

“2013, Año de la Lealtad Institucional y Centenario del Ejército Mexicano”

Ciudad Madero, Tamps; a **16 de Octubre de 2013.**

OFICIO No.: U1.574/13  
AREA: DIVISIÓN DE ESTUDIOS  
DE POSGRADO E INVESTIGACIÓN  
ASUNTO: AUTORIZACIÓN DE IMPRESIÓN DE TESIS

ING. CYNTHIA ELIZABETH RAZO CASTILLO  
NO. DE CONTROL G05070814  
P R E S E N T E

Me es grato comunicarle que después de la revisión realizada por el Jurado designado para su examen de grado de Maestría en Ciencias en Ingeniería Química, el cual está integrado por los siguientes catedráticos:

PRESIDENTE :	DRA. CLAUDIA ESMERALDA RAMOS GALVÁN
SECRETARIO :	DR. JOSÉ AARÓN MELO BANDA
VOCAL :	DR. RICARDO GARCÍA ALAMILLA
SUPLENTE:	DRA. REBECA SILVA RODRIGO
DIRECTOR DE TESIS :	DRA. CLAUDIA ESMERALDA RAMOS GALVÁN

Se acordó autorizar la impresión de su tesis titulada:

“OBTENCIÓN DE H<sub>2</sub> Y CS<sub>2</sub> A PARTIR DE CATALIZADORES DE METALES  
DE TRANSICIÓN SOPORTADOS EN ZrO<sub>2</sub>-CeO<sub>2</sub>”

Es muy satisfactorio para la División de Estudios de Posgrado e Investigación compartir con Usted el logro de esta meta.

Espero que continúe con éxito su desarrollo profesional y dedique su experiencia e inteligencia en beneficio de México.

ATENTAMENTE

“Por mi patria y por mi bien”

  
M.P. MARIA YOLANDA CHÁVEZ CINCO  
JEFA DE LA DIVISIÓN



c.c.p.- Minuta

Archivo

MYCHC\JLRA\jar





**SEP**  
SECRETARÍA DE  
EDUCACIÓN PÚBLICA

**INSTITUTO TECNOLÓGICO  
DE CIUDAD MADERO**



**DIVISIÓN DE ESTUDIOS DE POSGRADO E INVESTIGACIÓN**



"POR MI PATRIA Y POR MI BIEN"

**OBTENCIÓN DE H<sub>2</sub> Y CS<sub>2</sub> A PARTIR DE CATALIZADORES DE  
METALES DE TRANSICIÓN SOPORTADOS EN ZrO<sub>2</sub>-CeO<sub>2</sub>**

Para obtener el grado de:  
**MAESTRO EN CIENCIAS EN INGENIERÍA QUÍMICA**

Presenta:  
**Ing. Cynthia Elizabeth Razo Castillo**

Directora de Tesis:  
**Dra. Claudia Esmeralda Ramos Galván**

Cd. Madero, Tamaulipas

Noviembre de 2013

## RESUMEN

La presente tesis está enfocada hacia la síntesis, caracterización y prueba de los catalizadores para la reformación de metano con ácido sulfhídrico para la obtención de disulfuro de carbono e hidrógeno, a condiciones de operación más bajas y altos rendimientos, en comparación con los resultados obtenidos sin catalizador. Además de que el disulfuro de carbono tiene un alto valor económico y el hidrógeno es considerado como el combustible del futuro.

Se sintetizaron diversos catalizadores compuestos por un soporte a base de un óxido mixto de  $ZrO_2$ - $CeO_2$  en una relación de 1:4, 15% peso de óxido de molibdeno como fase activa y diversos promotores como el óxido de níquel, hierro, cromo, cobalto y manganeso en 5% en peso. El método de preparación empleado fue coprecipitación.

En la caracterización se empleó el método de BET para la determinación del área específica, se encontraron áreas de entre 22 y 101  $m^2/g$ . Las isothermas de adsorción-desorción corresponden a materiales mesoporosos. La difracción de rayos X mostró que todas las muestras preparadas fueron cristalinas y que están compuestas por una mezcla de fases. La espectroscopía infrarroja nos indica la presencia de los compuestos en los materiales.

Empleando la descomposición del 2-propanol se demostró la presencia solamente de sitios ácidos, ya que el producto de reacción mayoritariamente obtenido fue propileno, con una pequeña cantidad de diisopropil éter; los catalizadores obtenidos generan solo productos de deshidratación por lo que se descarta la presencia de sitios básicos. Mediante el TEM se pudo identificar la morfología y tamaño del cristal de los materiales sintetizados. La determinación de los productos de reacción durante la reformación de metano con ácido sulfhídrico se realizó mediante cromatografía de gases, los resultados indicaron que el catalizador de MM/ZC fue el que presentó una conversión de 70% con una producción de disulfuro de carbono de 63% y una producción de hidrógeno de alrededor del 80%

## ABSTRACT

The present work is focused on the synthesis, characterization and testing of catalysts for the reforming of methane with hydrogen sulfide for the production of hydrogen and carbon disulfide, at lower operating conditions and high yields as compared to the results obtained without catalyst. In addition to carbon disulfide has a high economic value and hydrogen is considered as the fuel of the future.

Various catalysts compounds were synthesized by a support based on a mixed oxide of  $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$  in a 4:1 ratio, 15% by weight of molybdenum oxide as the active phase and various promoters such as nickel oxide, iron oxide, chromium oxide, cobalt oxide and manganese oxide in 5% by weight. The preparation method used was coprecipitation.

In the characterization, the BET method was used for determining the specific area, areas were found between 22 and 101  $\text{m}^2/\text{g}$ . The adsorption-desorption isotherms indicate that are mesoporous materials. X-ray diffraction showed that all the prepared samples were crystalline and are composed of a mixture of phases. Infrared spectroscopy indicates the presence of compounds in materials.

Using the decomposition of 2-propanol only showed the presence of acid sites as the reaction product obtained was mostly propylene with a small amount of diisopropyl ether; catalysts obtained generate only dehydration products therefore discard the presence of basic sites. By TEM was identified morphology and crystal size of the synthesized materials.

The determination of the reaction products during the reforming of methane with hydrogen sulfide was performed using gas chromatography, the results indicated that the catalyst MM/ZC which was present a 70% conversion with a yield of 63% of carbon disulfide and a hydrogen production of about 80%

# ÍNDICE

	<b>Página</b>
Resumen	i
Abstract	ii
Índice	iii
Índice de tablas	v
Índice de figuras	vii
<b>Introducción</b>	<b>1</b>
<b>Capítulo I</b>	<b>3</b>
<b>1. Antecedentes</b>	<b>3</b>
1.1. Proceso Claus	3
1.2. Reformación de metano	4
1.3. Catálisis heterogénea	6
1.4. Catalizadores sólidos y sus características	7
1.5. Características y propiedades de los óxidos ZrO <sub>2</sub> -CeO <sub>2</sub>	9
1.6. Óxidos mixtos Ce <sub>1-x</sub> Zr <sub>x</sub> O <sub>2</sub>	12
1.7. Metales de transición	14
1.8. Antecedentes de estudios con ZrO <sub>2</sub> -CeO <sub>2</sub>	15
1.9. Método de co-precipitación	19
1.10. Método de impregnación con evaporación a sequedad del solvente	21
1.11. Descomposición del 2-propanol	22
<b>Capítulo II</b>	<b>25</b>
<b>2. Metodología experimental</b>	<b>25</b>
2.1. Síntesis del soporte por el método de co-precipitación	26
2.1.1. Reactivos	26

2.1.2. Parámetros de síntesis	27
2.2. Síntesis de los catalizadores	30
2.3. Caracterización de los catalizadores	33
2.3.1. Difracción de Rayos X (DRX)	33
2.3.2. Espectroscopía de infrarrojo (FTIR)	35
2.3.3. Adsorción física de N <sub>2</sub> (BET)	37
2.3.4. Espectroscopía de Absorción Atómica (AA)	39
2.3.5. Microscopía Electrónica de Transmisión (TEM)	41
2.3.6. Descomposición de 2-propanol	43
2.4. Reformación de metano con ácido sulfhídrico	45
<b>Capítulo III</b>	49
<b>3. Resultados y Discusión</b>	49
3.1. Difracción de Rayos X	49
3.2. Espectroscopía de infrarrojo (FTIR)	55
3.3. Adsorción física de N <sub>2</sub> (BET)	60
3.4. Espectroscopía de Absorción Atómica (AA)	64
3.5. Descomposición de 2-propanol	64
3.6. Reformación de metano con ácido sulfhídrico	72
3.7. Actividad Catalítica y Caracterización después de ser sometidos a la reacción de Reformación de CH <sub>4</sub> y H <sub>2</sub> S	68
3.7.1. Reformación de metano con ácido sulfhídrico	68
3.7.2. Difracción de Rayos X (DRX) después de reacción	72
3.7.3. Descomposición de 2-Propanol después de reacción	74
3.7.4. Microscopía Electrónica de Transmisión (TEM) después de reacción	78
<b>Conclusiones</b>	82
<b>Bibliografía</b>	85

## ÍNDICE DE FIGURAS

<b>Figura</b>	<b>Descripción</b>	<b>Página</b>
1.1	Diagrama de fase para el sistema $ZrO_2$ - $CeO_2$	13
1.2	Descomposición de 2-propanol en catalizadores ácidos y básicos	24
2.1	Metodología aplicada en la investigación	25
2.2	Diagrama general de síntesis del soporte	29
2.3	Diagrama de impregnación de fases activas y promotores al soporte.	32
2.4	Microplanta de descomposición de alcoholes	44
2.5	Sistema de reacción de la reacción de reformación de metano	45
3.1	Difractograma del óxido de circonio puro	49
3.2	Difractograma del óxido de cerio puro	50
3.3	Difractogramas de rayos X de Z, C y ZC	48
3.4	Difractogramas de rayos X de ZC y M/ZC	51
3.5	Difractogramas de rayos X de M/ZC y CoM/ZC	52
3.6	Difractogramas de rayos X de M/ZC y CrM/ZC	53
3.7	Difractogramas de rayos X de M/ZC y FM/ZC	53
3.8	Difractogramas de rayos X de M/ZC y NM/ZC	54
3.9	Difractogramas de rayos X de M/ZC y MM/ZC	54
3.10	Espectros FTIR de ZC y M/ZC	56
3.11	Espectros FTIR de M/ZC y FM/ZC	57
3.12	Espectros FTIR de CrM/ZC	58
3.13	Espectros FTIR de CoM/ZC	58
3.14	Espectros FTIR de NM/ZC	59
3.15	Espectros FTIR de MM/ZC	59
3.16	Isoterma de adsorción-desorción: a) NM/ZC y b) MM/ZC	62
3.17	Distribución del diámetro de poro de NM/ZC	63
3.18	Distribución del diámetro de poro de MM/ZC	63
3.19	Conversión del 2-propanol en CoM/ZC, FM/ZC y CrM/ZC	66

3.20	Selectividad hacia el propileno en CoM/ZC, FM/ZC y CrM/ZC	66
3.21	Selectividad hacia el éter diisopropílico en CoM/ZC, FM/ZC y CrM/ZC	67
3.22	Perfil de actividad catalítica del NM/ZC	69
3.23	Selectividad de disulfuro de carbono (CS <sub>2</sub> ) e hidrógeno (H <sub>2</sub> )	70
3.24	Perfil de actividad catalítica del catalizador MM/ZC	71
3.25	Selectividad de disulfuro de carbono (CS <sub>2</sub> ) e hidrógeno (H <sub>2</sub> )	72
3.26	Difractogramas de rayos X de NM/ZC: a) antes de reacción y b) después de reacción.	73
3.27	Difractogramas de rayos X de MM/ZC: a) antes de reacción y b) después de reacción.	73
3.28	Conversión del 2-propanol usando los catalizadores NM/ZC y SNM/ZC	74
3.29	Selectividad hacia el propileno y el éter diisopropílico en NM/ZC y SNM/ZC	75
3.30	Conversión del 2-propanol usando los catalizadores MM/ZC y SMM/ZC	76
3.31	Selectividad hacia el propileno en NM/ZC y SNM/ZC	76
3.32	Selectividad hacia el éter diisopropílico en NM/ZC y SNM/ZC	77
3.33	Imagen de campo claro del catalizador NM/ZC	79
3.34	Imagen de campo claro del catalizador NM/ZC después de la evaluación catalítica	79
3.35	Imagen de campo claro del catalizador MM/ZC	80
3.36	Imagen de campo claro del catalizador MM/ZC después de la evaluación catalítica	81

## ÍNDICE DE TABLAS

<b>Tabla</b>	<b>Descripción</b>	<b>Página</b>
2.1	Composición de los catalizadores a investigar	26
2.2	Nomenclatura de los catalizadores a investigar	26
2.3	Descripción de los reactivos utilizados para el soporte	27
2.4	Descripción de los reactivos utilizados para los catalizadores	30
2.5	Tamaños de poro	38
2.6	Condiciones de operación para la reacción de 2-propanol.	44
3.1	Fases cristalinas detectadas por DRX	55
3.2	Resumen de las frecuencias (FTIR) de los materiales analizados	60
3.3	Propiedades texturales de los sólidos catalíticos	60
3.4	Propiedades texturales de bibliografía	60
3.5	Resultados de la Espectroscopía de Absorción Atómica	64
3.6	Descomposición del 2-propanol con materiales a base de M/ZC dopados con promotores	67
3.7	Resumen de resultados obtenidos de la planta de reformación de metano con ácido sulfhídrico para el material de NM/ZC	69
3.8	Resumen de resultados obtenidos de la planta de reformación de metano con ácido sulfhídrico para el material de MM/ZC	71
3.9	Fases cristalinas detectadas por DRX	74
3.10	Descomposición del 2-propanol con materiales a base de M/ZC dopados con promotores	77

## INTRODUCCIÓN

Las nuevas reglamentaciones ambientales imponen una reformulación de los combustibles e incentivan la búsqueda de fuentes alternas de energía, con el objeto de disminuir la contaminación ambiental, esto, a su vez, obliga a modificar los procesos de la refinería, con el fin de adaptarse a esta nueva normatividad.

El Instituto Mexicano del Petróleo (IMP) dio a conocer que la producción diaria de azufre en las subsidiarias Pemex Gas, Petroquímica Básica y Pemex Refinación asciende a cerca de tres mil 500 toneladas diarias, lo cual hace 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.<sup>[1]</sup>

Esto ha provocado la búsqueda de nuevos procesos industriales, entre ellos se encuentra la reformatión de metano con ácido sulfhídrico, la cual es una evidencia experimental constatada 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), generando un gasto económico extra para el logro de buenas conversiones. Es por esto que se tiene que buscar nuevas alternativas y una de estas es el uso de catalizadores sólidos que disminuyan costos y generen altas conversiones.

Las mezclas de óxidos mixtos han tomado un gran interés como nuevo materiales catalíticos. Las características de diversos óxidos metálicos, la influencia de la adición de ciertos iones y los parámetros de síntesis afectan sus propiedades.

El óxido de circonio ha recibido mucha atención como catalizador para una gran variedad de reacciones tales como hidrogenación de hidrocarburos, cracking, deshidrogenación e hidrodesulfuración, el comportamiento de la circonia en estas reacciones se debe a una combinación especial de sus propiedades superficiales como la preservación de sitios ácidos y básicos, y sus propiedades oxidantes y reductoras por el otro.

En la actualidad el óxido de cerio se ha convertido en el foco de investigaciones diversas debido a sus aplicaciones industriales en áreas tales como la de cerámicos de alta temperatura, catálisis y aplicaciones como celdas de combustible.

La adición del óxido de cerio a la circonia provoca: una gran estabilidad térmica, un incremento en el área superficial de los catalizadores de 3 a 20-55 m<sup>2</sup>/g aproximadamente dependiendo de la composición del soporte, la estabilidad de la fase tetragonal del ZrO<sub>2</sub>, alta capacidad de almacenamiento de oxígeno, disminución en la intensidad en los picos de difracción. Los óxidos de cerio han sido utilizados en diversas reacciones como las reacciones de combustión, las reacciones de reformación y descomposición del metanol y en la reformación de etanol con vapor de agua.<sup>[2]</sup>

En el presente trabajo se sintetizó el óxido de circonio con el óxido de cerio, adicionándole como promotor el óxido de molibdeno y como fase activa el óxido de níquel, fierro, cromo, manganeso y cobalto, estudiando el efecto de la adición del promotor y la fase activa en las propiedades estructurales, así como la basicidad de estos materiales para el uso en la reformación de metano con ácido sulfhídrico para obtener hidrógeno el cual se considera como el combustible del futuro.

Por lo anterior, el objetivo de esta investigación es desarrollar alternativas de catalizadores con alto potencial de rendimiento hacia hidrógeno y disulfuro de carbono, analizando sus comportamientos, características y eficiencias catalíticas con el fin de lograr máximas conversiones a condiciones moderadas de operación.

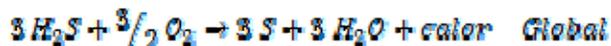
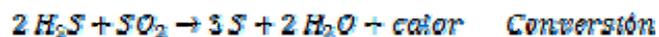
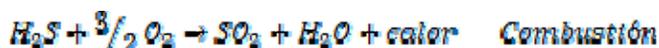
## CAPITULO I

### 1. Antecedentes

#### 1.1 Proceso Claus

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.

El proceso Claus sigue siendo una herramienta útil de evasión de emisiones a la atmósfera de gas ácido el cual posee efectos negativos en la salud humana y contribución a la formación de lluvia ácida, es de alto costo y de complicado proceso. Mediante este proceso se logra la conversión del ácido sulfhídrico (H<sub>2</sub>S) en azufre elemental con una recuperación de 97.5 %.



