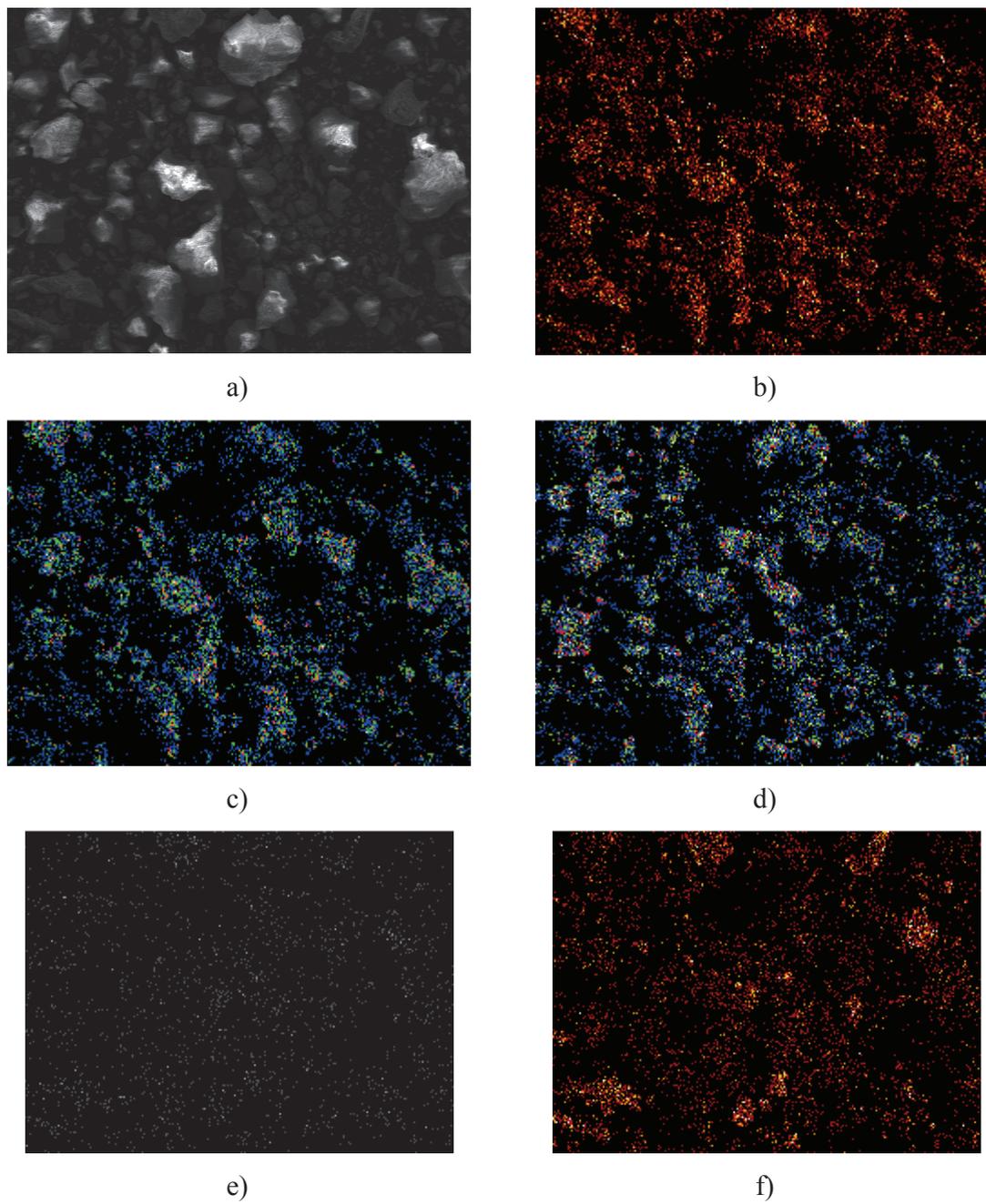
Los resultados presentan el mismo comportamiento que los materiales anteriores, la composición de la muestra corresponde a la relación 1:1 de zirconia- alúmina sintetizada. El valor de porcentaje peso real para el tungsteno y el cromo fue muy cercano al valor teórico, habiendo una desviación de 5% y 4% respectivamente.

Los resultados obtenidos por el análisis EDS muestran una dispersión homogénea de los elementos, en la figura 3.25 y 3.26 cada inciso corresponde a: *a)* micrografía SEM, *b)* dispersión de O, *c)* dispersión de Al, *d)* dispersión de Zr, *e)* dispersión de W y *f)* dispersión de Cr, en estas dos últimas imágenes se observa una buena dispersión de los metales de interés W y Cr.

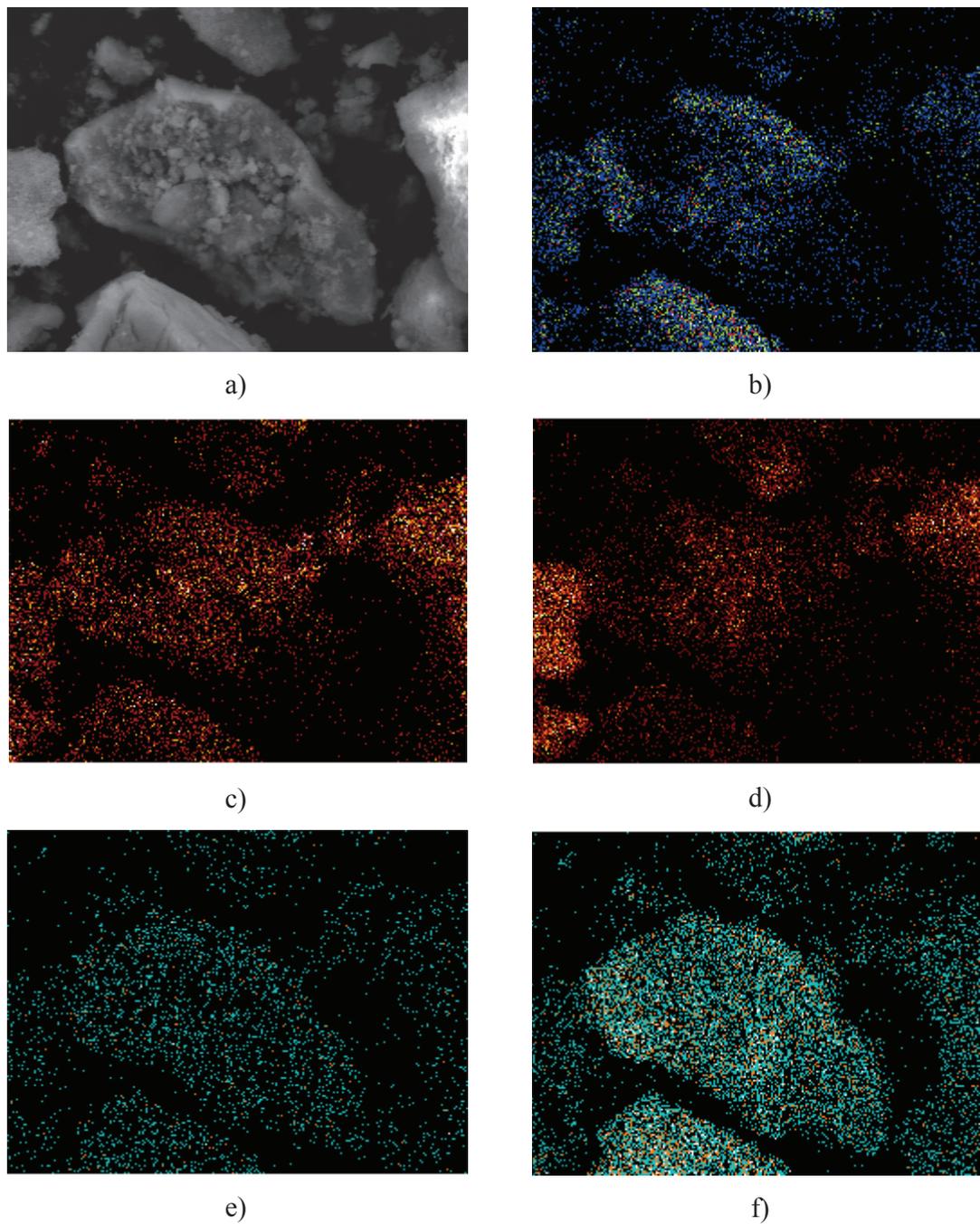
En todos los materiales se obtuvieron muy buenos resultados mediante ésta técnica de caracterización, debido al método de impregnación y al solvente utilizado.