El azufre se recupera en su fase líquida y se tiene que mantener a una temperatura de 130°C en pozas especiales. De esta manera se tiene que enviar “caliente” en barco al mercado; por ende, la suma de costos asociados a la extracción, transporte con calentamiento, operación y riesgos hacen poco rentable su comercialización, especialmente con los precios actuales que oscilan alrededor de 40 dólares la tonelada.<sup>[3]</sup>

Pemex requiere resolver esta problemática desarrollando nuevos procesos que eliminen el azufre de las corrientes gaseosas, evitando el proceso Claus. Esto ha provocado la búsqueda de nuevos procesos industriales, entre ellos se encuentra la reacción directa del metano con el ácido sulfhídrico. Esta ruta permite recuperar hidrógeno (considerado como el combustible del futuro) y disulfuro de carbono, el cual presenta un precio en el mercado cuatro veces mayor que el azufre.



La reformación catalítica del metano se ha venido investigando a lo largo de los años, sin embargo estas investigaciones están basadas en pruebas con extremas condiciones de operación para el logro de buenas conversiones. A condiciones moderadas de operación solo se han logrado bajas conversiones de los productos deseados; se cree que esta deficiencia sea a causa del uso de catalizadores másicos o soportes simples que no satisfagan, dadas sus características catalíticas, las necesidades de activación, selectividad y/o estabilidad requeridas para esta reacción.

## **1.2 Reformación de metano**

La función de la reformación es mejorar el octanaje de la *nafta pesada* del “topping”, o nafta virgen, por reacción sobre un catalizador. El proceso modifica la estructura molecular, reforma los hidrocarburos involucrados, sin cambiar el número de átomos de carbono, convirtiéndolos en componentes de alto octanaje. Es también la principal fuente de obtención de aromáticos en la industria petroquímica. El proceso produce hidrógeno, elemento muy valioso para su utilización en procesos de hidrogenación.<sup>[4]</sup>

### Disulfuro de carbono

El disulfuro de carbono es un líquido incoloro, volátil con la fórmula  $CS_2$ . Este compuesto se utiliza a menudo como un componente básico en la química orgánica como un disolvente industrial y de laboratorio.

Tiene un olor similar al éter, pero las muestras comerciales suelen ser contaminadas con impurezas que le dan un desagradable olor típico. Se trata de un líquido inmiscible con agua soluble y sólo unos pocos en esto. Es un suplemento ideal para el yodo, azufre, fósforo, grasas, aceites vegetales, ceras y goma.

### *Aplicaciones*

La mayor parte del sulfuro de carbono se emplea en la fabricación de fibras de celulosa. En presencia de sosa forma con la celulosa xantogenatos solubles que se pasan por inyectores y

luego se precipitan. Los xantogenatos de cobre se utilizan como plaguicidas. En química se utiliza a veces de disolvente en la espectroscopía de infrarrojo ya que no presenta bandas de absorción en las zonas de absorción por vibración C-H o C-O. El sulfuro de carbono es compuesto de partida en la síntesis de tetratiofulvalenos que han ganado últimamente importancia como semiconductores orgánicos.<sup>[5]</sup>

Los productos de reacción con aminas, los ditiocarbamatos, tienen cierta importancia en el proceso de vulcanización. El fósforo blanco disuelto en sulfuro de carbono ha sido utilizado en la construcción de bombas incendiarias.

### Hidrógeno

El hidrógeno es el elemento más abundante del Universo. Representa, en peso, el 92% de la materia conocida; del resto, un 7% es de He y solamente queda un 1% para los demás elementos.

En nuestro planeta es el 10º elemento más abundante en la corteza terrestre lo encontramos combinado en forma de agua (su compuesto más abundante; cubre el 80% de la superficie del planeta), materia viva (hidratos de carbono y proteínas; constituye el 70% del cuerpo humano), compuestos orgánicos, combustibles fósiles (petróleo y gas natural), etc.

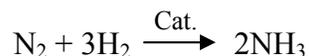
Las favorables propiedades del hidrógeno para ser utilizado como combustible son bien conocidas desde la antigüedad:

- Reservas prácticamente ilimitadas.
- Facilidad de combustión completa.
- Bajo nivel de contaminantes atmosféricos. En estos momentos, con especial atención a la ausencia de CO<sub>2</sub> entre los productos de combustión.<sup>[6]</sup>

### *Aplicaciones*

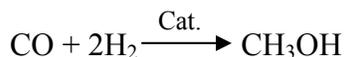
Las aplicaciones industriales más importantes del hidrógeno son:

- i. En el proceso de síntesis del amoníaco o proceso Haber:



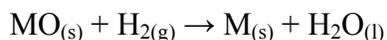
- ii. Proceso de síntesis de metanol:

[cat] = cobalto



Este proceso adquirió gran importancia sobre todo en los años de la crisis del petróleo, como síntesis de combustibles alternativos.

- iii. El hidrógeno se utiliza también para transformar diferentes óxidos metálicos en metales (como los de plata, cobre, plomo, bismuto, mercurio, molibdeno y wolframio):



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

### 1.3 Catálisis heterogénea

La catálisis se puede dividir en catálisis homogénea y heterogénea. La catálisis homogénea es la que se encuentra en la misma fase que los componentes en una reacción química, mientras que en la heterogénea están presentes en una fase diferente a los reactivos. El catalizador es insoluble en los sistemas químicos en los cuales provoca la transformación y forma una fase distinta muy a menudo sólida. Existen dos fases y una superficie de contacto. La reacción se lleva a cabo en esta superficie de contacto y el fluido es una reserva de moléculas por transformar o que ya reaccionaron. <sup>[7]</sup>

Para que la reacción se produzca, uno o más de los reactivos se deben difundir a la superficie del catalizador y absorberse en él. Después de la reacción, los productos deben desorberse de la superficie y difundir lejos de la superficie del sólido. Con frecuencia, este transporte de reactivos y productos de una fase a otra desempeña un papel dominante en la limitación de la velocidad de reacción.

Las etapas que se llevan a cabo en una reacción catalítica heterogénea son las siguientes:

1. Los reactivos pasan desde la fase fluida hasta la superficie externa del sólido, por difusión
2. Los reactivos pasan desde la superficie de la partícula hasta el interior de los poros, por difusión
3. Los reactivos entran en contacto con el catalizador y se adsorben sobre los centros activos
4. Reacción química en el centro activo y formación de productos
5. Los productos se separan (desorben) de los centros activos
6. Los productos salen por difusión desde el interior de los poros hasta la superficie exterior de la partícula
7. Los productos se difunden desde la superficie externa de la partícula hasta la fase fluida. <sup>[8]</sup>

#### **1.4 Catalizadores sólidos y sus características**

Un catalizador es una sustancia que acelera la velocidad de reacción u es recuperado al final del proceso y su principal función es disminuir la energía de activación, y si es posible con una barrera de menor energía. La mayoría de los procesos en catálisis utilizan catalizadores sólidos. 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

La *fase activa*, como su nombre lo indica, es la directamente responsable de la actividad catalítica. Puede ser una sola fase química o un conjunto de ellas, sin embargo, se caracteriza porque ella sola puede llevar a cabo la reacción en las condiciones establecidas. Puede ser un metal (Pt, Ru, Cu, etc.) un óxido (CuO, RuO, etc) ó bien la combinación de varios elementos. Se debe distinguir entre dos tipos de catalizadores, los másicos y los soportados.

Los primeros están constituidos exclusivamente por fase activa aún cuando no presenten en ellos sitios activos en cualquier punto de su masa, como por ejemplo las zeolitas. Los soportados mantienen, en su mayoría, un metal como fase activa el cuál se encuentre con interacción directa con el soporte, de esta forma proporciona un área de contacto adecuada para la reacción catalítica.

El *soporte* es la matriz sobre la cual se deposita la fase activa y el que permite optimizar sus propiedades catalíticas. Este soporte puede ser poroso y por lo tanto presentar un área superficial por gramo elevada. Si la reacción química es suficientemente lenta; el soporte también debe tener resistencia mecánica elevada si se usan flujos muy rápidos, o tener resistencia térmica si la reacción es llevada a cabo en altas temperaturas.

El *promotor* es aquella sustancia que incorporada a la fase activa o al soporte en pequeñas proporciones, permite mejorar las características de un catalizador en cualquiera de sus funciones de actividad, selectividad o estabilidad. <sup>[8-9]</sup>

Los metales que catalizan las reacciones de hidrogenación usualmente quimisorben el hidrógeno no muy fuerte y lo disocian hemolíticamente. Son esencialmente metales del grupo VIII (Fe, Co, Ni, Pt, Pd, Rh, etc.) y el cobre en el grupo IV.

Los sólidos catalíticos poseen en general fuertes campos interatómicos del tipo iónico o metálico. En general compuestos orgánicos covalentes son no catalíticos. Un requerimiento fundamental es que la estructura catalítica sea estable bajo las condiciones de reacción.

Los catalizadores óxidos pueden ser clasificados en dos tipos: por estructura o por su enlace con el oxígeno. Aquellos que son de estructura iónica en los cuales los átomos de oxígeno son fácilmente transferidos, la sustancia puede ser un buen catalizador de oxidación parcial; en general la movilidad de los átomos de oxígeno causa que se formen óxidos no estequiométricos, por ejemplo  $\text{MoO}_3$  y mezclas de algunos óxidos como  $\text{Sb}_2\text{O}_3 - \text{SnO}_2$ ,  $\text{Bi}_2\text{O}_3 - \text{MoO}_3$ , y  $\text{MoO}_3 - \text{V}_2\text{O}_5$ .

Los óxidos en los cuales el oxígeno está más fuertemente amarrado son estables aun en presencia de hidrógeno y pueden actuar como catalizadores de deshidrogenación en condiciones en las cuales los metales, tradicionalmente usados para estas reacciones, son fácilmente desactivados por depósitos carbonáceos, por ejemplo  $\text{CeO}_2$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ .<sup>[10]</sup>

### **1.5 Características y propiedades de los óxidos $\text{ZrO}_2$ y $\text{CeO}_2$**

#### Óxido de circonio ( $\text{ZrO}_2$ )

El óxido de circonio conocido comercialmente como circonia, es uno de los materiales más importantes hoy día, a nivel industrial y científico debido a su naturaleza refractaria, buenas propiedades mecánicas, conductividad iónica, resistencia al ataque de álcalis y a la oxidación.

Sin embargo, existen algunas limitaciones en cuanto a su uso, cuando es sometida a altas temperaturas, por lo que es deseable utilizar algún método que permita modificar y mejorar las propiedades físicas del material. Se ha comprobado que la adición de pequeñas cantidades de óxidos (agentes dopantes) logran este propósito, generando una “circonia estabilizada”.

Así por ejemplo, el magnesio ( $\text{MgO}$ ) y el calcio ( $\text{CaO}$ ) mejoran las propiedades mecánicas y el cerio ( $\text{CeO}_2$ ) mejora las propiedades eléctricas (conducción iónica). El  $\text{ZrO}_2$  se presenta en tres estructuras cristalinas diferentes: Monoclínica (Badeleyita) que se da a temperatura ambiente, es la más común, tetragonal y cúbica.

**Fase monoclinica:** es una fase estable a temperaturas inferiores a 1170-1200°C. Los cationes ( $Zr^{4+}$ ) están situados en planos paralelos al eje “z” y separados por los planos de aniones ( $O^{2-}$ ). Cada ión  $Zr^{4+}$  está rodeado por siete iones de oxígeno, de tal forma que está coordinado triangularmente con los iones de oxígeno de un plano y tetraédricamente con los iones de oxígeno de otro plano. El espesor de las capas es mayor cuando los iones de Zr están separados por iones del plano al que está coordinado triangularmente que cuando lo están de los iones de oxígeno del plano al que se coordina tetraédricamente.

**Fase tetragonal:** es una fase estable a temperaturas que oscilan entre 1170 -1200°C a 2370°C. Posee una estructura donde cada ión  $Zr^{4+}$  está rodeado por ocho iones de oxígeno, cuatro de ellos a una distancia de 2.455 Å y los otros cuatro a una distancia de 2064 Å. Esta estructura es similar a una distorsión de la fluorita.

**Fase cúbica:** es una fase estable a una temperatura comprendida entre 2370°C hasta la temperatura de fusión que es aproximadamente a 2680°C. Tiene una estructura donde cada ión de  $Zr^{4+}$  está coordinado con ocho iones de oxígeno equidistantes y a su vez, cada ion de oxígeno está coordinado tetraédricamente con cuatro iones de  $Zr^{4+}$ , similar a una estructura fluorita con los iones de  $Zr^{4+}$  formando una subred cúbica centrada en las caras y los iones de oxígeno formando una subred cúbica simple. <sup>[11]</sup>

La fase estable a temperatura ambiente y hasta 1170°C es la monoclinica, por encima de esta temperatura y hasta 2370°C, se encuentra la fase tetragonal, y a temperaturas mayores se obtiene la fase cúbica.

Mediante el agregado de óxidos de metales trivalentes o tetravalentes ( $Y_2O_3$ ,  $CeO_2$ , etc.) es posible retener a temperatura ambiente la fase tetragonal en forma metaestable. Esta fase recibe el nombre de forma t'. Aumentando el contenido de dopante, el cociente axial c/a tiende a la unidad.

Con contenidos de dopante aún mayores es posible estabilizar en forma completa la fase cúbica a temperatura ambiente.

La circonia presenta las siguientes características principales:

- a) Alta temperatura de fusión
- b) Resistente y alta tenacidad
- c) Baja conductividad térmica
- d) Elevada dureza
- e) Resistencia a la corrosión química
- f) Densidad: 5.8 g/cm<sup>3</sup>
- g) Insoluble en agua
- h) Soluble en HF, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, HNO<sub>3</sub> y HCl (calientes)
- i) Índice de refracción: 2.13

Los óxidos de circonio han atraído la atención de un gran número de investigadores como soportes interesantes en sistemas catalíticos heterogéneos, ya que el ZrO<sub>2</sub> 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 del ZrO<sub>2</sub> es su baja área específica, la cual puede ser modificada por la presencia de un dopante. <sup>[11-12]</sup>

#### Oxido de cerio (CeO<sub>2</sub>)

En la actualidad el óxido de cerio se ha convertido en el foco de investigaciones diversas debido a sus aplicaciones industriales en áreas tales como la de cerámicos de alta temperatura, catálisis y aplicaciones como celdas de combustibles.

El cerio fue descubierto en 1803 por los químicos suecos Jons Jacob Berzelius y Wilhelm Hisinger y, el mismo año independientemente por el químico alemán Martín Heinrich Klaproth; el elemento metálico puro no fue aislado hasta 1875. El cerio es el único metal de los lantánidos que puede separarse fácilmente de los demás. Tiene un punto de fusión de 798°C, un punto de ebullición de 3443°C, una densidad de 6.77 g/cm<sup>3</sup> y su masa atómica es de 140.12; los óxidos de cerio son usados como catalizadores para reducir las emisiones de gas al medio ambiente.

El  $\text{CeO}_2$  ha sido utilizado como uno de los principales componentes de los convertidores catalíticos para los escapes de los automóviles, donde convierte simultáneamente monóxido de carbono, hidrocarburos y óxidos de nitrógeno. Su mayor cualidad es, que es capaz de funcionar en los agentes oxidantes y reductores que se dan bajo las condiciones de trabajo en los automóviles, actuando como suministrador de oxígeno. Sin embargo aún es limitado su uso debido a sus propiedades texturales poco adecuadas: área específica y estabilidad térmica bajas.

Dentro de sus características catalíticas podemos destacar una mejora en la actividad del catalizador, un aumento en la estabilidad del soporte, supresión de las fuertes interacciones existentes entre el rodio y la alúmina y la promoción de la dispersión de la fase activa compuesta por metales nobles.<sup>[2, 13]</sup>

## 1.6 Óxidos mixtos $\text{Ce}_{1-x}\text{Zr}_x\text{O}_2$

Son aquellos que están formados por dos elementos distintos y oxígeno. Los óxidos mixtos se consiguen por fusión a altas temperaturas de los dos óxidos correspondientes que se quieren mezclar. No vale con "juntarlos y calentar", porque eso no garantiza que la fusión sea perfecta, es decir, un óxido mixto tiene una estructura cristalina diferente a los óxidos que lo conforman, y si simplemente lo juntamos y calentamos, lo que obtenemos son puntos de la masa sólida donde hay estructura de uno con impurezas del otro, y viceversa en el otro lado. A veces ni siquiera molerlos finamente es suficiente.

Todos los materiales catalíticos presentan fases cristalinas asociadas con la circonia (fase tetragonal y monoclinica) y el cerio (fase cúbica). La adición del óxido de cerio a la circonia favorece el área específica de los óxidos mixtos  $\text{Ce}_{1-x}\text{Zr}_x\text{O}_2$ , la estabilidad de la fase t- $\text{ZrO}_2$ , disminución en la intensidad en los picos de difracción, adicionalmente muestra una segregación de fases en el óxido con 50% en peso de cerio identificándose la fase cerianita y la fase tetragonal del compuesto.<sup>[14]</sup>

Ha demostrado mejorar las propiedades del mismo: la capacidad de almacenar oxígeno aumenta, la movilidad de oxígeno aniónico se ve mejorada y las propiedades redox del sistema se ven también modificadas; la modificación de estas propiedades ha sido explicada como consecuencia de la creación de defectos que facilitan la movilidad del ión  $O^{2-}$  por un mecanismo de difusión de vacantes, ocasionados por una distorsión en la red cúbica del  $CeO_2$  al introducir parcialmente el  $Zr^{4+}$ , con un menor radio iónico,  $Zr^{4+} = 0.84 \text{ \AA}$ , en los sitios catiónicos correspondientes al  $Ce^{4+}$ , con un radio atómico de  $Ce^{4+} = 0.97 \text{ \AA}$ . De igual manera, la introducción de Zr en el sistema para la formación de soluciones sólidas induce cambios texturales en los materiales sintetizados, provee al material de mayor estabilidad térmica al inhibir el sinterizado del material y mejora la dispersión de los metales nobles en la superficie del óxido mixto.

Los óxidos mixtos  $Ce_{1-x}Zr_xO_2$  se han empleado como soportes en distintas reacciones como la oxidación selectiva de CO, reacciones de combustión, la reacción de desplazamiento agua-gas, en las reacciones de reformación y de descomposición de metanol, y en la reformación de etanol con vapor de agua. Como se muestra en la figura 1.1, a temperaturas por debajo de los 1273 K el diagrama de fase muestra una fase monoclinica (m) para una cantidad de ~10% molar de  $CeO_2$  mientras que para un contenido más alto del 80% se presenta una fase cubica (c).

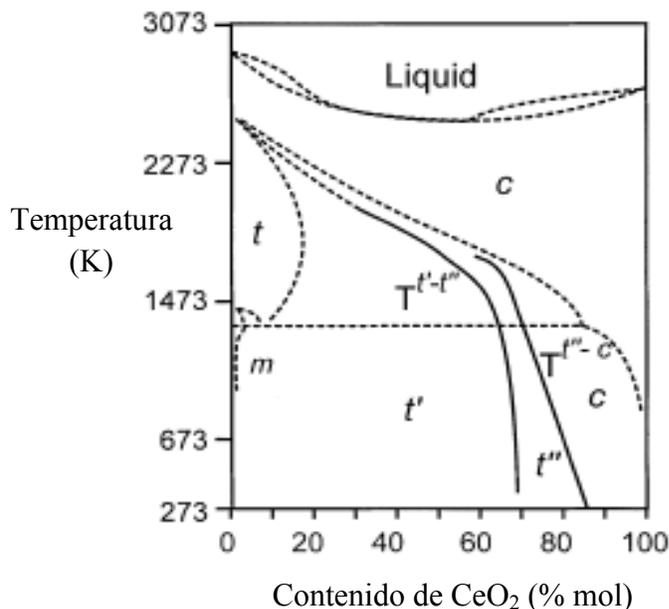


Figura 1.1.- Diagrama de fase para el sistema  $ZrO_2-CeO_2$

Las características del catalizador tienen una gran influencia en el desempeño del mismo por lo que el método de síntesis empleado es un parámetro que determina en gran medida las propiedades catalíticas de los sistemas preparados. Los óxidos mixtos  $ZrO_2-CeO_2$  se pueden preparar por varios métodos de síntesis, siendo los principales el de coprecipitación y sol-gel.<sup>[13, 15]</sup>

La ventaja que presenta el método de coprecipitación sobre los otros métodos es que requiere de condiciones de operación amables (temperaturas menores a  $80^\circ C$  y presión atmosférica) para conseguir formar soluciones sólidas entre el Ce y el Zr, además de altas áreas superficiales, a pesar de la sencillez del mismo. Este método de preparación fue estudiado recientemente por Velu S. y colaboradores mediante un análisis del efecto de las condiciones de síntesis (precursor empleado, control de pH durante la precipitación y condiciones de calcinación y secado) en las propiedades finales de los óxidos preparados. Los autores concluyeron que el parámetro de síntesis más importante fue el precursor empleado ya que fue éste el que definió las propiedades estructurales y texturales, así como la reducción de los materiales preparados.<sup>[16]</sup>

## **1.7 Metales de transición**

Los metales de transición o elementos de transición son aquellos elementos químicos que están situados en la parte central del sistema periódico, en el bloque d, cuya principal característica es la inclusión en su configuración electrónica del orbital d, parcialmente lleno de electrones. Esta definición se puede ampliar considerando como elementos de transición a aquellos que poseen electrones alojados en el orbital d.

El nombre de "transición" proviene de una característica que presentan estos elementos de poder ser estables por sí mismos sin necesidad de una reacción con otro elemento. Cuando a su última capa de valencia le faltan electrones para estar completa, los extrae de capas internas. Con eso es estable, pero le faltarían electrones en la capa donde los extrajo, así que los completa con otros electrones propios de otra capa. Y así sucesivamente; este

fenómeno se le llama "Transición electrónica". Esto también tiene que ver con que estos elementos sean tan estables y difíciles de hacer reaccionar con otros.

Los metales de transición forman buenos catalizadores homogéneos y heterogéneos, por ejemplo el hierro es el catalizador para el proceso de Haber y tanto el níquel como el platino son utilizados para la hidrogenación de alquenos. Esto es porque son capaces de reaccionar bajo numerosos estados de oxidación y como consecuencia de ello formar nuevos compuestos proveyendo una ruta de reacción alternativa con una energía de activación más baja. Las propiedades físicas generales son: la mayoría de los metales de transición tienen una estructura compacta y sus puntos de ebullición y de fusión son altos.

Los metales del grupo VIII B son los metales más usados en las reacciones de hidrogenación y catálisis heterogénea en general. Metales como el níquel, rodio, platino y paladio son los metales usados más frecuentemente en reacciones de síntesis. En cambio otros como Fe son usados para reacciones específicas o como promotores, junto al cobre y la plata pertenecientes al grupo IB. <sup>[17]</sup>

Los principales sistemas estudiados han sido catalizadores de Ni, Co, Pt, Pd y Rh soportados en distintos óxidos. Al realizar el análisis bibliográfico se observó que los catalizadores de Rh son, en general, más activos para la ruptura del enlace carbono-carbono del etanol en comparación con los demás sistemas estudiados, por lo que es posible obtener altas conversiones a temperaturas bajas y con tiempos de contacto menores. Por ejemplo, los catalizadores de Ni, son catalizadores que favorecen la reacción de desplazamiento agua-gas, además de ser activos para la reformación de metano; además se presentan como una alternativa más económica en comparación con otros metales.

## **1.8 Antecedentes de estudios con $ZrO_2$ - $CeO_2$**

Investigaciones recientes reportan que el óxido de circonia ( $ZrO_2$ ) ha presentado importantes propiedades catalíticas, asimismo se ha encontrado que el óxido de cerio

(CeO<sub>2</sub>) tiene una alta capacidad de almacenar oxígeno lo cual se asocia a una mejor conversión. [18]

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 [19]

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. [20]

Martinez 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: MoCr/ZrO<sub>2</sub>-LaO, MoCr/ZrO<sub>2</sub>-SBA-15 y MoCr/ZrO<sub>2</sub>-Sm<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; determinaron que a 800 °C se obtienen los mejores resultados de actividad catalítica [21].

En otro estudio, Breen y colaboradores trabajaron con catalizadores de Pd, Pt, Rh y Ni utilizando Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y CeO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub> como soportes. Los autores trabajaron en un intervalo de temperaturas entre 400 y 750°C, obteniendo altas selectividades de H<sub>2</sub> y un aumento en la gasificación del etanol a temperaturas mayores de 550°C. El efecto de los metales en cada soporte fue distinto, siendo que la mayor actividad en el Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> fue obtenida con Rh, mientras que en el caso del CeO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub>, los metales Pt y Rh fueron mejores en términos de actividad y selectividad. En cuanto al efecto de los soportes en la reformación del etanol, la alúmina permitió alcanzar mayores conversiones que, sin embargo, resultaron

principalmente de la deshidratación del etanol hacia etileno, un compuesto no deseado debido a que éste podría adsorberse fuertemente en los sitios activos metálicos además de formar coque. [22]

Martinez 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: MoCr/ZrO<sub>2</sub>-LaO, MoCr/ZrO<sub>2</sub>-SBA-15 y MoCr/ZrO<sub>2</sub>-Sm<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; determinaron que a 800 °C se obtienen los mejores resultados de actividad catalítica [23].

Al trabajar con catalizadores de NiO soportados sobre varios sistemas compuestos de CeO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub>, a 600°C, D. Srinivas y colaboradores encontraron que estos sistemas fueron altamente selectivos hacia la producción de hidrógeno, con alta estabilidad al ser probados en una alimentación de bioetanol (H<sub>2</sub>O:C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH = 8:1) con 5 ppm de azufre. [24]

Finalmente, entre las investigaciones más recientes se encuentra el trabajo de Hori C. y col. en el que se emplearon catalizadores de Rh soportados en Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, Ce<sub>0.8</sub>Zr<sub>0.2</sub>O<sub>2</sub> y Ce<sub>0.13</sub>Zr<sub>0.87</sub>O<sub>2</sub>. Los autores encontraron un efecto importante del soporte, en especial para temperaturas menores a 500°C. Por debajo de este límite los catalizadores soportados en Ce<sub>x</sub>Zr<sub>1-x</sub>O<sub>2</sub> mostraron selectividades mayores de H<sub>2</sub>, en comparación con el soportado en Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. [25]

El óxido de circonio ha recibido mucha atención como catalizador para una gran variedad de reacciones tales como hidrogenación de hidrocarburos, cracking, deshidrogenación e hidrodesulfuración, el comportamiento de la circonia en estas reacciones se debe a una combinación especial de sus propiedades superficiales como la preservación de sitios ácidos y básicos, y sus propiedades oxidantes y reductoras por el otro.

Hernández-Vega y col., estudiaron catalizadores del tipo Ni/CeO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub> para la generación de H<sub>2</sub> en la reacción de reformado de metanol en atmósfera oxidante destacando las bondades de ZrO<sub>2</sub> y CeO<sub>2</sub> como supresores de la formación de carbono en la superficie del metal, explican sus resultados que la adición de óxido de cerio a la circonia provoca un

incremento en el área superficial de los catalizadores de 3 a 20-55 m<sup>2</sup>/g dependiendo de la composición del soporte, tienen la capacidad de dispersar mejor el metal y existe una mayor interacción metal-soporte. Las pruebas de actividad catalítica mostraron que la adición de ceria al soporte de circonia favorece la actividad catalítica de los catalizadores en la reacción de reformado de metanol en presencia de oxígeno, y la selectividad hacia el hidrógeno se ve favorecida en los materiales ricos en ceria. [26]

Los metales de Cu, Zn, Mn, Fe y Co soportados en óxido de molibdeno fueron probados en la reacción de la deshidrogenación oxidativa de propano a una temperatura de 600°C, con una alimentación de 29% de propano y 71% de aire, Palacio L. A. y col. encontraron que los únicos catalizadores que se mantuvieron intactos a la temperatura usada para dicha reacción fueron MnMoO<sub>4</sub>, CuMoO<sub>4</sub> y CoMoO<sub>4</sub>; de los cuales el MnMoO<sub>4</sub> fue el que obtuvo la mayor conversión con una alta selectividad hacia el propeno. Después variaron la temperatura desde 400°C hasta 600°C de los tres materiales anteriormente mencionados, concluyendo que conforme va aumentando la temperatura de reacción la conversión va en aumento. [27]

Xue y col., estudiaron catalizadores de óxidos mixtos de Ce<sub>1-x</sub>Ni<sub>x</sub>O en la reacción de deshidrogenación oxidativa de etilbenceno con una relación de O<sub>2</sub>/EB de 0.8, a una temperatura de 450°C variando las concentraciones de cerio y níquel, los mejores resultados fueron los del catalizador de Ce<sub>0.90</sub>Ni<sub>0.10</sub>O, el cual arrojó una conversión de 63.8% y una selectividad de estireno de 86.3%. Después se realizó la misma reacción variando los metales tales como Mn, Zr, Al, Sn y Ni con 10%wt y 90%wt de Ce; a continuación se muestran los resultados de la actividad de los materiales en orden descendente: Ce<sub>0.90</sub>Ni<sub>0.10</sub>O > Ce<sub>0.90</sub>Mn<sub>0.10</sub>O > Ce<sub>0.90</sub>Sn<sub>0.10</sub>O > CeO<sub>2</sub> > Ce<sub>0.90</sub>Zr<sub>0.10</sub>O > Ce<sub>0.90</sub>Al<sub>0.10</sub>O. [28]

El metanol es una de las principales fuentes de hidrógeno y este puede obtenerse por tres vías catalíticas, principalmente por el reformado con vapor de agua y oxígeno el cual ofrece cero producciones de SO<sub>2</sub>, baja temperatura de reacción y baja formación de CO. Los metales del grupo VIII, tales como Cu, Ni, Pd y Pt han resultado activos en la

transformación de metanol, aunque el Pt y el Pd son menos selectivos y producen principalmente CO. [29]

Megalofonos y Papayannakos estudiaron la reacción de reformación de metano con ácido sulfhídrico enfocados en la producción de hidrógeno, la experimentación fue llevada a cabo en un reactor tubular, inicialmente sin catalizador, y después utilizando un catalizador de MoS<sub>2</sub> como agente másico catalítico, con una temperatura de 973 a 1098 °K y 0.1 MPa de presión, obteniendo mejores resultados con el uso del catalizador que sin él. [30]

Sandoval y colaboradores desarrollaron experimentación del sistema de reacción de ácido sulfhídrico y metano para producir disulfuro de carbono e hidrógeno con catalizadores de Ni/alúmina, Mo-Ni/alúmina y Mo-Co/alúmina activándolos con N<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>S, CH<sub>4</sub>-H<sub>2</sub>S y H<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>S. Los resultados muestran que de los catalizadores usados, el de Molibdeno-Níquel presentó los mejores resultados a las condiciones de operación de 660°C, 585 mm de Hg y tiempo de contacto de 14 segundos, la máxima conversión fue de 50% y se estabilizó a las 50 horas de reacción. Con respecto al procedimiento de activación del catalizador (sulfhidración) del material catalítico, al efectuarlo con mezcla de carga (metano con ácido sulfhídrico) a la temperatura de reacción, se obtuvo el mejor resultado. [31]

Fakuda y colaboradores investigaron la descomposición catalítica del ácido sulfhídrico con catalizadores a base de sulfuro de molibdeno (MoS<sub>2</sub>), disulfuro de tungsteno (WS<sub>2</sub>), sulfuro de hierro (FeS), sulfuro de níquel (NiS) y sulfuro de cobalto (CoS) y encontraron que los tres últimos forman fácilmente polisulfuros, que los hace muy pobres como catalizadores y los catalizadores de MoS<sub>2</sub> y WS<sub>2</sub> 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. [32]

## **1.9 Método de coprecipitación**

Los catalizadores se preparan por precipitación mezclando una disolución con otra disolución o suspensión. El precipitado se lava, se filtra y se seca. Posteriormente se calcina y se muele en polvo fino. Se suele añadir grafito o ácido esteárico como agente aglutinante

y el polvo se comprime en tabletas. Se habla de coprecipitación cuando los iones del componente activo y del soporte, que están en disolución, precipitan conjuntamente, generalmente como hidróxidos o como hidroxicarbonatos.<sup>[33]</sup>

En general este método químico se lleva a cabo bajo las siguientes etapas: Se parte de un *precursor inorgánico*, específicamente la sal del metal. Se prepara una solución del metal (agua es el solvente más adecuado). *Hidrólisis*. Reacción con el agua. El catión metálico se solvata rodeándose con las moléculas de agua.

*Precipitación*. El hidróxido metálico insoluble precipita al incrementar el pH mediante la adición controlada de una solución básica de hidróxidos de sodio, potasio o amonio, carbonatos y bicarbonatos. Este es el principio del proceso para conducir a formar una estructura porosa en el catalizador. La precipitación ocurre en tres etapas supersaturación, nucleación, y crecimiento. En esta etapa tiene lugar la condensación.

*Aglomeración y gelación*. Se pueden formar tres tipos de aglomerados hidrogeles, floculados y precipitados másicos. Los hidrogeles son los más importantes en catálisis, estos tienen una estructura tridimensional de enlaces donde pequeñas partículas se colocan ordenadamente a largo alcance mediante enlaces de hidrógeno vía moléculas de agua intersticiales, pero estas partículas son móviles y altamente inestables, por lo que crecen a través de un proceso de colisión y coalescencia.

*Filtrado y lavado*. En esta etapa el hidrogel formado es filtrado y posteriormente lavado con cantidades sucesivas de agua para eliminar lo más posible las impurezas presentes.

*Calcinación*. Consiste en llevar las muestras a un proceso térmico. Lo que ocurre esencialmente en esta etapa es:

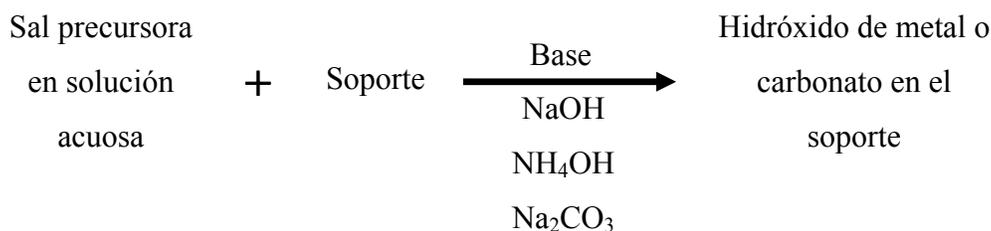
- ✓ Eliminación del agua químicamente enlazada, transformación del hidróxidoalcóxido.
- ✓ Cambios en el volumen de poro y distribución de tamaño de poro.
- ✓ Transformaciones de fase.
- ✓ Estabilización de propiedades mecánicas.<sup>[34]</sup>

## 1.10 Método de impregnación con evaporación a sequedad del solvente

El método de impregnación es el que se utiliza habitualmente en la industria para producir la fase activa en la superficie del soporte. Los precursores se incorporan al soporte por precipitación o cristalización sobre él a partir de una disolución de la sal metálica, evaporando a sequedad el disolvente. Dependiendo de la relación entre el volumen de la disolución del compuesto metálico y el volumen de poros del soporte, se habla de impregnación normal o por humedad incipiente. En este último tipo de impregnación, se emplea un soporte seco al que se añade un volumen de disolución del componente activo aproximadamente igual a su volumen de poros.

El método de impregnación con evaporación a sequedad del solvente incluye la precipitación de un sólido puesto en contacto con otra solución alcalina, hidróxido de amonio o carbonato de amonio, el cual causa la precipitación de un metal insoluble, seguido de un proceso de filtrado, lavado y secado.