**Tabla 3.6** Composiciones de los elementos de  $\text{CrWO}_3/\text{ZrO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$  por EDS

Elemento	Zona 1 (200X)			Zona 2 (3,000X)		
	Concentración	Intensidad.	% Peso	Concentración	Intensidad.	% Peso
C	5.73	0.2371	9.41	41.16	0.4523	14.73
O	45.99	0.5596	31.98	44.08	0.5491	37.22
Al	66.48	0.9194	24.4	27.86	0.8829	19.53
Zr	66.98	0.788	23.98	27.04	0.7457	19.46
W	16.7	0.8159	7.35	13.64	0.76	5.99
Cr	5.3	0.8701	2.38	10.51	0.8404	2
Cu	1.12	0.8709	0.5	2.25	0.8167	1.07



**Figura 3.25** Dispersión de los elementos de  $\text{CrWO}_3/\text{ZrO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$  por EDS 200X  
a) micrografía SEM, b) dispersión de O, c) dispersión de Al, d) dispersión de Zr, e)  
dispersión de W y f) dispersión de Cr

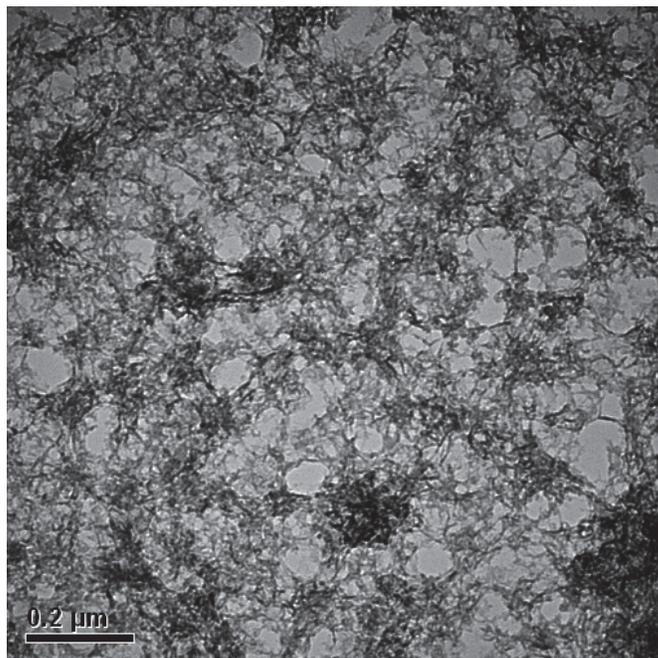


**Figura 3.26** Dispersión de los elementos de  $\text{CrWO}_3/\text{ZrO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$  por EDS 3,000X  
a) micrografía SEM, b) dispersión de O, c) dispersión de Al, d) dispersión de Zr, e)  
dispersión de W y f) dispersión de Cr

### 3.7 Microscopía Electrónica de Transmisión

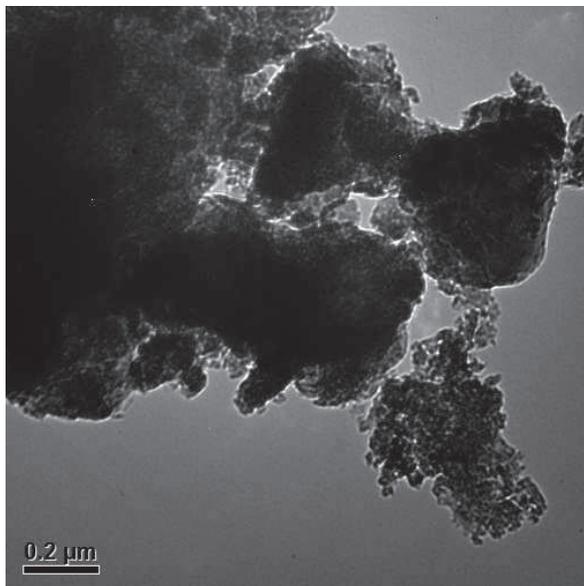
La microscopía electrónica de transmisión de campo claro permitió identificar la morfología y tamaño de cristal de los materiales sintetizados. Los resultados de las propiedades morfológicas de los materiales presentan un arreglo en red y en bloques lo que corrobora lo obtenido por difracción de rayos X, la microscopía de transmisión confirma la porosidad de las partículas de los catalizadores con el soporte  $\text{Al}_{52}\text{Zr}_{48}\text{O}_{1.74}$ .

En la figura 3.27 se presenta el soporte ZA sin calcinar, en la imagen se muestra al material en forma de hilos entrelazados formando una especie de telaraña, se puede apreciar que el material ya empieza a tener una forma definida.



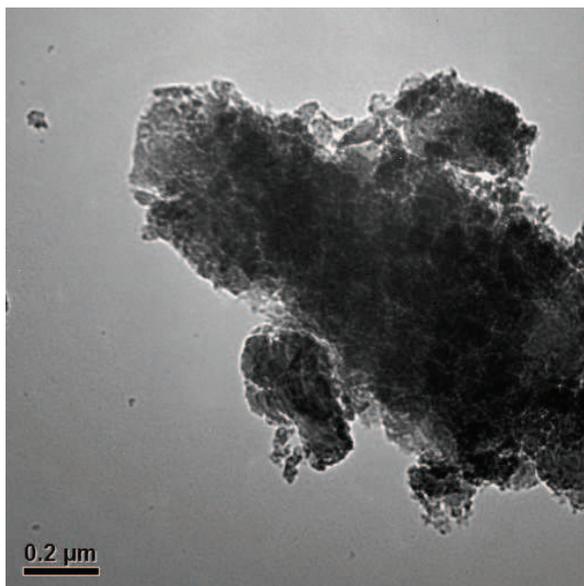
**Figura 3.27** Imagen TEM del material ZA sin tratamiento térmico

La figura 3.28 muestra el soporte  $\text{Al}_{52}\text{Zr}_{48}\text{O}_{1.74}$  calcinado a 850 °C, en la imagen se observa el arreglo del material con forma de bloques; en comparación con el material sin tratamiento térmico ZA se observa una forma compacta en la unión del material.

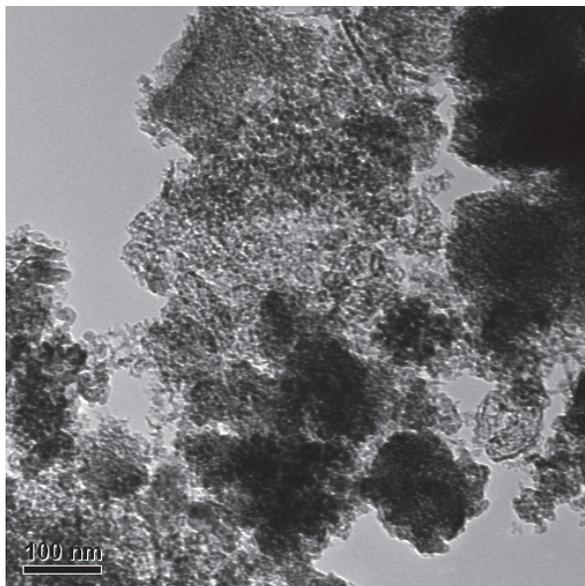


**Figura 3.28** Imagen TEM del óxido mixto ZrO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> calcinado a 850° C

En la figura 3.29 se presenta el catalizador con la fase activa de Mo, y en la figura 3.30 se presenta el catalizador con la fase activa de W, en las imágenes se observa el arreglo en forma de bloques como en el soporte.

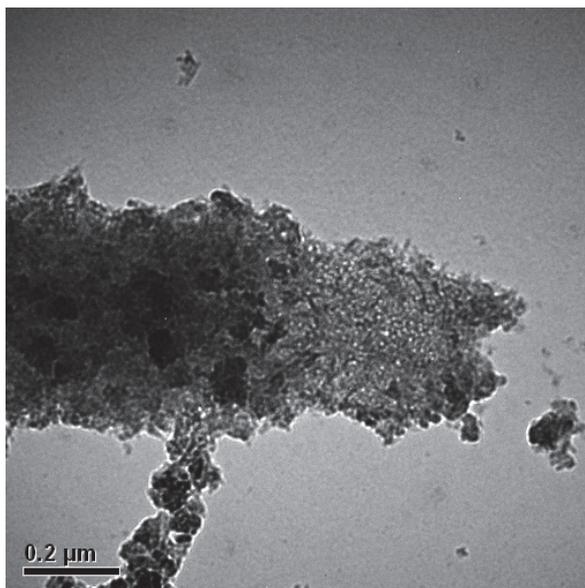


**Figura 3.29** Imagen TEM del catalizador MoO<sub>3</sub>/ZrO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> calcinado a 850° C



**Figura 3.30** Imagen TEM del catalizador  $\text{WO}_3/\text{ZrO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$  calcinado a  $850^\circ\text{C}$

La figura 3.31 muestra al catalizador  $\text{CrWO}_3/\text{ZrO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ , en las imágenes se observan zonas con mayor densidad óptica que, de acuerdo a la difracción de rayos X, se atribuyen al compuesto  $\text{CrWO}_3$ , y las zonas de menor densidad corresponden al soporte.



**Figura 3.31** Imagen TEM del catalizador  $\text{WO}_3/\text{ZrO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$  calcinado a  $850^\circ\text{C}$

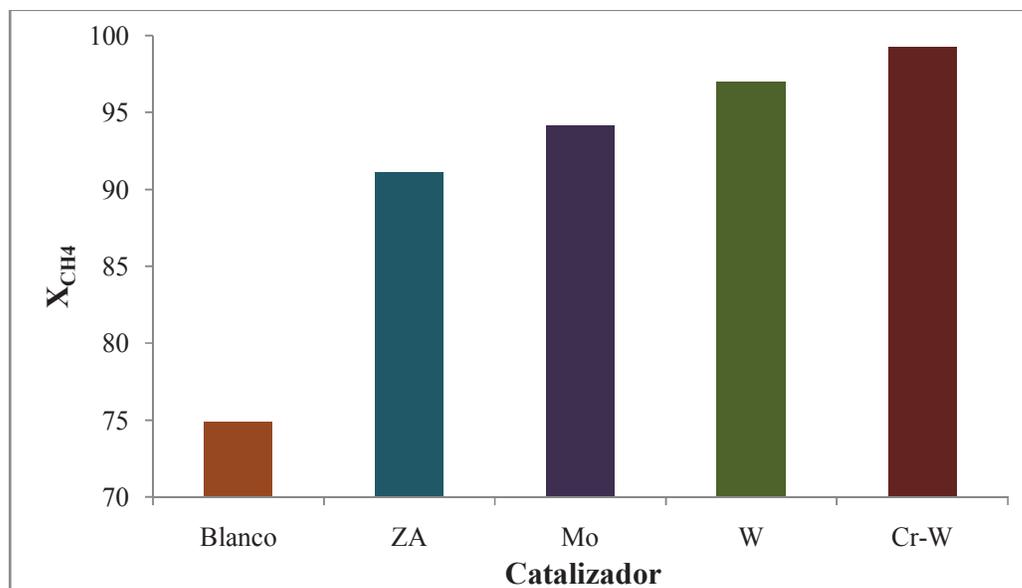
### 3.8 Evaluación Catalítica

La reformación de  $\text{CH}_4$  con  $\text{H}_2\text{S}$  es una reacción de un solo paso. Los resultados muestran una selectividad del 100% hacia los productos deseados que son  $\text{H}_2$  y  $\text{CS}_2$ . Se realizó una reacción no catalizada con el fin de determinar el efecto de la temperatura en la conversión, la cual se identificó como “Blanco”, además de una reacción con calcinación in situ del soporte para tener una referencia del material y determinar la efectividad de la fase activa y el promotor. El catalizador que obtuvo los mejores resultados de conversión y selectividad fue  $\text{CrWO}_3/\text{ZrO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ .

En la figura 3.32 se presentan los resultados de conversión hacia el reactivo limitante de los catalizadores con los resultados de la reacción no catalizada. En la gráfica se observa el incremento en la conversión del metano y ácido sulfhídrico en el orden siguiente: Blanco (74%) < ZA (91%) <  $\text{MoO}_3/\text{ZrO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$  (94%) <  $\text{WO}_3/\text{ZrO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$  (97%) <  $\text{CrWO}_3/\text{ZrO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$  (99%).

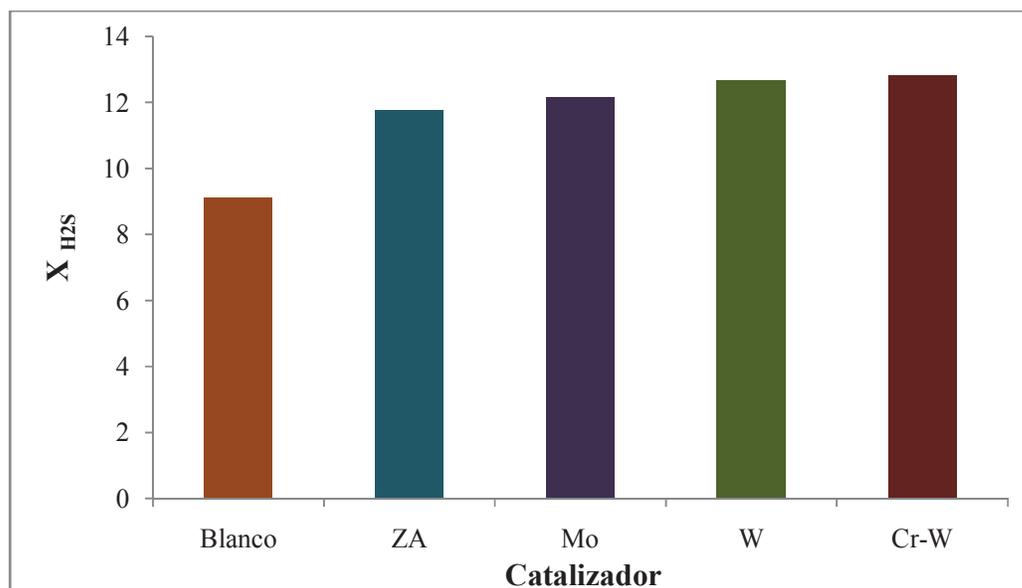
Para el entendimiento de las figuras se presentan las siguientes especificaciones:

- Blanco – reacción no catalizada
- ZA – reacción con calcinación in situ del soporte  $\text{ZrO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$
- Mo – reacción con el catalizador  $\text{MoO}_3/\text{ZrO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$
- W – reacción con el catalizador  $\text{WO}_3/\text{ZrO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$
- Cr-W – reacción con el catalizador  $\text{CrWO}_3/\text{ZrO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$



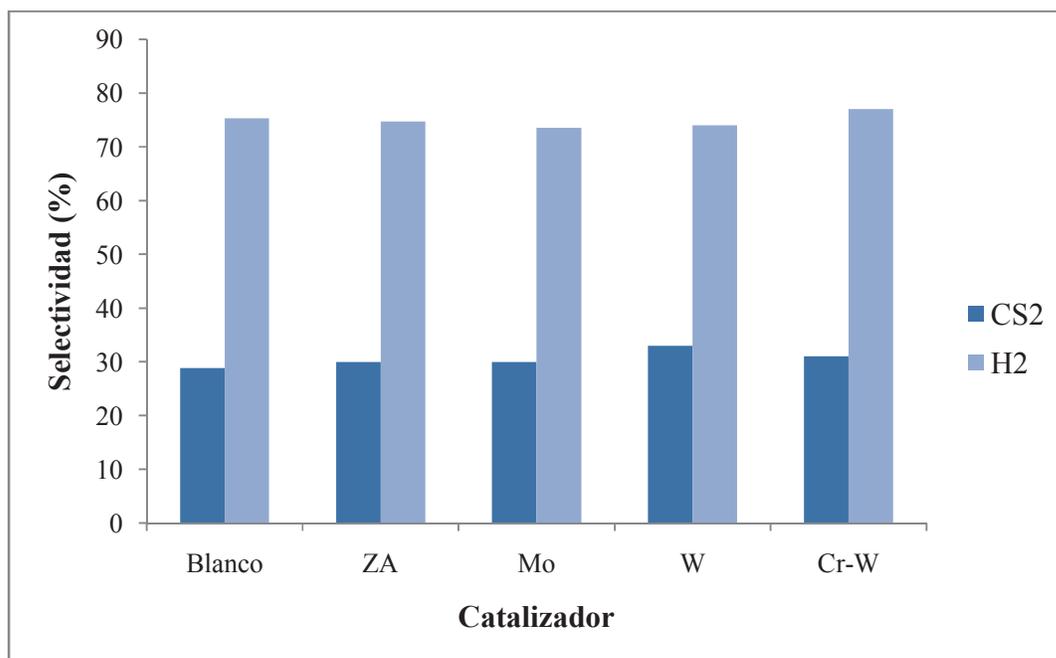
**Figura 3.32** Conversión de  $CH_4$  de los catalizadores a  $800^\circ C$

La figura 3.33 muestra la conversión del ácido sulfhídrico. El exceso alimentado de este reactivo se convirtió a azufre elemental por ruptura de la molécula, retirándose del sistema antes de llegar al cromatógrafo.



**Figura 3.33** Conversión de  $H_2S$  de los catalizadores a  $800^\circ C$

La selectividad del CS<sub>2</sub> y H<sub>2</sub> se presenta en la figuras 3.34, los resultados muestran que se obtuvo como principal producto el H<sub>2</sub> donde el material WO<sub>3</sub>/ZrO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> presenta el más alto porcentaje y los materiales WO<sub>3</sub>/ZrO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y WO<sub>3</sub>/ZrO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> presentan la mayor selectividad hacia el CS<sub>2</sub>.