En este método de preparación es importante que los iones del soporte y del componente activo estén perfectamente homogeneizados durante la etapa de precipitación, con el fin de conseguir una distribución homogénea de las partículas activas en el catalizador final. La reacción que se efectúa durante la precipitación es la siguiente:



La precipitación ocurre en tres fases:

**Supersaturación:** la cual consiste en la primera formación de un precipitado como resultado de la mezcla entre la sal precursora en solución y el  $\text{NH}_4\text{OH}$  manteniendo constante la temperatura del proceso.

**Nucleación:** es la formación de pequeñas cadenas con enlaces de tipo Metal-Óxido-Metal que se expanden para la posterior formación del hidróxido de metal.

**Crecimiento del hidróxido de metal:** es la distribución final del material, el cual contiene grupos OH como resultado de la adición de la solución alcalina, tal distribución determinará propiedades esenciales como por ejemplo el área superficial. Se obtienen mejores resultados cuando los grupos OH de la superficie del soporte participan en la reacción, por lo que el pH de la región de la superficie es más alto que en el centro. La precipitación ocurre preferentemente en la superficie.

El paso definitivo para la obtención del catalizador activo es la reducción del precursor a su estado metálico; esta etapa exige un control riguroso de tiempo y temperatura para lograr en primer lugar, la descomposición total del precursor (eliminación de la parte orgánica) y evitar la sinterización de la fase activa metálica, aunque en el caso del rodio esto último no es un problema muy importante, al soportar estos metales temperaturas de hasta 600°C manteniendo las partículas su tamaño pequeño, y en segundo lugar, reducir la fase metálica para conferir la actividad. En ocasiones se procede al calcinado del precursor obteniéndose un óxido, que es la forma más común de reducirlo. Los metales nobles como el rodio, por ser fácilmente reducibles, no necesitan el paso de calcinación, sino que simplemente hay que proporcionar la atmósfera reductora necesaria.<sup>[32,34]</sup>

### **1.11 Descomposición del 2-propanol**

La selectividad de los productos de descomposición del 2-propanol suministra información fundamental para la investigación de las propiedades ácido-base de los sitios catalíticos. De esta manera los catalizadores se pueden identificar dependiendo su selectividad hacia la formación de propeno y diisopropil (deshidratación) o de acetona (deshidrogenación). En presencia de sitios tipo Brønsted y Lewis, la reacción se orienta hacia la formación de propeno y con sitios básicos hacia la formación de acetona, si se presentan ambos productos significaría que el catalizador es bifuncional, presenta sitios ácidos y básicos.

La reacción de descomposición del 2-propanol ha sido considerada durante mucho tiempo como una reacción típica para investigar las propiedades ácido-base de los sitios catalíticos de óxidos metálicos. Los catalizadores pueden ser clasificados de acuerdo a si presentan actividad de deshidratación para producir propeno o deshidrogenación para formar acetona. La acidez está relacionada con la capacidad de deshidratar sin embargo la deshidrogenación requiere la presencia tanto de sitios ácidos como básicos. Básicamente la descomposición de 2-propanol puede conducir a la formación de propeno y agua (deshidratación) o de acetona e hidrógeno (deshidrogenación).

Esta reportado que esta reacción sucede por dos reacciones paralelas Figura 2.8, (1) La deshidratación llevada a cabo en sitios ácidos que conduce a la formación de olefinas y éter, en particular a propeno y diisopropileter (DIPE) y (2) La deshidrogenación que conduce a la formación de acetona llevada a cabo en sitios básicos o sitios ácido-base o en sitios activos con propiedades redox o básicas. Sin embargo, el papel de los sitios ácidos y básicos en la formación de propeno, diisopropileter y acetona no está bien establecido. Recientes reportes indican que la deshidrogenación y deshidratación del 2-propanol no están determinadas solo por las propiedades básicas o ácidas de la superficie si no también se ven fuertemente afectadas por las condiciones de reacción que se utilizan, como la temperatura de reacción, la presión parcial del 2-propanol, la naturaleza oxidante del gas de arrastre y el catalizador.<sup>[35]</sup>

La descomposición del 2-propanol se ha llevado a cabo usando varios óxidos metálicos con diferentes propiedades ácido-base, entre ellos MgO, CaO Y SrO que son conocidos como óxidos de carácter básico, así como también se han estudiado ZrO<sub>2</sub>, AlO<sub>3</sub> y TiO<sub>2</sub> con propiedades ácidas. Los óxidos básicos se forman con un metal más oxígeno, los óxidos de elementos menos electronegativos tienden a ser básicos. Se les llaman también anhídridos básicos; ya que al agregar agua, pueden formar hidróxidos básicos.

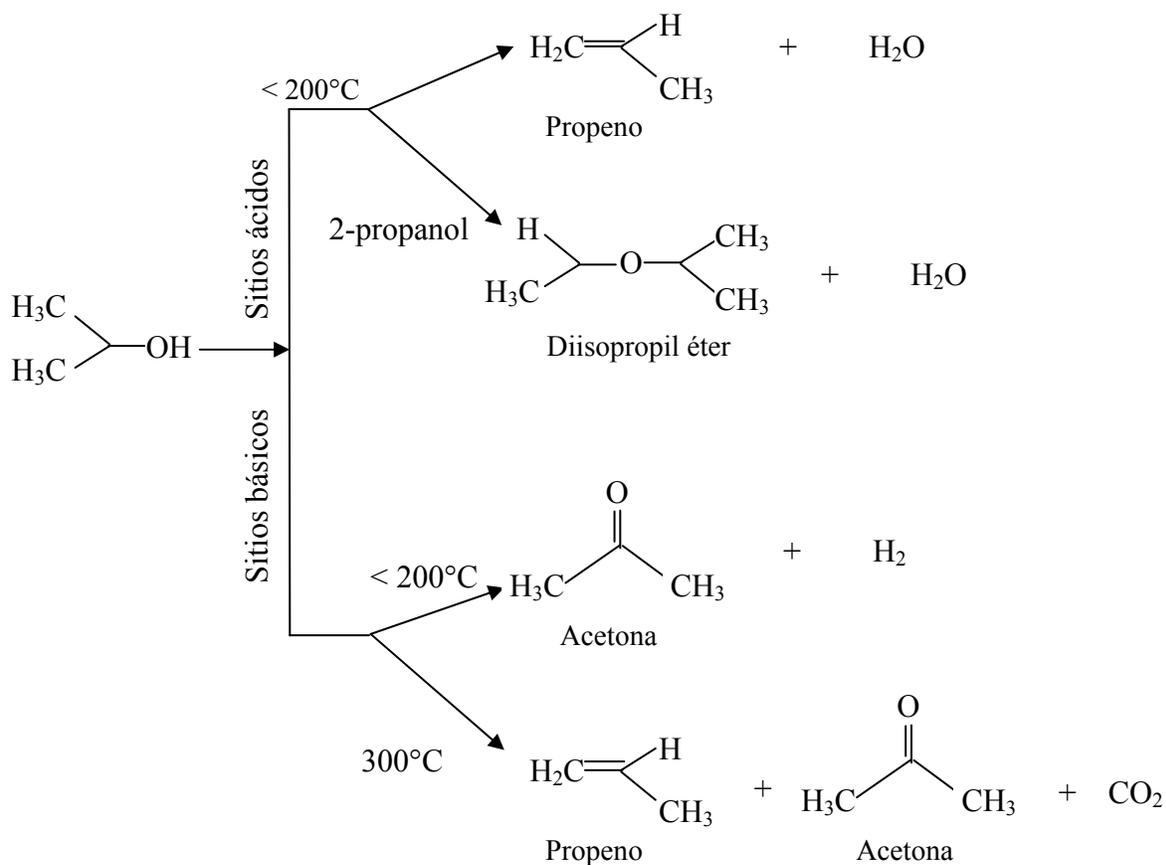


Figura 2.8 Descomposición de 2-propanol en catalizadores ácidos y básicos

Si la reacción de descomposición del 2-propanol se realiza a altas temperaturas (300-600°C) empleando catalizadores con propiedades básicas o redox, se puede tener lugar a una ruptura del enlace C-C para formar alcanos, CO y  $\text{CO}_2$ .<sup>[36]</sup>

## CAPITULO II

### 2. Metodología Experimental

Como se expresó con anterioridad el presente trabajo tiene como propósito el preparar catalizadores para estudiar sus propiedades fisicoquímicas con ayuda de diversas técnicas de caracterización y establecer su desempeño para la producción de hidrógeno y disulfuro de carbono. En la siguiente figura se muestran las etapas experimentales que se desarrollaron a lo largo de la investigación (Figura 2.1).

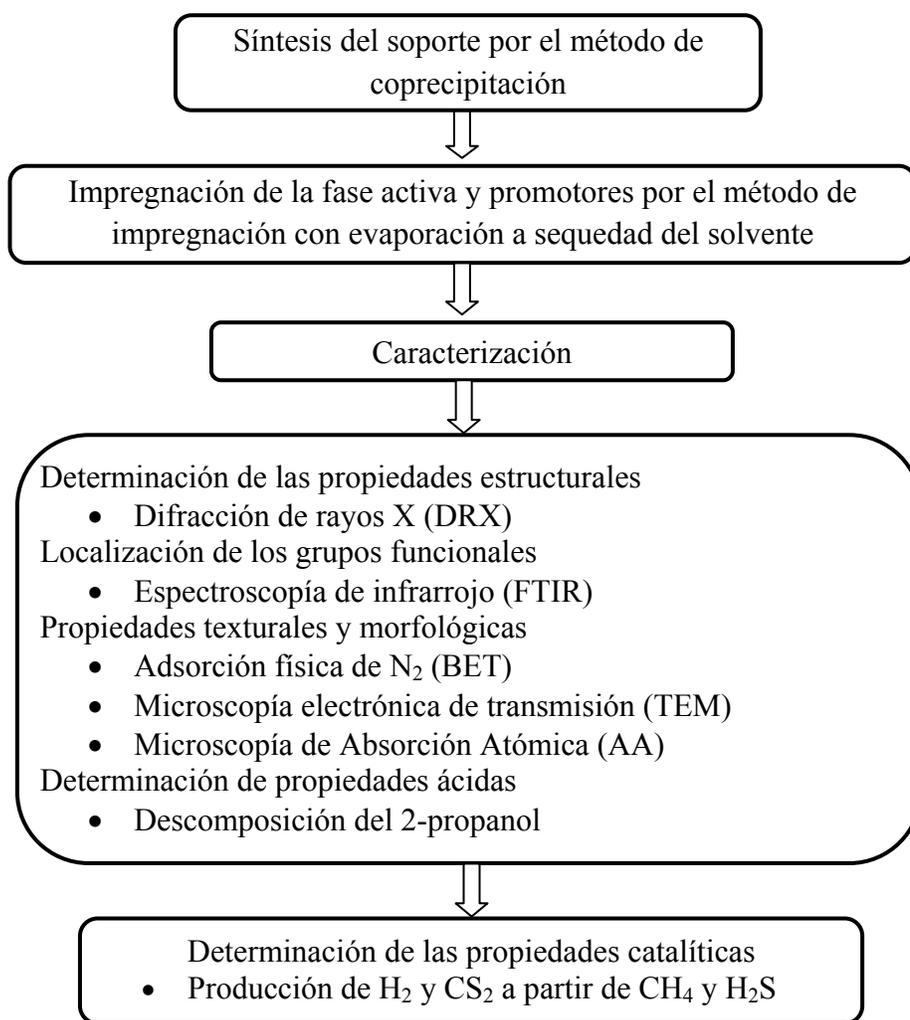


Figura 2.1 Metodología aplicada en la investigación

La tabla 2.1 muestra los catalizadores evaluados, y en la tabla 2.2 se muestra la nomenclatura que se manejó a lo largo de la investigación.

Tabla 2.1 Composición de los catalizadores a investigar

Catalizador	Soporte	Fase activa % Mo	Promotor (% peso)				
			Ni	Fe	Cr	Co	Mn
NiMo/ZrO <sub>2</sub> -CeO <sub>2</sub>	ZrO <sub>2</sub> -CeO <sub>2</sub>	15	5				
FeMo/ZrO <sub>2</sub> -CeO <sub>2</sub>	ZrO <sub>2</sub> -CeO <sub>2</sub>	15		5			
CrMo/ZrO <sub>2</sub> -CeO <sub>2</sub>	ZrO <sub>2</sub> -CeO <sub>2</sub>	15			5		
CoMo/ZrO <sub>2</sub> -CeO <sub>2</sub>	ZrO <sub>2</sub> -CeO <sub>2</sub>	15				5	
MnMo/ZrO <sub>2</sub> -CeO <sub>2</sub>	ZrO <sub>2</sub> -CeO <sub>2</sub>	15					5

Tabla 2.2 Nomenclatura de los catalizadores a investigar

Catalizador	Nomenclatura
CeO <sub>2</sub>	C
ZrO <sub>2</sub>	Z
ZrO <sub>2</sub> -CeO <sub>2</sub>	ZC
ZrO <sub>2</sub> -CeO <sub>2</sub> /MoO <sub>4</sub>	M/ZC
NiMo/ZrO <sub>2</sub> -CeO <sub>2</sub>	NM/ZC
FeMo/ZrO <sub>2</sub> -CeO <sub>2</sub>	FM/ZC
CrMo/ZrO <sub>2</sub> -CeO <sub>2</sub>	CrM/ZC
CoMo/ZrO <sub>2</sub> -CeO <sub>2</sub>	CoM/ZC
MnMo/ZrO <sub>2</sub> -CeO <sub>2</sub>	MM/ZC
NiMoS/ZrO <sub>2</sub> -CeO <sub>2</sub>	NMS/ZC
MnMoS/ZrO <sub>2</sub> -CeO <sub>2</sub>	MMS/ZC

## 2.1 Síntesis del soporte por el método de coprecipitación

### 2.1.1 Reactivos

En la tabla 2.3 se muestran los reactivos utilizados para la síntesis de los soportes y sus especificaciones.

Tabla 2.3 Descripción de los reactivos utilizados para el soporte

Reactivo	Fórmula	Marca	Pureza
Propóxido de zirconio (IV)	$Zr(OCH_2CH_2CH_3)_4$	Aldrich	70% en peso en solución de 1-propanol
Nitrato de cerio amoniacal (IV)	$Ce(NH_4)_2(NO_3)_6$	Aldrich	98.5%
Hidróxido de amonio	$NH_4OH$	Aldrich	5M
2-Propanol	$CH_3CH(OH)CH_3$	Baker	99.6%
Agua desionizada	$H_2O$	Laboratorio Catálisis	99.9%

### 2.1.2 Parámetros de síntesis del Soporte

Las relaciones molares utilizadas durante la síntesis del soporte ZC son Alcohol/Alcóxido de 12 y Agua/Alcóxido de 8. Mediante el método de coprecipitación se utiliza una relación de Agua/Alcohol de 4, utilizando como fuente de cerio, el nitrato de cerio amoniacal y de zirconia, el propóxido de zirconio, la relación molar utilizada del soporte del catalizador es  $CeO_2:ZrO_2$  de 4:1.

Para la síntesis del soporte se montó un dispositivo provisto de un reactor de 500 ml de vidrio con una parrilla de agitación.

Como punto inicial los reactivos de propóxido de zirconio y el 2-propanol, en la relación estequiométrica adecuada, se homogenizó en una cámara inerte (unidad aislada del medio ambiente, en donde se deja pasar previamente durante 30 min. un gas inerte de  $N_2$ ) debido a que el alcóxido tiende a reaccionar con la humedad.

Se vertió primeramente el propóxido de zirconio y después gota a gota se adicionó un tercio del porcentaje del total en volumen del 2-propanol contando con una agitación constante. Ya que se mezclaron los reactivos se deja en agitación constante durante 30 min. para que se homogenicen bien.

Una vez homogenizada la solución se retiró de la atmosfera libre de humedad y se le agregó nitrato de cerio amoniacal (según los datos obtenidos de la relación estequiométrica para obtener la relación molar deseada en el soporte), colocándolo en un sistema que le proporciona agitación observándose como poco a poco se va disolviendo, procediendo a agregar el restante del 2-propanol.

Se agrega poco a poco una solución amoniacal (4:1) hasta que la solución alcance un pH de 9 unidades, pH en el cual ya existe la formación del precipitado. Se deja reposar por 24 horas sin agitación, tiempo en el cual se logra la separación de fases por acción de la gravedad.

Los precipitados obtenidos se filtraron y se lavaron con agua desionizada hasta alcanzar un pH final de 7. Después, los materiales se secaron a  $120^{\circ}C$  por 12h en una estufa.

Finalmente, se calcinaron a  $500^{\circ}C$  durante 5h con aire (flujo de 40 ml/min de aire extraseco con una rampa de calentamiento de  $3^{\circ}C/min$ ), así se eliminaran los residuos orgánicos e hidroxilos quimisorbidos en los poros del material, el cual se transforma en un sólido poroso.