**Figura 3.34** Selectividad a CS<sub>2</sub> y H<sub>2</sub> de los catalizadores a 800° C

## CAPITULO IV

### CONCLUSIONES

El objetivo del presente trabajo fue desarrollar y evaluar la actividad catalítica del óxido mixto alúmina/zirconia ( $ZrO_2/Al_2O_3$ ), impregnado con Mo y W; adicionando Cr como promotor, para el proceso de reformación de metano ( $CH_4$ ) con ácido sulfúrico ( $H_2S$ ).

Los materiales presentaron un óxido mixto en la estructura del soporte, lo cual fue corroborado con la difracción de rayos X al obtenerse el compuesto  $Al_{0.52}Zr_{0.48}O_{1.74}$ , esto se logró debido al método de síntesis y a las sales de los precursores. Al obtener el óxido mixto se mejoraron las propiedades mecánicas y térmicas de los materiales. Los espectros IR de los materiales presentaron los enlaces Zr-O y Al-O del soporte. Dichas técnicas analíticas también comprobaron que la incorporación de los metales de transición a la estructura del soporte no produjo un cambio significativo en la estructura del mismo.

El análisis textural dio como resultado un área específica del soporte de  $83 \text{ m}^2/\text{g}$ , lo que indica que el material se mantuvo a un valor intermedio entre los valores bibliográficos ( $33$  a  $120 \text{ m}^2/\text{g}$ ) para  $ZrO_2$  y  $Al_2O_3$ , el soporte tiene un diámetro promedio de poro de  $92 \text{ \AA}$  que corresponde a sólidos mesoporosos, manteniendo los catalizadores la estructura y morfología del soporte.

De acuerdo a los resultados de la microscopía electrónica de barrido no existen diferencias significativas entre los catalizadores, todos los materiales presentan diferentes tamaños del polvo en un intervalo de  $5$  a  $80 \text{ \mu m}$ .

Las partículas metálicas actúan como sitios activos, los resultados de AA muestran que más del  $99 \%$  de la fase activa y del promotor se encuentran en el soporte, corroborándose con el análisis cuantitativo por medio de EDS. En cuanto a la distribución de los metales, ésta fue prácticamente homogénea en todo el material, gracias al método de impregnación con

evaporación a sequedad del solvente, además que el diámetro de poro fue lo suficientemente grande como para permitir una buena difusión de material.

La microscopía electrónica de transmisión de campo claro mostró la estructura del soporte antes del tratamiento térmico, donde se aprecia la unión del soporte sin una estructura definida, después del tratamiento térmico se obtuvo un material estructurado en forma de bloques.

La evaluación catalítica se realizó con el soporte con calcinación in situ, la conversión del reactivo limitante ( $\text{CH}_4$ ) de dicho material fue de 91% con una selectividad del 30% hacia el  $\text{CS}_2$  y 75% hacia el  $\text{H}_2$ . De igual forma se realizó la reacción no catalizada para determinar la conversión por efecto de la temperatura ( $800^\circ\text{C}$ ), obteniéndose 75% de conversión del reactivo limitante.

La incorporación del Mo y W al soporte desencadenó mejoras en la actividad catalítica. De estos dos, el  $\text{WO}_3/\text{ZrO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ , arrojó mejores resultados en cuanto a conversión y selectividad, con base en esto se adicionó otro metal para observar si mejoraban sus propiedades y actividad catalítica, siendo el catalizador  $\text{CrWO}_3/\text{ZrO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$  el que obtuvo mejores resultados con una conversión de 99.3% del metano y selectividad del 31% hacia  $\text{CS}_2$  y 77% hacia  $\text{H}_2$ .

En general, el soporte y los catalizadores desarrollados presentan características importantes que los hacen idóneos en la reacción de reformación de metano con gas ácido, pues son capaces de resistir altas temperaturas y cargas de flujo altas, son resistentes a la abrasión no permitiendo el desprendimiento de los metales, además no son susceptibles al llamado envenenamiento pues durante todo el tiempo de reacción mantuvieron su actividad catalítica.

## BIBLIOGRAFÍA

1. Petroleum refining technology and economics
2. Tenner S. et al., 1992, *Hydrocarbon Process*: 71 (4), páginas: 140 y 126
3. Johansen T. et al., 1992, *Hydrocarbon Process*: 61 (8), páginas: 119–127.
4. Lehman L. and Van-Baush E., 1976, *Chem. Eng. Prog.* 72 (1), páginas: 44–49
5. Kohl A. and Riesenfeld F., *Gas Purification*, 5th Ed. (Gulf Publishing Co., 1993).
6. Goar B. G., 1975, *Oil Gas J.* 73 (33), páginas: 109–112.
7. Goar B. G., 1975, *Oil Gas J.* 73 (34), páginas: 96–103.
8. Thomas C. L., “*Catalytic Processes and Proven Catalysts*” (Academic Press, New York, 1970), página: 184.
9. Ortellado Gerardo, 2009, Tesis de maestría “*Proceso de azufre líquido (Proceso Claus)*”, Universidad Tecnológica Nacional.
10. Bourdon J. C., 1997, *Hydrocarbon Process.* 76 (4), páginas: 57–62.
11. Gamson B. W. and Elkins R. H., 1953, *Chem. Eng. Progr.* 49 (4), páginas: 203–215.
12. Valdes A. R., 1964, *Hydrocarbon Process.* 43(3), páginas: 104–108.
13. Johnson J. E. et al. GCC, FEB. 1999, University of Oklahoma.
14. Huang C., T-Raissi A. 2007, *Journal of Power Sources*: “*Analyses of one-step liquid hydrogen production from methane and landfill gas*”, páginas: 645–652.
15. Mendosa-Pone M., 2009, “*Tecnologías del IMP dan valor agregado al azufre*” <http://www.imp.mx/comunicacion/gaceta/?imp=nota&nota=090706-dfr>
16. Ereksón E., Miao F. 1999, “*Gasoline from natural gas by sulfur processing*”, Final Technical Report, Institute of Gas Technology, Chicago Illinois. DOE/PC/92114-T12.
17. Sohn, J. R., Park, M. Y., 1998, *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*: “*Preparation and Characterization of Tungsten Oxide-Zirconium Catalyst*”, Vol. 4, No. 2, páginas 84-93.
18. Pérez-Osorio G., Arriola-Morales J., Espinosa-Aquino B., Mendoza-Hernández J., y col. 2010, *Revista Latinoamericana el ambiente y las ciencias*: “*Modificación térmica-estructural en la combinación de óxidos de aluminio, cerio y zirconio, usados como soportes de catalizadores*”, Vol. 1, No. 1, páginas 24-37.