En el diagrama de la figura 2.2 se muestra la secuencia de la síntesis del óxido de circonio modificado con óxido de cerio. [3, 16, 37]

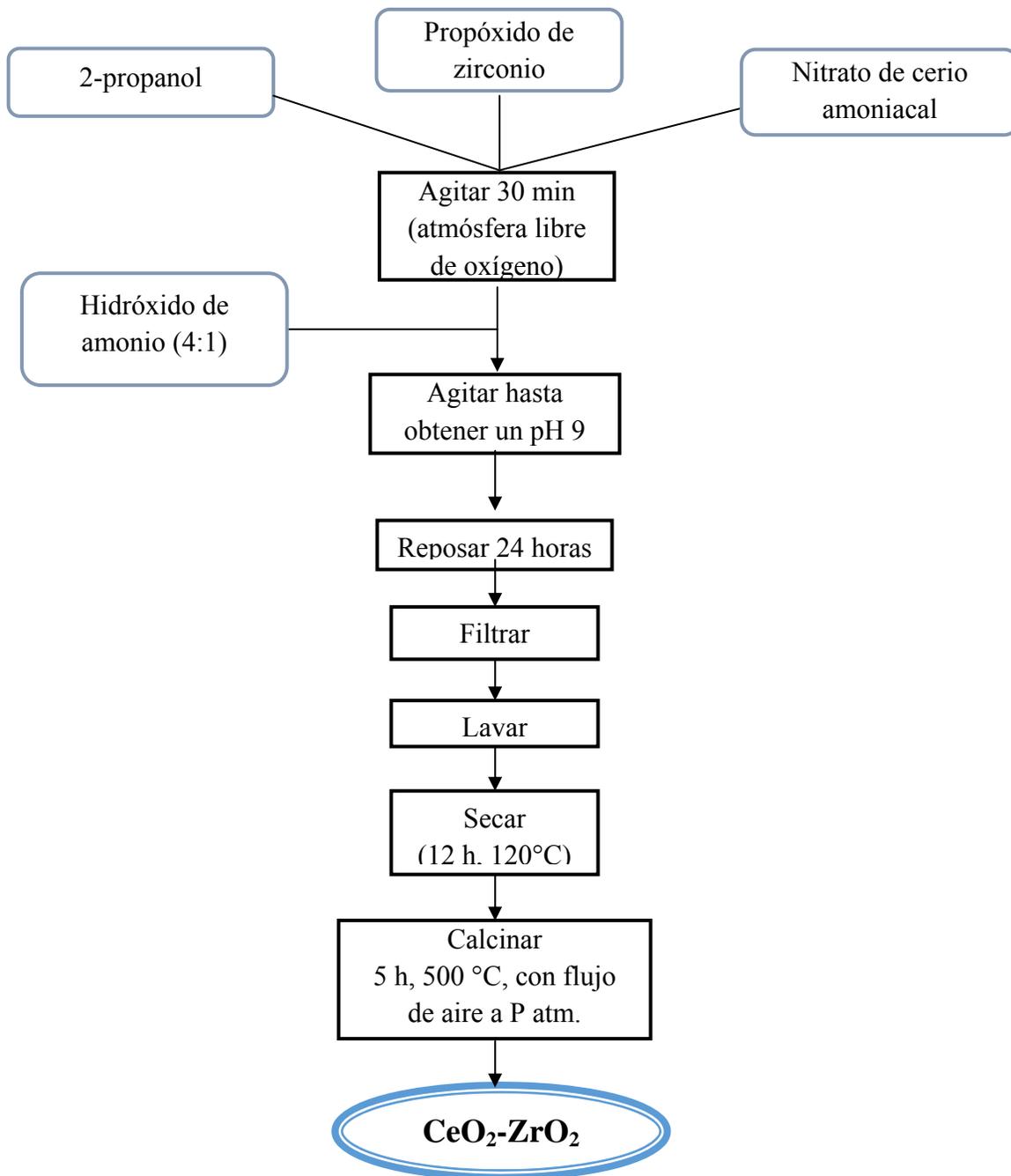


Figura 2.2 Diagrama general de síntesis del soporte

## 2.2 Síntesis de los catalizadores

Para evaluar la actividad catalítica de los materiales en la producción de hidrogeno y disulfuro de carbono, los soportes se impregnaron con molibdeno como fase activa y con el óxido fierro, cromo, manganeso, níquel y cobalto como promotores por separado.

La técnica utilizada lleva como nombre impregnación con evaporación a sequedad del solvente y consiste en incorporar al soporte por precipitación o cristalización a partir de una disolución de la sal metálica evaporando hasta la sequedad el solvente (un compuesto polar preferentemente agua o amoniaco).

Para que la impregnación sea uniforme es necesario que la evaporación del disolvente sea en tiempos de 0.5 hasta 8 horas, aumentando poco a poco la temperatura hasta un máximo de 80°C. [26]

En la tabla 2.4 se muestran los reactivos utilizados para la impregnación de las fases activas y los promotores así como sus especificaciones.

Tabla 2.4 Descripción de los reactivos utilizados para los catalizadores

<b>Reactivo</b>	<b>Fórmula</b>	<b>Marca</b>	<b>Pureza</b>
Molibdato de Amonio Tetrahidratado	$(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	Aldrich	81-83% en base a $\text{MoO}_3$
Nitrato de Cobalto	$\text{Co}(\text{NH}_3)_26\text{H}_2\text{O}$	Aldrich	100%
Cloruro de Manganeso	$\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	Aldrich	98%
Nitrato de Níquel	$\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	Aldrich	100%
Nitrato de Fierro	$\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$	Aldrich	98%
Nitrato de Cromo	$\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$	Aldrich	99%
Hidróxido de Amonio	$\text{NH}_4\text{OH}$	Aldrich	5M

El procedimiento para la impregnación consiste en pesar la cantidad necesaria de la fase activa para proporcionar el 15% en peso del total de catalizador que se desea obtener, se adiciona la solución amoniacal 4:1 y se mantiene la agitación hasta que se disuelva por completo la fase activa, posteriormente se agrega el soporte (85% en peso) poco a poco para que se vaya incorporando a la mezcla.

Agitar a temperatura ambiente durante 30 minutos y después ir incrementando poco a poco la temperatura con intervalos de 20°C hasta llegar a 80°C hasta que se haya evaporado la mayor cantidad de disolvente. Posteriormente se mete a la estufa a una temperatura de 120°C por un periodo de 12 horas.

Para la impregnación de los promotores se realizó mediante el mismo procedimiento anterior adicionando el 5% en peso en base a la cantidad que se desea obtener.

Primeramente se disolvió la sal en la solución amoniacal 4:1 posteriormente se agregó el catalizador obtenido anteriormente (95% peso) y se mantuvo con agitación constante durante 30 minutos, después se fue incrementando la temperatura con intervalos de 20°C hasta llegar a los 80°C, temperatura a la cual se evapora la solución amoniacal sin llegar a su punto de ebullición,

Esto se realiza para que poco a poco se vaya disminuyendo la cantidad de líquido y así obtener una pasta. Ya que la mayoría del disolvente se evaporó se mete a una estufa a 120°C durante 12 horas, se calcinó a 500°C durante 5 horas en atmósfera de aire con un flujo de 40 ml/min, con una rampa de calentamiento de 3°C/min. La figura 2.3 muestra de manera esquemática el método de impregnación.<sup>[34-35]</sup>

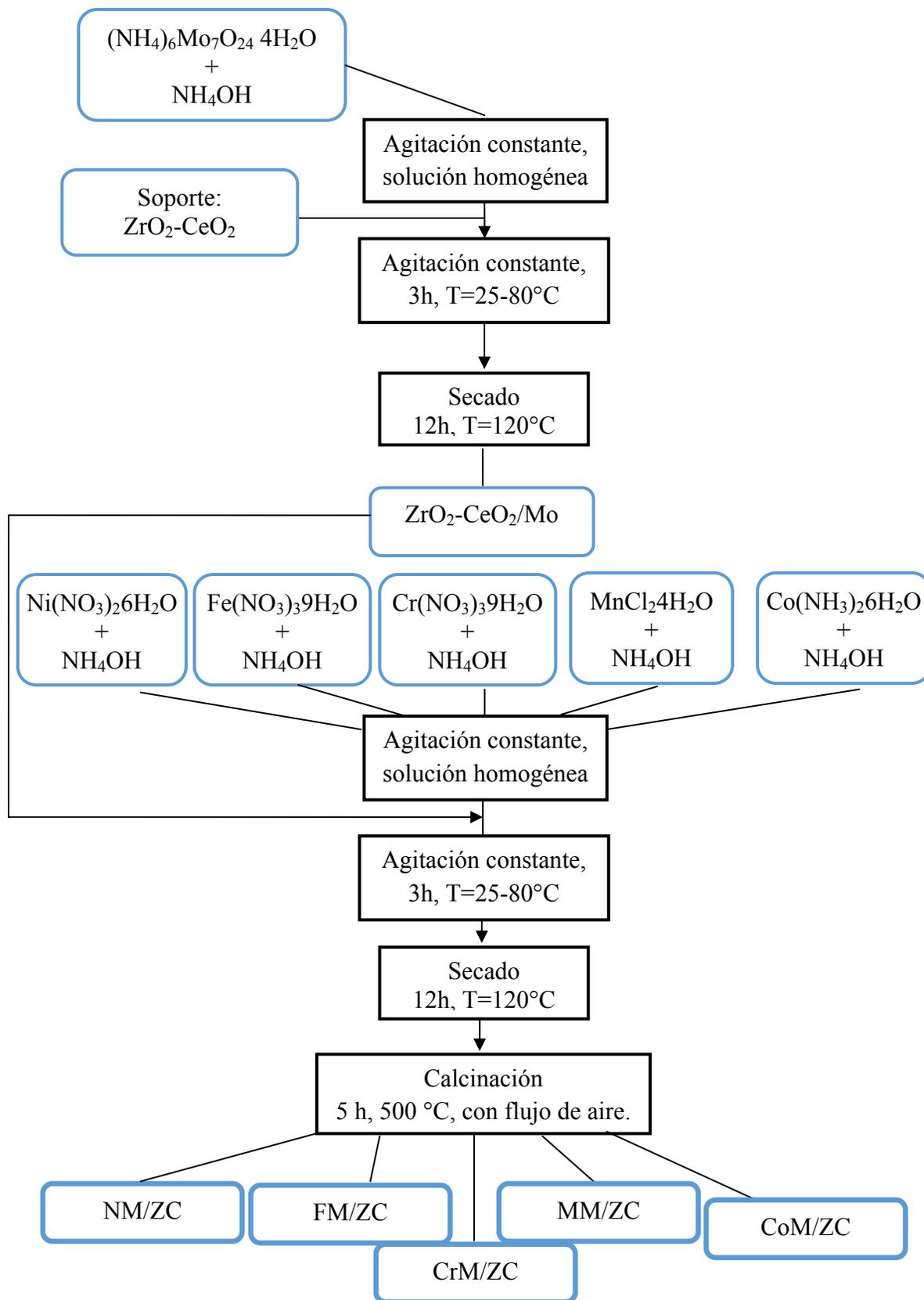


Figura 2.3 Diagrama de impregnación de fases activas y promotores al soporte.

## 2.3 Caracterización de los catalizadores

El conocimiento de la composición química de un catalizador, no suele ser suficiente para entender su actividad catalítica. Es necesario un conocimiento profundo de sus propiedades físicas y químicas, las cuales determinadas en gran medida por el método que se haya seguido para su preparación.

La caracterización de los materiales catalíticos es por lo tanto necesaria para correlacionar su comportamiento catalítico con la estructura del sólido. En la actualidad se tiene disponibilidad de una gran variedad de técnicas que se pueden emplear en la caracterización de catalizadores, mismas que proporcionan información diferente y complementaria. En las últimas dos décadas un gran número de técnicas modernas de análisis instrumental han sido desarrolladas que, sumadas a las técnicas tradicionales, han contribuido significativamente a la comprensión del fenómeno catalítico.

La caracterización de los catalizadores consistió en la determinación de las propiedades estructurales (tipo de estructura cristalina), propiedades texturales (área específica, porosidad, isothermas de adsorción, volumen total de poro, distribución del tamaño de poro), localización de los grupos funcionales, grado de acidez y la morfología interna.

### 2.3.1 Difracción de rayos X

Tradicionalmente, el estudio de la estructura de sólidos suele llevarse a cabo mediante las técnicas de Difracción de Rayos X, que determina parámetros tan importantes como la cristalinidad, la composición de las fases cristalinas, el estado de agregación y el tamaño de las partículas metálicas. Como la utilización de esta técnica se determinara la fase que los soportes presenten.

Los rayos X comprenden la radiación electromagnética cuya longitud de onda  $\lambda$  es tal que  $0.1 < \lambda < 100 \text{ \AA}$  ( $1 \text{ \AA} = 10^{-8} \text{ cm}$ ). Se producen cuando los electrones que se mueven rápidamente golpean un blanco sólido y su energía cinética se transforma en radiación. La

longitud de onda de la radiación emitida depende de la energía de los electrones. La aplicación fundamental de la difracción de Rayos X es la identificación cualitativa de la composición de las fases cristalinas de una muestra

La posición y la intensidad de los picos de difracción se usan en el análisis de la estructura cristalina (por ejemplo: posiciones atómicas, movimiento térmico, sitio ocupacional), mediante un refinamiento de los parámetros de unidad de celda. Los picos en la intensidad de la radiación dispersada ocurren, según la Ley de Bragg, la cual tiene una mayor aplicación en la interpretación de diagramas de Difracción de Rayos X de cristales completamente pulverizados. A partir de este método se determinan los parámetros de la red y en algunos casos las estructuras cristalinas, a partir de las intensidades de difracción, mediante la siguiente ecuación (1).

$$2d_{[hkl]}\sin\theta = n\lambda \dots\dots\dots (1)$$

Donde:

$d_{[hkl]}$  es la distancia periódica interplanar de la estructura del material ( $\text{\AA}$ ).

$\theta$  es el ángulo de incidencia entre el plano y el rayo en ( $^\circ$ ).

$\lambda$  es la longitud de onda ( $\text{\AA}$ ).

$n = 1, 2, 3, \dots$  (número entero).

Esta ecuación evalúa la distancia que existe entre los planos haciendo incidir un haz de Rayos X, si y solo si se conoce la longitud de onda de la radiación utilizada. Los componentes se identifican mediante los patrones de referencia de la J.C.P.D.S. (Joint Comitte of Power Diffraction Standards, el cual cuenta con 60,000 compuestos).

La intensidad de los rayos X difractados se mide variando el ángulo de difracción  $2\theta$  y la orientación de la muestra. Este patrón de difracción se usa para identificar las fases cristalinas de la muestra y medir sus propiedades estructurales, incluyendo esfuerzos, el tamaño y la orientación de los cristales.<sup>[39-40]</sup>

Las estructuras cristalinas encontradas se determinaron mediante el difractómetro de rayos X marca Bruker AXS modelo D8 Advance, que opera a 35 kV y 25 mA. La preparación de la muestra consiste en triturlarla bien hasta obtener un polvo fino y homogéneo, se limpia bien el portamuestras con alcohol para quitar cualquier partícula que pudiera contaminar la muestra. Se coloca la muestra en el centro del portamuestras y con un portaobjetos distribuirla bien procurando que quede bien en el centro. Se utiliza aproximadamente un gramo para este análisis. El rango de  $2\theta$  es de 10 a 80°. Los difractogramas son comparados con las fichas estándar para la determinación de las fases presentes.<sup>[41]</sup>

### **2.3.2 Espectroscopía de infrarrojo**

La espectroscopía de infrarrojo comenzó con Isaac Newton y Herschel, quien tiempo después que Newton descubrió que la luz blanca está compuesta de varios colores. Herschel imaginó que existirían otros “colores” fuera de la región visible y descubrió así la región infrarroja.

La espectroscopia Infrarroja, proporciona información estructural de los materiales en estudio. Es ampliamente utilizada en catálisis debido a que son pocos los métodos físicos que proporcionan información acerca de la estructura del catalizador. La región de IR se encuentra en el intervalo de número de onda ( $\nu$ ) de  $10,000 > \nu > 50 \text{ cm}^{-1}$ . En particular en la región media de  $4000 > \nu > 200 \text{ cm}^{-1}$ , la cual corresponde a las energías de vibración y rotación de las moléculas, las cuales dependen de la constante molecular, así como de la simetría de la molécula.

Esta espectroscopia se fundamenta en la absorción de la radiación IR por las moléculas en vibración. Una molécula absorberá la energía de un haz de luz infrarroja cuando dicha energía incidente sea igual a la necesaria para que se dé una transición vibracional de la molécula. Es decir, la molécula comienza a vibrar de una determinada manera gracias a la energía que se le suministra mediante luz infrarroja.

Las vibraciones crean un momento bipolar, en la molécula y pueden ser registrados en el espectro de infrarrojo, por otro lado, cuando la vibración es simétrica respecto al centro de simetría de la molécula y sus frecuencias relativamente bajas, no se genera un momento bipolar y son inactivas en el IR.

Debido a que los enlaces químicos absorben energía infrarroja a frecuencias específicas (o longitudes de onda), la estructura básica de los compuestos puede ser determinada por las localizaciones espectrales de sus absorciones de IR. De esta manera, el espectro puede ser usado como huella digital para identificación mediante una comparación del espectro de un “material desconocido” con un espectro de referencia previamente registrado.

En ausencia de una base de datos de referencia adecuada, es posible efectuar una interpretación básica del espectro a partir de principios básicos, conduciendo a la caracterización y posibilitando incluso la identificación de la muestra desconocida. Un factor importante a considerar es que una interpretación acertada se basa no solamente en la presencia de bandas particulares dentro del espectro, sino también la ausencia de otras bandas importantes, ya que clases completas de compuestos se pueden excluir rápidamente durante la interpretación mediante el uso de información de ausencia de bandas.<sup>[40, 42]</sup>

Mediante el método de polvo se obtuvieron los espectros de infrarrojo los cuales se llevaron a cabo en un espectrofotómetro IR marca Perkin-Elmer, modelo Spectrum One con transformada de Fourier. Para esta técnica se preparan pastillas utilizando como aglutinante bromuro de potasio (KBr) secando a 200°C durante 12 horas mezclado con el catalizador.

El procedimiento utilizado para preparar la muestra consiste en moler la muestra sin calcinar y después de la calcinación en un mortero de ágata hasta obtener un polvo muy fino, mezclando con 200 mg de KBr (previamente secado a 400°C durante 2 horas).

La muestra pulverizada se coloca en un dado metálico para empastillar en forma de disco y luego se comprime a una presión de alrededor de 6000 Kg/cm<sup>2</sup> para obtener un disco

homogéneo y transparente al haz del láser IR. Se colocó la muestra en el porta muestra del infrarrojo. Este procedimiento se repitió para cada una de las muestras.<sup>[43]</sup>

### **2.3.3 Adsorción física de N<sub>2</sub> (Método BET)**

La medida del área específica de un sólido y el estudio de su estructura porosa se realizan generalmente mediante la impregnación del sólido con una sustancia líquida o sólida que no reaccione con el material. La utilización de un gas para estas mediciones se basa en el fenómeno de adsorción y que ha dado lugar al método ideado por Brunauer, Emmet y Teller o método BET.

Varias de las propiedades catalíticas de un sólido son dependientes del área específica del catalizador, considerando que la transferencia de reactivos y productos hacia la superficie del catalizador, no es la etapa controlante. Por lo tanto es deseable la mayor área posible en la estructura del sólido. La técnica se basa en la propiedad que tienen algunas moléculas de un gas de ser atraídas por la superficie de cualquier sólido. Este fenómeno universal y espontáneo recibe el nombre de adsorción. Este fenómeno debe de ser diferenciado del fenómeno de absorción, ya que en este último las moléculas del gas no permanecen sobre la superficie del sólido, sino que penetran en un tiempo más o menos largo, dentro del sólido.

La adsorción de nitrógeno a la temperatura de ebullición (77°K) es la técnica más usada para la determinación del área específica del catalizador y para la caracterización de la textura del poro. En primer lugar está la determinación de la isoterma de adsorción de volumen de nitrógeno adsorbido contra la presión relativa. La forma de la isoterma depende de la textura del sólido poroso y de acuerdo a la IUPAC pueden existir 6 tipos pero solo 4 de estos son encontrados frecuentemente en la caracterización de los catalizadores.

La actividad aumenta con la porosidad ya que mejora el acceso de los reactivos con la superficie al aumentar el área disponible para la reacción. Sin embargo, el área superficial disminuye al aumentar la porosidad. Por otro lado, en ocasiones las actividades muy

elevadas se sacrifican para conseguir una vida útil más prolongada y/o mayores selectividades.

Los gránulos catalíticos por lo general están constituidos por poros de diferentes tamaños por lo que es importante evaluar la distribución de tamaño de poro que es la relación del volumen contra el tamaño del poro. El conocimiento de la morfología del catalizador ayuda tanto en el procedimiento de preparación como en su desempeño catalítico. La distribución de volumen de poro ayuda en la caracterización de la porosidad que incide directamente en la actividad catalítica.

El área superficial del catalizador se expresa en términos de área por unidad de masa del catalizador ( $\text{m}^2/\text{g}$ ) y corresponde a la suma de la superficie interna de los poros y la superficie externa del material, su valor representa en el presente estudio un elemento importante en la dispersión del metal sobre la superficie del catalizador y por lo tanto una gran superficie es ideal para conseguir una alta dispersión.

Los parámetros texturales adicionales que se pueden determinar son: diámetro promedio de poro, distribución de diámetro de poro y volumen total de poro. La superficie específica es el área que posee una interfase existente en cierto medio o muestra ( $\text{m}^2/\text{g}$ ). El volumen total de poros es el volumen vacío total interno del sólido por unidad de masa. El volumen efectivo de poros representa el espacio vacío producido por los poros dentro de cada partícula, es el volumen total menos el volumen intersticial entre las partículas por unidad de masa. La clasificación y nomenclatura de los *tamaños de poro* oficialmente aceptados por la IUPAC se muestra en la tabla 2.5.

Tabla 2.5 Clasificación de tamaños de poro <sup>[40]</sup>

<b>Tamaños</b>	<b>Diámetro</b>
Macroporos	$> 500 \text{ \AA}$
Mesoporos	$40 - 500 \text{ \AA}$
Microporos	$< 40 \text{ \AA}$

La distribución de tamaño de poro es el porcentaje que representan poros de distintos diámetros con respecto al volumen total. Esta distribución se obtiene de la curva de volumen adsorbido por el sólido contra la presión que resulta de aumentar progresivamente la presión del líquido en la superficie. Es más apropiado su cálculo a partir de la isoterma de desorción ya que esta tiene más estabilidad termodinámica.

El área superficial total de los soportes catalíticos y catalizadores se determinó en un equipo Analizador de Área Superficial ASAP-2405, marca Micromeritics utilizando el método de un solo punto a temperatura de 77 °K de Nitrógeno líquido, utilizando una temperatura de desgasificación de 573°K.<sup>[41]</sup>

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

La emisión de radiación característica de cada elemento y la correlación de la intensidad de la emisión con la concentración de tal elemento, forman la base de la absorción atómica de llama. La espectroscopía de absorción atómica (a menudo llamada AA) es un método instrumental de la Química analítica que determina una gran variedad de elementos al estado fundamental como analitos. Se basa en hacer pasar por la llama la radiación de una fuente externa de luz, que emite la línea o las líneas espectrales correspondientes a la energía necesaria para una transición electrónica del estado normal a un estado excitado.

La absorción atómica es el estudio de la energía absorbida por átomos. En la absorción atómica el elemento de interés es asociado o separado de sus ligaduras químicas para que esté en estado de no excitación o no ionizado, “este 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 de nivel superior. La forma de disociar los elementos de interés y separarlos de sus ligaduras químicas es actualmente por medio de flama. Las líneas de emisión que serán absorbidas por las muestras son generalmente obtenidas por medio de lámparas de cátodo hueco, que emite el espectro del elemento de interés.

Si la radiación electromagnética de una determinada longitud de onda incide sobre un átomo libre en estado fundamental, el átomo puede absorber energía y pasa al estado excitado, éste proceso se conoce como absorción atómica. La absorción atómica ocurre sólo dentro de un intervalo de longitud de onda muy estrecho. La longitud de onda de una línea en particular es característica del elemento presente, mientras que el grado de absorción indica la concentración.

La absorción y la concentración del analito (metal de interés) están cuantitativamente relacionadas por la ley de Lambert – Beer, expresada por la ecuación:

$$A = a.b.c$$

Donde:

A = Es la absorbancia y representa al parámetro determinado espectrofotométricamente.

a = Es la absortividad, la cual es una constante específica para una longitud de onda en un elemento dado

b = Es la longitud del haz de luz ocupado por la celda de absorción.

c = es la concentración de las especies absorbentes en la celda de absorción.

Otra ecuación que define a la absorción es:

$$A = (I/ I_0)$$

Donde:

I<sub>0</sub> = Es la radiación a la longitud de onda de resonancia de intensidad inicial enfocada sobre la llama que contiene átomos en estado fundamental.

I = es la intensidad de la radiación disminuida por la concentración de los átomos en la llama.<sup>[43]</sup>

En un espectrofotómetro de adsorción atómica, la muestra es atomizada en la flama, a través de onda analítica y deja pasar sólo la línea de interés y elimina las otras. La línea de interés es enviada al fotodetector el cual recibe solamente la línea de resonancia disminuida. En el caso inusual de que el elemento por analizar tenga líneas de absorción

dentro de la abertura del monocromador, aún así, no tiene nada que absorba, ya que la lámpara de cátodo hueco no emite radiación a esa longitud de onda, por lo tanto en absorción atómica no hay interferencias espectrales.

El detector envía una señal eléctrica proporcional a la intensidad de la radiación al amplificador, éste la procesa y finalmente traducida a una lectura digital por medio de un dispositivo electrónico. Para el análisis de absorción atómica se utilizaron 300mg de material realizándose varias disoluciones o estándares.

Para el análisis de absorción atómica se utilizaron 300 mg de material realizándose varias disoluciones o estándares. Inicialmente se empleó un Espectrofotómetro modelo 932, marca GBC AVANTA con voltajes cercanos a los 200 V con corriente en el rango de 2 a 25 mA. El análisis químico elemental se realizó en un espectrómetro de absorción atómica Perkin-Elmer modelo 2280

### **2.3.5 Microscopía Electrónica de Transmisión (TEM)**

Un microscopio electrónico funciona con un haz de electrones acelerados por un alto voltaje y focalizados por medio de lentes magnéticas. La amplificación de la imagen se produce por un conjunto de lentes magnéticas que forman una imagen sobre una placa fotográfica o sobre una pantalla sensible al impacto de los electrones que transfiere la imagen formada a la pantalla de un ordenador, los microscopios electrónicos sólo se pueden ver en blanco y negro puesto que no utilizan la luz, pero se le pueden dar colores en el ordenador.

El microscopio electrónico de transmisión (TEM) es un instrumento que permite obtener una imagen aumentada de la muestra utilizando los electrones primarios que la atraviesan, observándose la muestra en cortes ultrafinos.

Esta técnica tiene como finalidad observar la estructura interna y los detalles ultraestructurales de la muestra analizada. Es muy empleada para indicar el tamaño del

cristal del metal soportado, y cambios en su estructura, tamaño y posición, debido al uso del catalizador. Usa electrones como “fuente de luz” debido a su longitud de onda mucho más corta que hace posible obtener una resolución miles de veces mejor que con un microscopio de luz. Un TEM dirige el haz de electrones hacia el objeto que se desea aumentar, una parte de los electrones rebotan o son absorbidos por el objeto y otros lo atraviesan formando una imagen aumentada del espécimen hasta de un millón de veces.

El sistema de lentes está formado por lentes condensadores, objetivo, intermedia y proyectora. Las lentes condensadoras, en los microscopios, más modernos son dos. La primera, proyecta la imagen punto de entrecruzamiento demagnificada (spot size), mientras que la segunda controla su diámetro y el ángulo de convergencia en que incide sobre la muestra, limita al haz que incide sobre la muestra.

La lente objetivo forma la primera imagen, localizada debajo del espécimen. Es considerada el componente más importante del microscopio electrónico. Cualquier defecto en ésta, será magnificado y transmitido al resto del sistema óptico.

Por lo tanto, de ella dependen, en gran medida, la resolución final y la corrección de las aberraciones. Las lentes intermedia y proyectora son las encargadas de amplificar la imagen dada por la lente objetivo y proyectarla sobre la pantalla fluorescente.<sup>[42]</sup>

El equipo de microscopía electrónica de transmisión utilizado fue el Microscopio Electrónico de Transmisión Tecnai G2 30 de FEI. En la preparación de este tipo de muestras sólo hay que diluir una cantidad muy pequeña de muestra en un disolvente orgánico que no la afecte, en este caso se utilizó acetona.

Después se busca la máxima dispersión sumergiendo la solución en un baño de ultrasonidos y, al cabo de cinco minutos, ya se puede depositar una gota sobre una rejilla filmada con carbono para ser observada directamente una vez se haya secado. El voltaje empleado es de 300 kV, a baja presión, con un aumento máximo de 50000x.

### 2.3.6 Descomposición de 2-propanol

Mediante la selectividad de la descomposición del 2-propanol se determina la naturaleza del medio catalítico, ya que en medio ácido la reacción se orienta hacia la deshidrogenación formando compuestos olefinicos, mientras que en medio básico la reacción se orienta hacia la deshidrogenación formando cetonas o aldehídos.

La reacción de descomposición del 2-propanol ha sido considerada durante mucho tiempo como una reacción típica para investigar las propiedades acido-base de los sitios catalíticos de óxidos metálicos. Los catalizadores pueden ser clasificados de acuerdo a si presentan actividad de deshidratación para producir propeno o deshidrogenación para formar acetona.

El uso de reacciones modelo nos permite conocer sitios activos superficiales y esto conlleva a predecir porque un catalizador es mejor que otro. La reacción modelo que se empleó en este trabajo para estudiar la actividad catalítica de nuestros materiales fue la de descomposición del 2-propanol.

La descomposición del 2-propanol se produce por tres posibles vías: (i) deshidrogenación para producir acetona, (ii) deshidratación intramolecular que produce propileno y (iii) deshidratación intermolecular para generar diisopropil éter.

En el presente estudio, para todos los catalizadores, el producto de reacción mayoritariamente obtenido fue propileno, con una pequeña cantidad de diisopropil éter, es decir, los catalizadores obtenidos generan, sólo, productos de deshidratación.

Las pruebas de deshidratación del 2-propanol se realizaron a presión atmosférica, con una temperatura de reacción de 80°C a flujo continuo. Para realizar la reacción se utilizó un reactor de vidrio en forma de U, se colocaron 100 mg de cada una de las muestras, las cuales previamente se trituraron hasta obtener un polvo uniforme para depositarlo en el lecho del reactor.

La microplanta está conectada a una línea del cromatógrafo de gases, marca Varian modelo 3400, utilizando una relación de H<sub>2</sub>/aire de 1/10. En la tabla 2.6 se muestran las condiciones de reacción, el flujo de N<sub>2</sub> fue de 20 ml/min, siendo este empleado como gas de arrastre, y su paso por el saturador arrastra al 2-propanol.

Tabla 2.6 Condiciones de operación para la reacción de 2-propanol.

Elemento	Condiciones de operación	
Saturador	Temperatura	10 °C
	Presión	1 atm
	Gas de arrastre de Nitrógeno	20 ml/min
Reactor	Temperatura	80 °C
	Presión	1 atm
Cromatógrafo	Temperatura del inyector	150 °C
	Temperatura de la columna	37 °C
	Temperatura del detector	200 °C

Las muestras se sometieron a un pre tratamiento térmico *in situ* a 150°C por 1 hora con la finalidad de remover la posible humedad presente en la muestra. Al finalizar el pre-tratamiento se mantuvo la temperatura constante hasta el final de la prueba de la actividad. La salida de productos del reactor fueron analizados en el cromatógrafo de gases; cada análisis fue realizado en tiempo 0 y durante cada 10 minutos, el tiempo de reacción fue de 80 minutos. El esquema de la planta se muestra en la figura 2.4.<sup>[44]</sup>

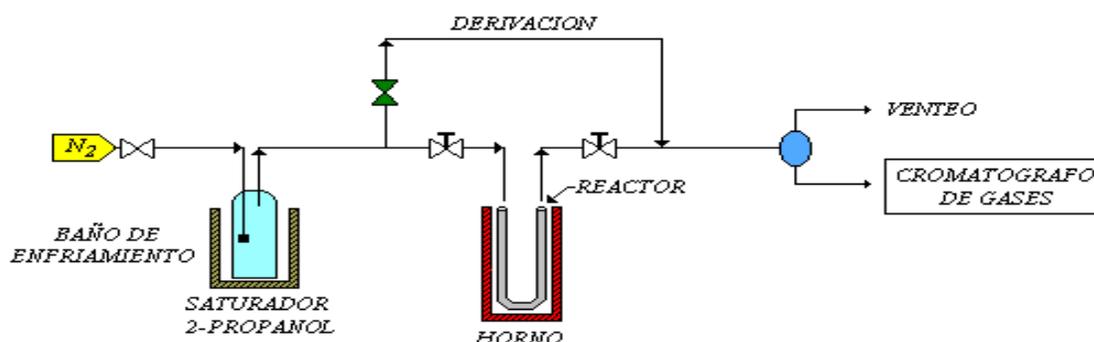


Figura 2.4 Microplanta de descomposición de alcoholes

## 2.4 Reformación de metano con ácido sulfhídrico

Un parámetro importante para distinguir la habilidad de los catalizadores en un proceso es indiscutiblemente la actividad catalítica, la cual es una expresión con la que podemos referirnos a la eficacia de los materiales. Durante el desarrollo de la presente investigación se evaluó la actividad de los catalizadores en la reacción de reformación de metano con ácido sulfhídrico, los cuales se realizaron en una micro planta del Laboratorio de Evaluación en Microplantas y Escalamiento de Catalizadores, ubicada dentro del Instituto Mexicano del Petróleo (IMP), en la figura 2.5 se muestra el sistema empleado para la reacción de reformación de metano con ácido sulfúrico.

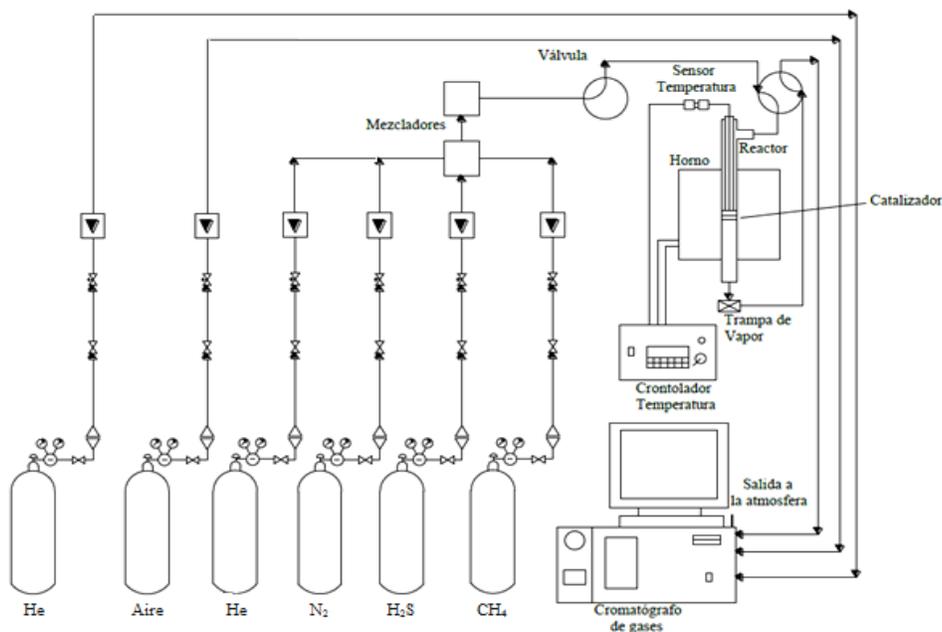


Figura 2.5 Sistema de reacción de la reacción de reformación de metano

### Componentes del sistema de reacción

Sección de abastecimiento de gases:

- Cilindros de alimentación de N<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>S, CH<sub>4</sub>, He y aire comprimido
- Medidores de flujo: rotámetros
- Válvulas de cuatro vías

Sección de reacción:

- Horno con resistencias eléctricas de 1000 Watts de potencia
- Reactor tubular de cuarzo con lecho poroso fijo en la parte media del reactor, con 40 cm de longitud y 1.9 cm de diámetro interno
- Sensor y controlador indicador de temperatura del horno

Sección de análisis:

Las condiciones de operación del cromatógrafo fueron:

- Flujo de gas de arrastre (He): 60 cm<sup>3</sup>/min
- Volumen de inyección: 1 ml

Las condiciones de reacción fueron:

- Masa de catalizador: 2.54 gr. estrudados
- Temperatura de reacción: 800°C
- Flujo de gases reactantes: para el CH<sub>4</sub> un flujo de 3.39 ml/min, y para el H<sub>2</sub>S un flujo de 40.68ml/min (relación CH<sub>4</sub>:H<sub>2</sub>S de 1:12)
- Presión atmosférica
- Tiempo de reacción: 12 horas

Procedimiento de reacción

Se pesó la masa de catalizador requerida y se agregó el catalizador al reactor tubular y se montó el reactor previamente limpio en el horno de reacción y se conectó a los gases. Para controlar la temperatura del horno se empleó un controlador indicador de temperatura programable el cual se conectó a un termopar colocado en el interior del reactor.