19. Angelidis T. N. y Papadakis V. G. 1997, Applied Catalysis B: Environmental: “*Partial regeneration of an aged commercial automotive catalyst*”, Vol. 12, páginas: 193-206.
20. Birgersson H., Boutonnet M., Klingstedt F., Yu Murzin D., Stefanov P., Naydenov A. 2006, Applied Catalysis B: Environmental, “*An investigation of a new regeneration method of commercial aged three-way catalysts*” Vol. 65, páginas: 93-100.
21. Christou S., Birgersson H., Fierro J., Efstathiou A. 2006, Environmental Science & Technology, “*Reactivation of an Aged Commercial Three-Way Catalyst by Oxalic and Citric Acid Washing*”, Vol. 40, páginas: 2030-2036.
22. Martin D., Kaur P., Duprez D., Gaigneaux E., Ruiz P. y Delmon B. 1996, Catalysis Today: “*Impact of surface mobility in selective oxidation. Isotopic exchange of  $^{18}\text{O}_2$  with  $^{16}\text{O}_2$  on various oxides:  $\text{MoO}_3$ ,  $\text{SnO}_2$ , and  $\text{Sb}_2\text{O}_4$ . Effect of a reducer gas*”, páginas: 329-336.
23. Infantes-Molina A., Romero-Pérez A., Eliche-Quesada D., Mérida-Robles J., Jiménez-López A., “*Transition Metal Sulfide Catalysts for Petroleum Upgrading – Hydrodesulfurization Reactions*” <http://dx.doi.org/10.5772/45629>
24. Breysse M., Portefaix J. L. and Vrinat M., 1991, Catalysis Today: “*Support effects on hydrotreating catalysts*”, páginas: 489-505.
25. De los Reyes J. A., Göbolos S., Vrinat M., and Breysse M. 1990, Catalysis Letters, “*Preparation and characterization of highly active ruthenium sulphide supported catalysts*” Vol. 5, No. 1, páginas: 17–24
26. De Los Reyes J. A., Vrinat M., Geantet C., and Breysse M. 1991, Catalysis Today, Ruthenium sulphide catalysts supported on alumina: physicochemical characterization and catalytic properties in hydrotreating reactions. Vol. 10, No. 4, páginas: 645-664.
27. De Los Reyes J. A. 2007, Applied Catalysis A: General, Ruthenium sulfide supported on alumina as hydrotreating catalyst., Vol. 322, páginas: 106-112
28. Trueba M., Trasatti S. 2005, European Journal of Inorganic Chemistry 17, “ *$\gamma$ -Alumina as a support for catalysts A review of fundamental aspects*”, páginas: 3393-3403.
29. Hernández López Fernando 2006, Tesis de maestría: “*Síntesis y caracterización de  $\text{NiMo}/\text{Al}_2\text{O}_3$ -MCM-41 como nuevos catalizadores para hidrotratamiento*”. ITCM.

30. Dash Aparajita, 2009: Tesis de maestría: "*Preparation, characterization and catalytic applications of MoO<sub>3</sub> clusters dispersed on ZrO<sub>2</sub>*", Department of Chemistry, National Institute of Technology, ROURKELA.
31. Larsen, E. 1972, "*Elementos de transición*". Ed. Reverté S. A. Barcelona.
32. Palacio-Santos L. A. 2004, Revista facultad de Ingeniería Universidad de Antioquia: "*Métodos de síntesis de nuevos materiales basados en metales de transición*", No. 032, Universidad de Antioquia, Medellín, Colombia, páginas: 51-61.
33. Kung H. H. 1989, Stud. Surf. Sei. Catal: "*Transition Metal Oxides: Surface Chemistry and Catalysis*", página: 45.
34. Brazdil J. A., Wachs I. E., Fitzpatrick L. E. 1992, Eds. Butterworth-Heinemann, Bostan: "*Characterization of Catalytic Materials*", páginas: 47-187.
35. Schwarz J A, Contescu C. and Contescu A. 1995, Chemistry Rev.: "*Methods for preparation of catalytic materials*", páginas: 477-510.
36. Marcilly C. 1984, Rev. Inst. Fr. Pet.: "39", página: 189
37. Courty P., Marcilly C., Poncelet G., Grange P., Jacobs J. A. 1983, Catalysts III: "*Preparation of Solid Catalysts*", página: 485-502
38. Courty P. Marcilly C., Delmon B., Jacobs P. A., Poncelet G. 1976, Eds. Stud. Surf. Sci. Catal., "1", página: 119.
39. Pries de Oliveira P. G., Lefebvre F., Primet M., Eon J. G., Volta J. C. 1991, Journal of Catalysis: "*AINbO oxides as new supports for hydrocarbon oxidation I. Preparation and characterization of the support*", páginas: 293-305.
40. Raymond M. 1975, Hydrocarbon Processing: "Make Hydrogen from Hydrogen Sulfide", 54(7), página: 139.
41. Chivers T., Lau C. 1985: Journal of Hydrogen Energy, "*The Thermal Decomposition of Hydrogen Sulfide Over Alkali Metal and Polysulfides*", Vol. 19, No. 1, página: 21.
42. Megalofonos, S. K., and Papayannakos, N. G., 1991, Journal of Hydrogen Energy: "*Hydrogen Production From Natural Gas and Hydrogen Sulfide*", Vol 15, No. 5, páginas: 319-327.
43. Sandoval F. J., Jaimes L., Marroquin R., 1997, Journal of the Mexican Chemical Society: "*Proceso para eliminar azufre del gas natural con producción de hidrógeno*", Vol. 41, No. 1, páginas: 21-29.