La reacción dentro del reactor se lleva a cabo en varias etapas:

*Activación del catalizador:* Se procede a cargar el reactor con el catalizador y depositarlo en fondo del mismo. Cerrar el reactor perfectamente y acoplar el horno de calentamiento

para iniciar la prueba experimental. Realizar la prueba de hermeticidad a 5 psi de presión para eliminar fugas. Realizar un secado de líneas con flujo bajo de gas He por bypass, previo al calentamiento de las resistencias al cromatógrafo y salida del reactor hasta 130°C, durante una hora. Al mismo tiempo que se inicia el incremento de temperatura de las resistencias.

*Etapa de secado:* se incrementa la temperatura desde la ambiente hasta 120°C a razón de 180°C/h, utilizando un flujo de gas N<sub>2</sub> de 113.96 ml/minuto, alcanzada la temperatura mantener por 2 horas.

*Etapa de sulfuración:* incremento de temperatura de 120°C a 450°C a razón de 180°C/h, se utiliza el mismo flujo de gas N<sub>2</sub> y adicionar gas de H<sub>2</sub>S fijando un flujo de 9.91 ml/min, para mantener una relación N<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>S de 11.5 hasta alcanzar 450°C en la zona media y mantener durante 4 h.

*Etapa de incremento de temperatura hasta 800°C:* cambiar el flujo de gas N<sub>2</sub> por el flujo de gas He=113.96 ml/h, manteniendo el flujo de gas H<sub>2</sub>S, e iniciar el incremento de 450°C a 800°C a razón de 180°C/h.

*Etapa de reacción:* utilizando una relación CH<sub>4</sub>:H<sub>2</sub>S de 1:12 se procederá al cambio del flujo de gas He y se alimentará el gas CH<sub>4</sub> por la parte lateral superior fijando un flujo de 3.39 ml/min, y para el gas H<sub>2</sub>S por la parte superior con un flujo de 40.68 ml/min. La temperatura de reacción se mantiene constante a 800°C.

Antes de iniciar la reacción a 800°C proceder a realizar un análisis de la mezcla gas H<sub>2</sub>S-CH<sub>4</sub> para verificar la relación alimentada. Alineando el gas He por bypass y alimentar por la parte lateral superior, mientras por la línea lateral que llega al mezclador y posteriormente alinear al cromatógrafo.

Una vez realizado el análisis de la mezcla gas H<sub>2</sub>S-CH<sub>4</sub>, eliminar el gas He y redireccionar los flujos de H<sub>2</sub>S y CH<sub>4</sub> por una entrada y analizar en cromatógrafo el producto de gas de

reacción durante un periodo de 12 horas de reacción, según su actividad catalítica y estabilidad.

Realizar análisis inicial a tiempo 0 y cada 45 minutos de reacción (periodo pseudo-estable), solo si hay reacción apreciable con el objeto de monitorear los principales componentes del gas de reacción. Una vez que la actividad decae, proceder al paro de reacción.

Al término de la reacción se corta  $\text{CH}_4$  y  $\text{H}_2\text{S}$  y se alimenta  $\text{N}_2$  para gradualmente bajar temperaturas del horno a una velocidad  $100^\circ\text{C}/\text{h}$ , hasta la temperatura ambiente. Los productos de gas de reacción fueron redireccionados por una entrada y se analizaron en el cromatógrafo de gases durante un periodo de 12 horas de reacción, se realizó análisis inicial en tiempo 0 y cada 45 minutos de reacción.<sup>[30]</sup>

## CAPITULO III

### 3. Resultados y Discusión

En este capítulo se presentan los resultados de la caracterización de los soportes y catalizadores, así como la aplicación de estos catalizadores en la reacción de reformación de metano con ácido sulfhídrico.

#### 3.1 Difracción de Rayos X (DRX)

Con la difracción de rayos X, se comprueba que los materiales son cristalinos y que están compuestos por una mezcla de fases. En la figura 3.1 muestra el resultado del difractograma de la circonia pura el cual presenta la fase tetragonal que se localiza de acuerdo a la tarjeta de la J.C.P.D.S, en los planos [011], [110], [112], [020] correspondientes a 30.5, 35.2, 52.4 y 60.3° en la escala  $2\theta$  de la tarjeta PDF (Powder Diffraction File): 501089.

Este resultado se corrobora con lo obtenido por García y col. (2009), los cuales estudiaron a la zirconia a diferentes temperaturas de calcinación. El catalizador calcinado a 500°C presentó un difractograma de fase tetragonal, con bandas escasas y anchas, típico de sólidos con tamaño de cristal pequeño. <sup>[42]</sup>

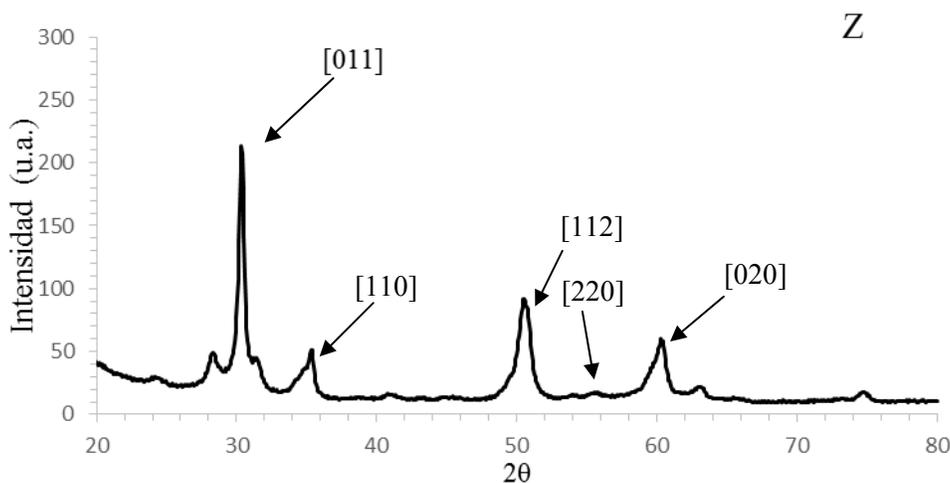


Figura 3.1 Difractograma del óxido de circonio puro

En la figura 3.2 presenta el difractograma del óxido de cerio en donde los picos de difracción están asociados a la fase cerianita que corresponde a un empaquetamiento cúbico, en donde se muestran los planos más intensos [111], [200], [220], [311] correspondientes a 28.7, 33.2, 47.6 y 56.5° en la escala 2θ de la tarjeta PDF card: 30655923.

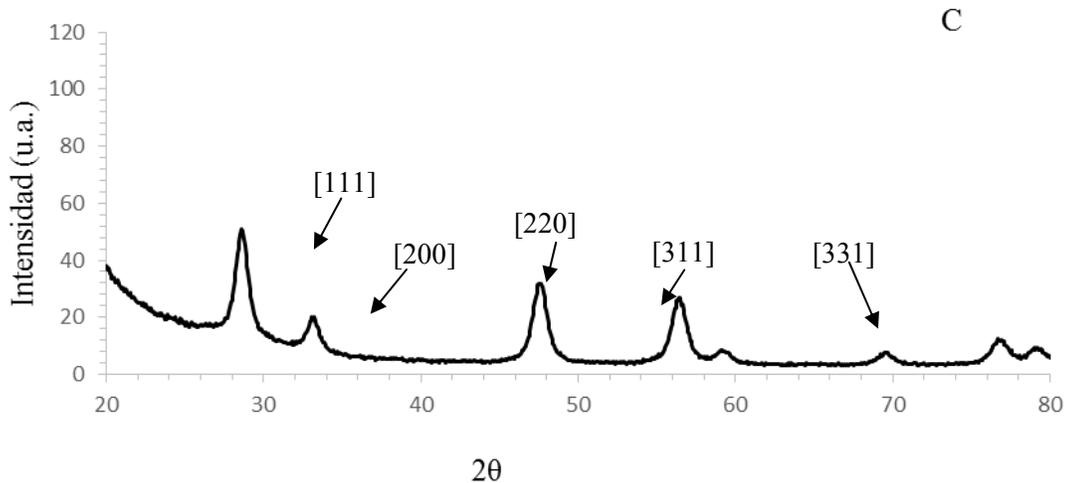


Figura 3.2 Difractograma del óxido de cerio puro

#### Óxido de circonia soportada en óxido de cerio (ZC)

El difractograma del óxido de circonia modificado con cerio se muestra en la figura 3.3, con esto se afirma el efecto que tiene el cerio sobre la estructura cristalina de la circonia, ya que se observa un desplazamiento de los picos máximos de difracción hacia ángulos mayores al aumentar el contenido de Ce en éstos.

Por otra parte, es importante resaltar que los picos característicos de difracción correspondientes a la circonia desaparecen por completo dentro del difractograma del soporte esto se debe a la relación  $Ce/Zr=4$ , por lo que existe una mayor concentración de cerio que de circonia. Por lo cual presenta un patrón similar al difractograma del óxido de cerio puro.

El soporte presenta una fase cúbica, sobresaliendo los picos característicos del óxido de cerio que corresponde a los planos [111], [200], [220], [311] correspondientes a 28.3, 32.4, 47.1 y 56.2° en la escala 2θ de la tarjeta PDF card: 280271.<sup>[13,31]</sup>

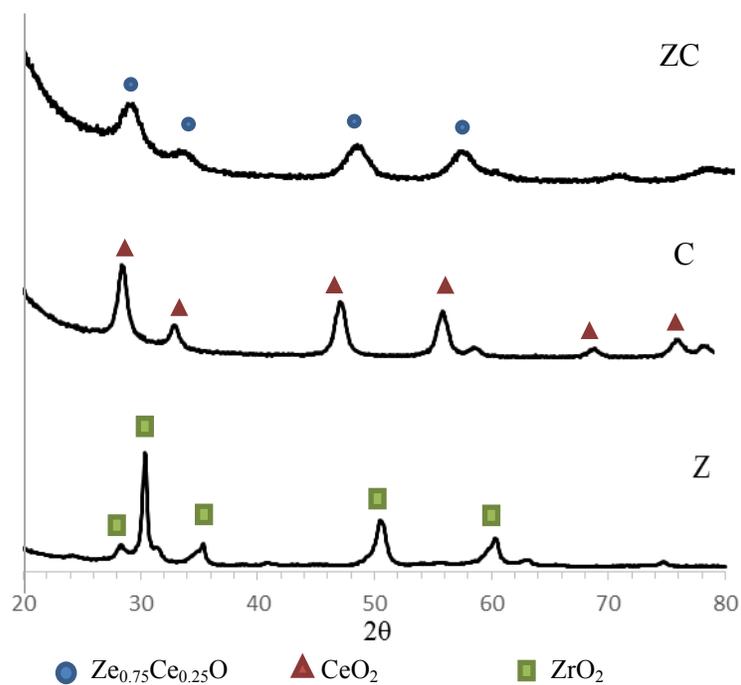


Figura 3.3 Difractogramas de rayos X de Z, C y ZC

Catalizador de ZC con óxido de molibdeno como fase activa

En la Figura 3.4 se puede observar que el espectro del catalizador de  $\text{ZrO}_2\text{-CeO}_2/\text{Mo}$ , la adición del molibdeno conduce a mejorar las intensidades de los picos del soporte y a una variación entre los 28 y 34° los cuales se atribuyen al óxido de molibdeno.

Los picos más fuertes e intensos se obtienen en  $2\theta = 25.7^\circ, 29.2^\circ, 49^\circ$  y  $52.2^\circ$ , correspondientes a los planos [411], [800], [1102], [014]. Debido a que casi no hay picos asociados al molibdeno, se concluye que está altamente disperso sobre el soporte.<sup>[43-44]</sup>

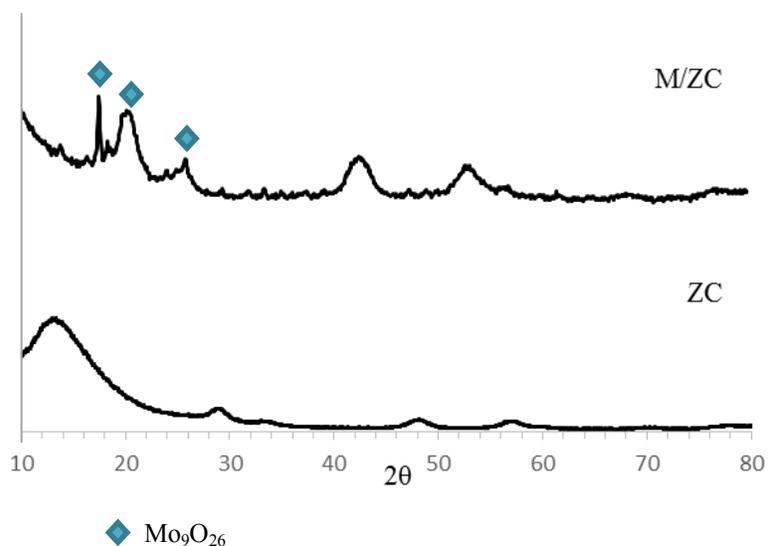


Figura 3.4 Difractogramas de rayos X de ZC y M/ZC

En la figura 3.5 aparecen las señales correspondientes al molibdato de cobalto, con una fase monoclinica, estando presente también la fase cúbica del soporte ZC. De acuerdo con el número de tarjeta PDF card: 210868, lo que puede indicar que el molibdato se encuentra disperso en la superficie del soporte. <sup>[45]</sup>

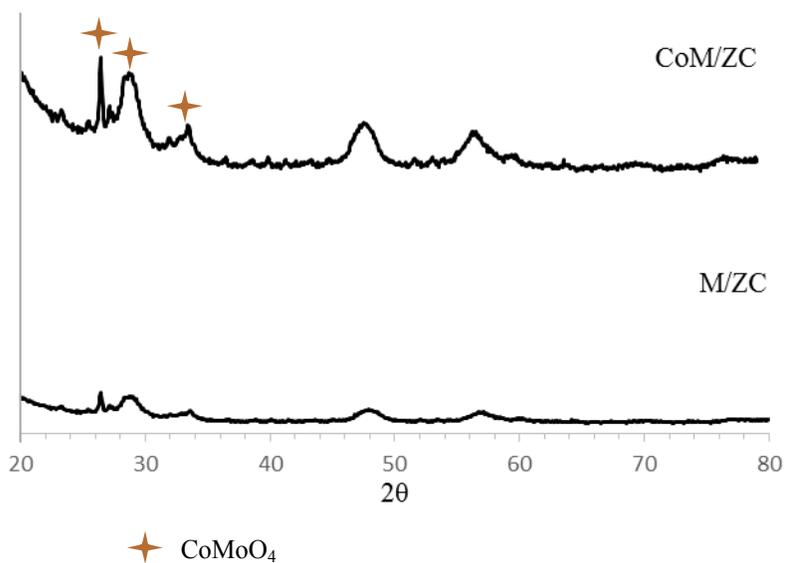


Figura 3.5 Difractogramas de rayos X de M/ZC y CoM/ZC

Los análisis por DRX de los catalizadores CrM/ZC (figura 3.6) y FM/ZC (figura 3.7), se muestra la conservación de la fase cúbica del soporte. En la figura 3.6, la introducción del cromo causa la formación del compuesto  $\text{Cr}_2(\text{MoO}_4)_3$ , también revela como conserva la estructura cristalina del soporte luego de la adición del cromo, caso contrario a la figura 3.7 donde la adición del hierro modifica la estructura cristalina a ortorrómbica, sin embargo en ambos casos desaparece el pico característico del óxido de molibdeno, todo esto podría significar la presencia de una buena dispersión de ambos metales sobre el soporte.<sup>[46]</sup>