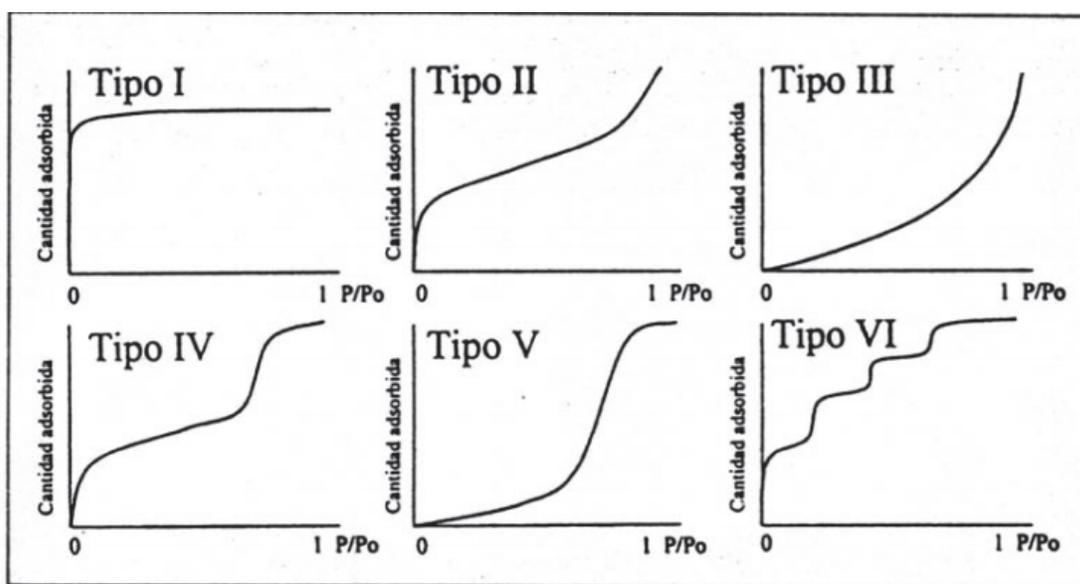
44. Fukuda K., Dokiya M., Kameyama T y Kotera Y. 1985, Ind. Eng. Chem. Fundam: *“Catalytic Decomposition of Hydrogen Sulfide”*, Vol. 17, No. 4.
45. Reyes de la Torre A., Domínguez Esquivel J. M., Portales Martínez B., Melo Banda J. A., 2008: *“Carburos y sulfuros de metales de transición evaluados en reacciones de conversión de  $H_2S + CH_4$  a  $CS_2$ ”*, XXI SICAT, Simposio Iberoamericano de Catálisis, Malaga, España, páginas: I885-I891.
46. Martínez Salazar A. L, Domínguez Esquivel J. M., Melo Banda J. A., 2011: *“Combustibles líquidos a partir del gas natural con  $H_2S$  (GTL + RMHS)”*, V Encuentro de Investigadores, ITCM-DEPI, Art. Q15.
47. Benjaram M. Reddy, Yay mada Yusuke, Sreekanth Pavani M. y Kobayashi Tetsuhiko, 2004, Journal of Molecular Catalysis A: *“Surface characterization and catalytic activity of sulfate-, molybdate- and tungstate promoted  $Al_2O_3$ - $ZrO_2$  solid acid catalysis”*; 227 páginas: 81-89.
48. Vernikovskaya N. V., Savin I. G., Kashkin V. N., Pakhomov N. A., Ermakova A., Molchanov V. V., Nemykina E. I., Parahin O. A. 2011, Chemical Engineering Journal: *“Dehydrogenation of propane-isobutane mixture in a fluidized bed reactor over  $Cr_2O_3/Al_2O_3$  catalyst: Experimental studies and mathematical modeling”*.
49. Shuang-Deng, Huiquan-Li, Songgeng-Li, Yi-Zhang. 2007, Journal of Molecular Catalysis A: *“Activity and characterization of  $Cr_2O_3/ZrO_2$  nano-composite catalysts for dehydrogenation of ethane to ethylene”*, páginas: 169–175.
50. Gaspar A. B. y Dieguez L. C. 2003, Journal of Catalysis: *“Distribution of chromium species in catalysts supported on  $ZrO_2/Al_2O_3$  and performance in dehydrogenation”*, páginas: 309–316.
51. Dash Aparajita, 2009: *“Preparation, characterization and catalytic applications of  $MoO_3$  clusters dispersed on  $ZrO_2$ ”*, A Dissertation, Department of Chemistry, National Institute of Technology, ROURKELA.
52. Sohn J. R., Park M. Y. 1998, Journal of Industrial and Engineering Chemistry: *“Preparation and Characterization of Tungsten Oxide - Zirconia Catalyst”*, Vol. 4, No. 2, páginas 84-93.
53. Debasish Sarkar, Deepak Mohapatra, Sambarta Ray, Santanu Bhattacharyya, Sukumar Adak, Niren Mitra, 2006, Ceramics International: *“Synthesis and characterization of*

- sol-gel derived ZrO<sub>2</sub> doped Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanopowder*”, Department of Ceramic Engineering, National Institute of Technology.
54. Colomban P. H. 1989, Journal of Materials Science: “*Structure of oxide gels and glasses by infrared and Raman scattering*”, Vol. 24, No. 8, páginas: 3002–3010.
55. Rodríguez Erich, Mejía de Gutiérrez Ruby, Bernal Susan, Gordillo Marisol, 2009, Revista Facultad de Ingeniería Universidad de Antioquia: “*Efecto de los módulos SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y Na<sub>2</sub>O/SiO<sub>2</sub> en las propiedades de sistemas geopoliméricos basados en un metacaolín MK*”, ISSN 0120-6230, No. 49.
56. De Silva P., Sagoe-Crenstil K., 2008, Journal of Cement and Concrete Research, “*Medium-term phase stability of Na<sub>2</sub>O-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O geopolymer systems*”, Vol 38, páginas: 870-876.
57. Vega-Hernández M., Gutiérrez-Martínez A., Pérez-Hernández R., Rodríguez-Lugob V., 2002, Tesis de maestría, “*Generación de H<sub>2</sub> con catalizadores Ni/CeO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub> en la reacción de reformado de metanol en atmósfera oxidante*”, Universidad Autónoma de Puebla, Facultad de Ingeniería Química-BUAP.

## ANEXO

## TIPOS DE ISOTERMAS DE ADSORCIÓN E HISTERESIS

Una isoterma de adsorción describe el equilibrio de la adsorción de un material en una superficie a temperatura constante, representa la cantidad de material unido a la superficie de acuerdo a la forma de los poros del sólido las isotermas pueden ser de diferentes tipos como los que se muestran en la figura A1.



**Figura A1.** Tipos de isotermas de adsorción

La isoterma de tipo I es reversible y cóncava con respecto a la presión relativa  $P/P_o$  contra a adsorción  $n$ . el valor límite se aproxima cuando  $P/P_o$  tiende a 1, sin embargo, el valor de  $n$  empieza a incrementar a valores de  $P/P_o < 1$  y por lo tanto la isoterma tiende a exhibir histéresis o forma plana.

Este tipo de isoterma corresponde a sólidos no porosos o microporosos de diámetro inferior a  $25 \text{ \AA}$  y resulta de la adsorción que tiene lugar en poros delgados (por ejemplo el llenado de microporos) y que la cantidad  $n$  está controlada por el volumen del poro, la parte

horizontal corresponde aproximadamente a la formación de una capa monomolecular (monocapa) del gas adsorbido.

La isoterma reversible tipo II se caracteriza por una adsorción hasta que se forma una monocapa y el proceso continúa con adsorción en multicapas o sobre, éste tipo de isoterma se presenta en sólidos no porosos o macroporosos. A bajas presiones relativas la formación de una monocapa es el proceso predominante, mientras que a altas presiones relativas la adsorción de una multicapa toma lugar, el delgado adsorbato rápidamente se incrementa hasta que la presión de condensación ha sido alcanzada. Los procesos de monocapas y multicapas siempre se sobreponen. Este tipo se observa en sólidos macroporosos con diámetro de poro superiores a 200 Å.

El tipo III es una isoterma convexa con respecto a  $P/P_0$  en todo el intervalo y no exhibe histéresis. Esto es relativamente raro y es típico de un sistema en el cual las fuerzas de adsorción son muy débiles. Por ejemplo, la adsorción del vapor de agua sobre superficies de grafito o materiales polares.

Las isothermas del tipo IV son características de materiales teniendo poros dentro de un intervalo general de 2 a 50 nm (mesoporosos). A bajos valores de  $P/P_0$  la isoterma es muy similar al tipo II, y cuando se incrementa marcadamente la adsorción a valores de  $P/P_0$ , se obtiene una condensación capilar de poros y con esta condensación de poro se observa un efecto de histéresis. Isothermas de adsorción de este tipo son encontradas en catalizadores industriales, y la condensación capilar podría ser utilizada para determinar la distribución del tamaño de poro.

Las isothermas del tipo V no son muy comunes y son difíciles de interpretar, son muy similares a las del tipo III, en las cuales la interacción adsorbato-adsorbente es débil pero la condensación en el llenado de los poros a altos valores de  $P/P_0$ . Puede presentarse en sólidos de cualquier porosidad.

La isoterma tipo IV, no son muy comunes y son muy difíciles de interpretar. La presión a la cual la adsorción toma lugar depende de la interacción superficie-absorbato, si el sólido es energéticamente uniforme, el proceso en general sucede a presiones bien definidas. Si la superficie contiene pocos grupos de sitios uniformemente energéticos, un paso isotérmico debe ser esperado, cada paso corresponde a la adsorción de un grupo de sitios.

La porosidad, vista como la relación de volumen de los poros abiertos con el volumen total del sólido, se desarrolla, debido al aumento del entrecruzamiento y la formación de cuellos de botella, cuando la estructura reticular del gel se endurece lo suficiente para resistir la fuerza compresiva de la tensión superficial.

La clasificación de poros presentada a continuación fue propuesta por Deming ha sido oficialmente aceptada por la Unión Internacional de Química Pura y Aplicada (UIQPA):

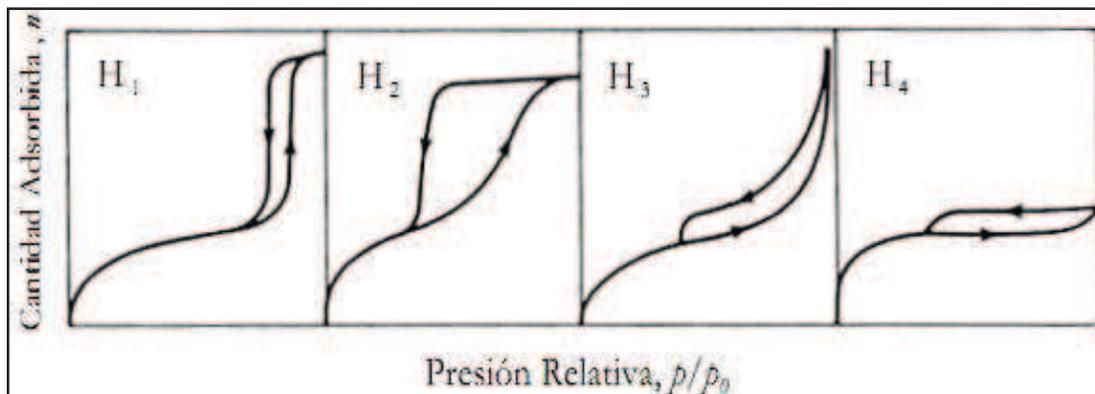
Microporos	Poros de menos de 20 Å
Mesoporos	Poros entre 20 y 500 Å
Macroporos	Poros mayores de 500 Å

En los microporos, el potencial de interacción entre las moléculas reactivas, es significativamente más alto que en los poros anchos, debido a la proximidad de las paredes y la cantidad de adsorbato absorbido de una presión dada.

En los mesoporos, tiene lugar la condensación capilar con su característico rizo de histéresis, mientras que en el intervalo de macroporos, los poros son tan amplios que es imposible dibujar la isoterma en detalle debido a la presión relativa toma valores cercanos a la unidad.

La mayoría de las isotermas con ciclo de histéresis pueden ser agrupadas según la clasificación IUPAC (Figura A2) en cuatro tipos, isotermas tipo H<sub>1</sub>, H<sub>2</sub>, H<sub>3</sub> y H<sub>4</sub>. La H<sub>1</sub> presenta un ciclo angosto, con sus ramas de adsorción y desorción paralelas entre sí. En contraste, la tipo H<sub>2</sub> se caracteriza por un ciclo de histéresis ancho, lo que se traduce en una

meseta pronunciada. Las histéresis tipo  $H_3$  y  $H_4$  no presentan meseta a presiones altas, por lo que a veces es dificultoso determinar la rama de desorción.



**Figura A2.** Tipos de lazos de histéresis

Cada una de estas isothermas está asociada con una, o varias, estructuras porosas, por ejemplo la isoterma  $H_1$  es obtenida de adsorbentes que tienen distribuciones de poros muy angostas, como por ejemplo los materiales MCM-41 (poros cilíndricos abiertos y cerrados) o aglomerados de partículas esféricas de tamaños y distribuciones aproximadamente uniformes. La mayoría de los óxidos inorgánicos (sílica gels) producen la tipo  $H_2$ , que por cierto, es la más común.

Los lazos tipo  $H_3$  y  $H_4$  se obtienen al trabajar con aglomerados de poros de placa paralelas (slit-shaped), como lo son las arcillas pilareadas. La tipo  $H_4$  también es característica de los carbones activados, pero en este caso la distribución de tamaños de poros está en el rango de los microporos. En esta última sección hemos visto como la geometría y el tamaño de los poros afecta la forma de la isoterma. Esto no lleva, a grandes rasgos, a poder clasificar un material dada la isoterma obtenida, y esto es justamente de lo que trata la caracterización de materiales.