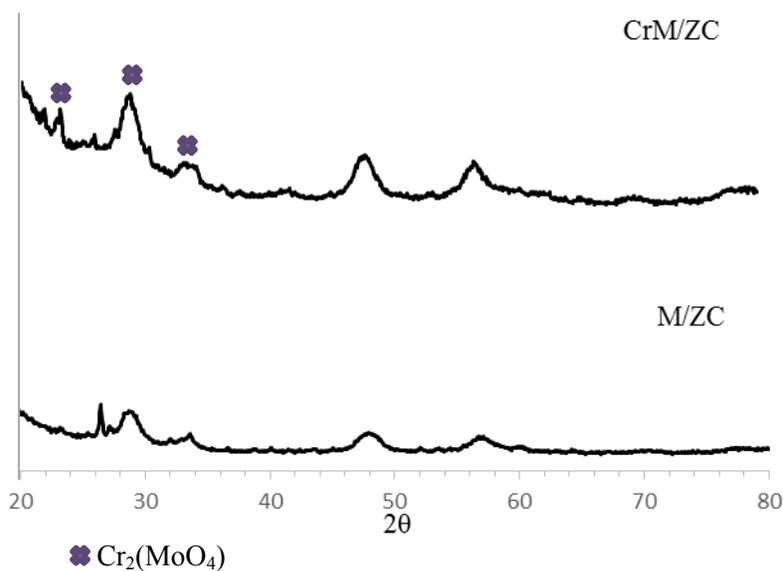


Figura 3.6 Difractogramas de rayos X de M/ZC y CrM/ZC

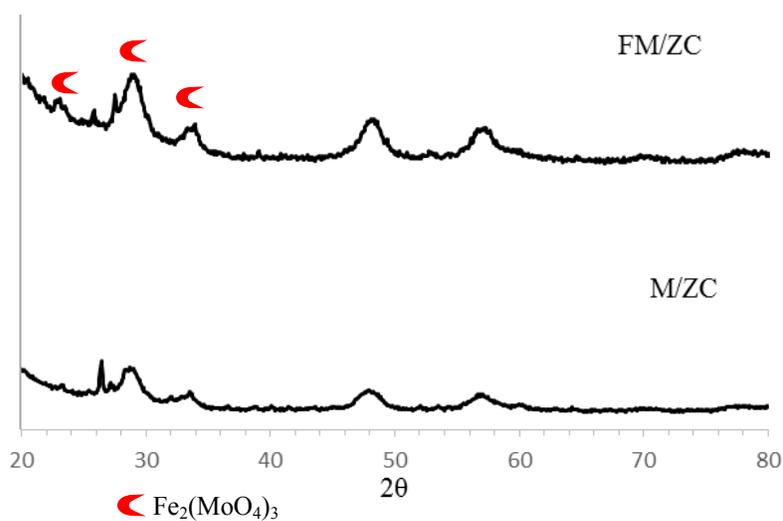


Figura 3.7 Difractogramas de rayos X de M/ZC y FM/ZC

En las figuras 3.8 y 3.9 se muestran los patrones de difracción de los materiales de NM/ZC y MM/ZC, a diferencia de los catalizadores anteriormente mencionados, los picos característicos del molibdato de níquel y manganeso se hacen presente en el difractograma con una buena intensidad; para el catalizador NM/ZC los picos que corresponden al molibdato de níquel en  $2\theta = 14.3, 25.6, 38.9$  y  $44^\circ$  y para el material MM/ZC los picos característicos del molibdato de manganeso presentan picos de intensidad en la zona de banda ancha en  $2\theta = 18.1, 26, 31.8$  y  $38.1^\circ$ .<sup>[32]</sup>

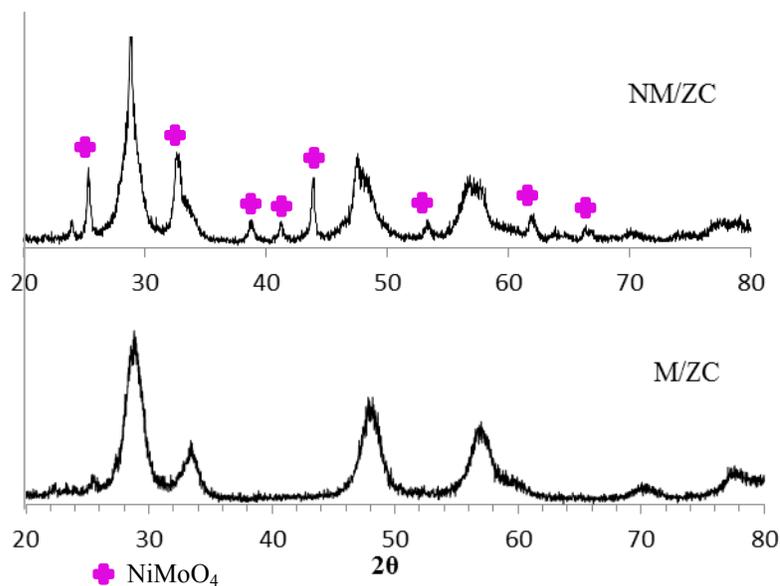


Figura 3.8 Difractogramas de rayos X de M/ZC y NM/ZC

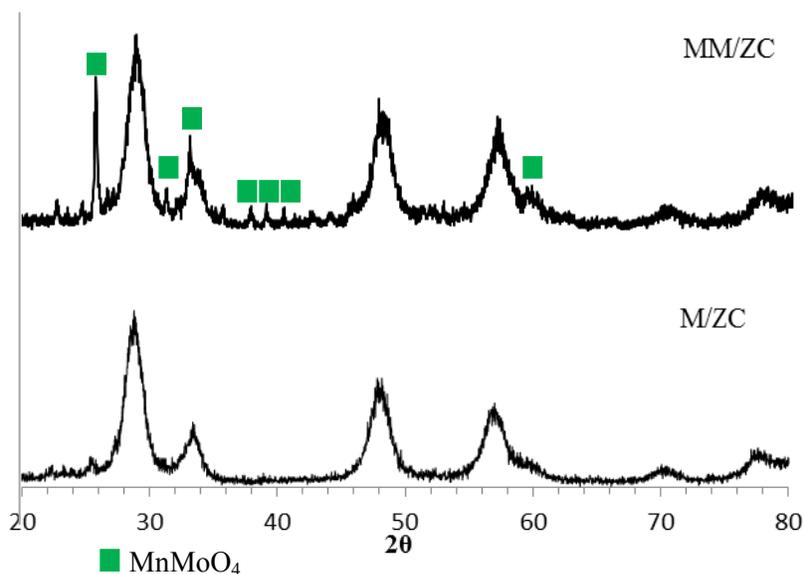


Figura 3.9 Difractogramas de rayos X de M/ZC y MM/ZC

Se observa de manera general que las muestras están constituidos por materiales cristalinos, debido a que en todos los difractogramas se observaron picos de difracción característicos de estructuras cristalinas. La tabla 3.1 resume los resultados obtenidos por esta técnica.

Tabla 3.1 Fases cristalinas detectadas por DRX

<b>CATALIZADOR</b>	<b>FASE CRISTALINA</b>
Z	Tetragonal
C	Cúbica
ZC	Zr <sub>0.25</sub> Ce <sub>0.75</sub> O <sub>2</sub> (cúbica)
M/ZC	Zr <sub>0.25</sub> Ce <sub>0.75</sub> O <sub>2</sub> (cúbica) Mo <sub>9</sub> O <sub>26</sub> (monoclínica)
CoM/ZC	Zr <sub>0.25</sub> Ce <sub>0.75</sub> O <sub>2</sub> (cúbica) CoMoO <sub>4</sub> (monoclinica)
CrM/ZC	Zr <sub>0.25</sub> Ce <sub>0.75</sub> O <sub>2</sub> (cúbica) Co <sub>2</sub> (MoO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> (ortorrómbico)
FM/ZC	Zr <sub>0.25</sub> Ce <sub>0.75</sub> O <sub>2</sub> (cúbica) Fe <sub>2</sub> (MoO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> (monoclínica)
NM/ZC	Zr <sub>0.25</sub> Ce <sub>0.75</sub> O <sub>2</sub> (cúbica) NiMoO <sub>4</sub> (monoclínica)
MM/ZC	Zr <sub>0.25</sub> Ce <sub>0.75</sub> O <sub>2</sub> (cúbica) MnMoO <sub>4</sub> (monoclínica)

### 3.2 Espectroscopía de infrarrojo (FTIR)

La región en la que se realizó el presente trabajo, fue la del infrarrojo medio con transformada de Fourier, basada en mediciones interferométricas. La zona comprendida entre 4000-1500 cm<sup>-1</sup> nos da información importante sobre los grupos –OH presentes en las muestras de los soportes.

Otra región de relevancia es la comprendida entre 1500 a 450 cm<sup>-1</sup> donde se muestran las bandas características del sólido conocida como región de huellas dactilares.

La figura 3.10, el pico en el rango de 3200-3500 cm<sup>-1</sup> aparece debido al grupo hidroxilo adsorbido en la superficie de cada catalizador, el cual ayuda a generar sitios ácidos de tipo Bronsted. Como puede ser notado en el espectro de cada muestra, el pico en el rango de 1010-1079 cm<sup>-1</sup> corresponde a la unión M-O-M, donde M puede ser Mo, Zr o Ce.

Las bandas en el rango de 500-991  $\text{cm}^{-1}$  corresponden a Mo= O, Mo-O- Mo los modos de vibración de estiramiento de la estructura cristalina del  $\text{MoO}_4$ . La aparición de estas bandas indica que el  $\text{MoO}_4$  se encuentra fuertemente dispersado en la superficie del soporte.

Algunos investigadores reportan que la banda característica del  $\text{CeO}_2$  se localiza alrededor de 1050  $\text{cm}^{-1}$  y que a 800-400  $\text{cm}^{-1}$  se encuentra la banda bien definida correspondiente al  $\text{ZrO}_2$ .

También muestra que a 3420  $\text{cm}^{-1}$  una banda con una intensidad similar al catalizador M/ZC, correspondiente a grupos -OH. La banda que aparece a 1608  $\text{cm}^{-1}$  corresponde a los grupos -OH del agua adsorbida. Con base en las referencias bibliográficas se determinó la existencia del grupo  $(\text{MoO}_4)^{-2}$  entre 820-840  $\text{cm}^{-1}$  confirmándose esta presencia en todos los catalizadores estudiados por esta técnica. <sup>[44]</sup>

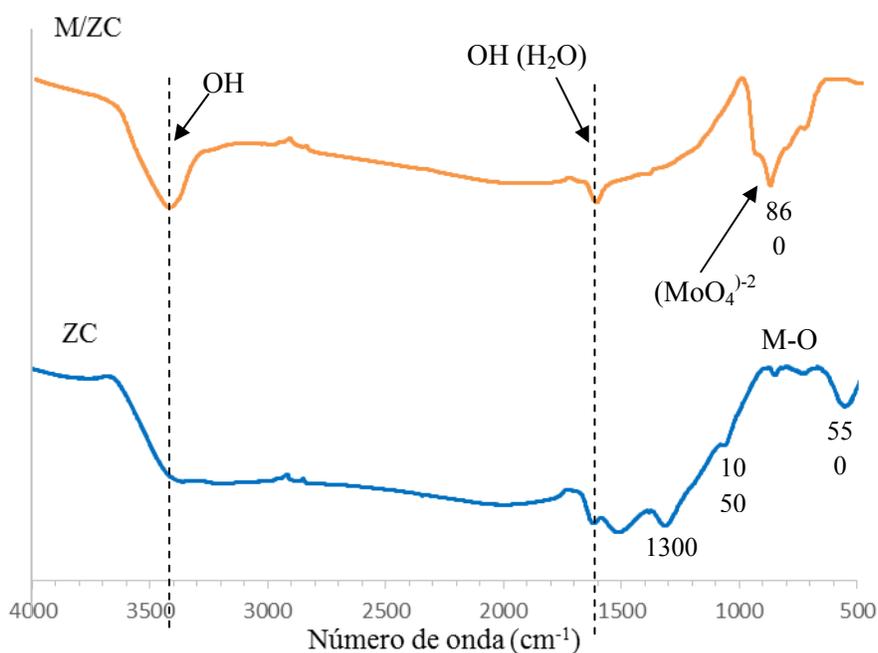


Figura 3.10 Espectros FTIR de ZC y M/ZC

En los materiales de FM/ZC, CoM/ZC y NM/ZC, cuyos espectros se muestran en las figuras 3.11, 3.13 y 3.14 se observa la permanencia de las bandas características del ion molibdato, con pequeños desplazamientos, lo cual indica que el grupo  $(\text{MoO}_4)^{2-}$  se encuentra presente en todos los catalizadores.

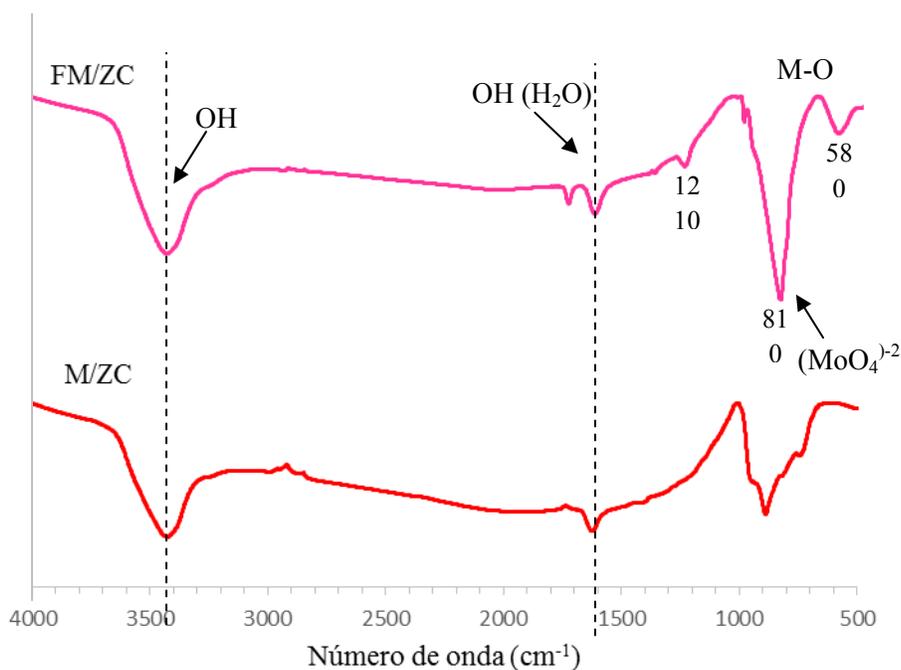


Figura 3.11 Espectros FTIR de M/ZC y FM/ZC

El desplazamiento en los picos se explica por un cambio en la estructura y la nueva fase formada, alterando las vibraciones del grupo  $(\text{MoO}_4)^{2-}$ .

Se observan también unos picos adicionales que pueden pertenecer a la fase amorfa formada durante la calcinación del material o a los compuestos que se mostraron con anterioridad en la difracción de rayos X.

Para el espectro de la figura 3.12 la banda de adsorción por debajo de los  $600\text{ cm}^{-1}$  representa la superposición de vibraciones de estiramiento de  $\text{OMo}_3$  y poliedros de  $\text{CrO}_6$ .  
[47]

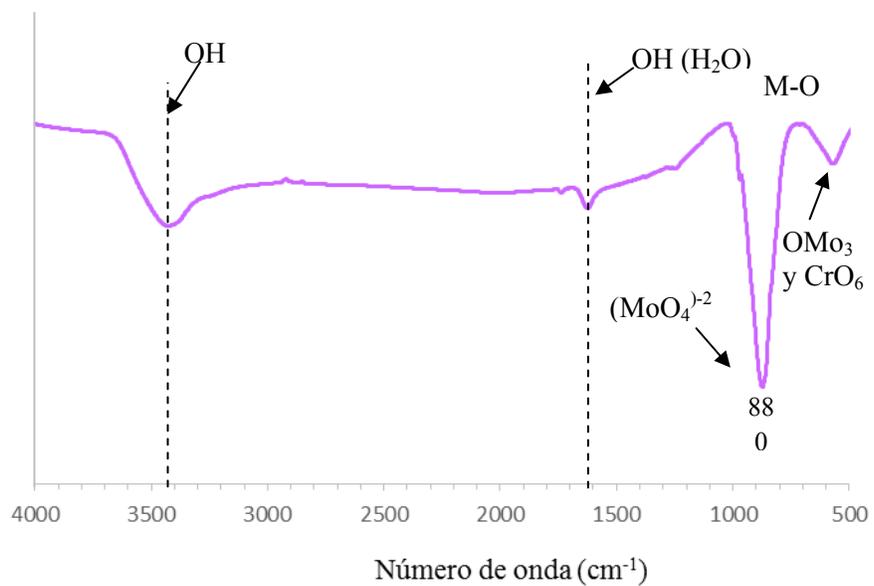


Figura 3.12 Espectros FTIR de CrM/ZC

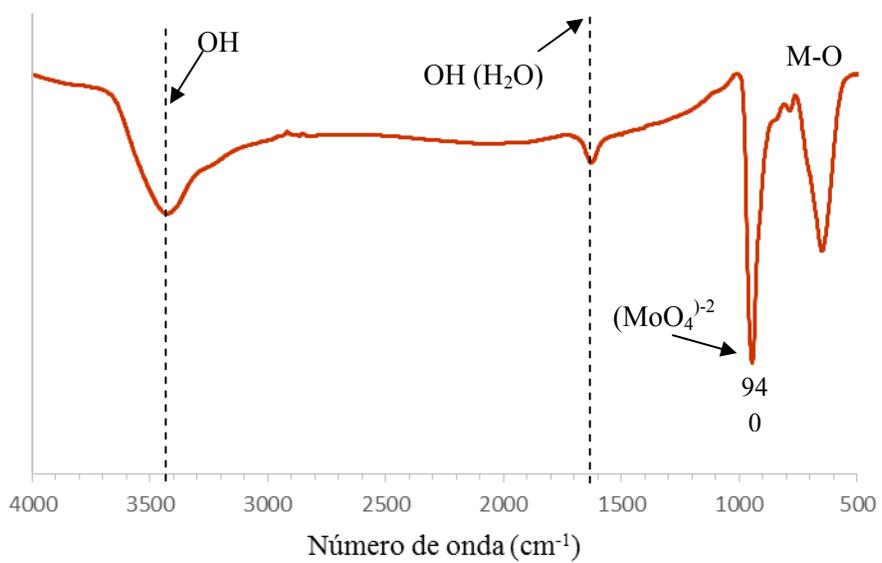


Figura 3.13 Espectros FTIR de CoM/ZC

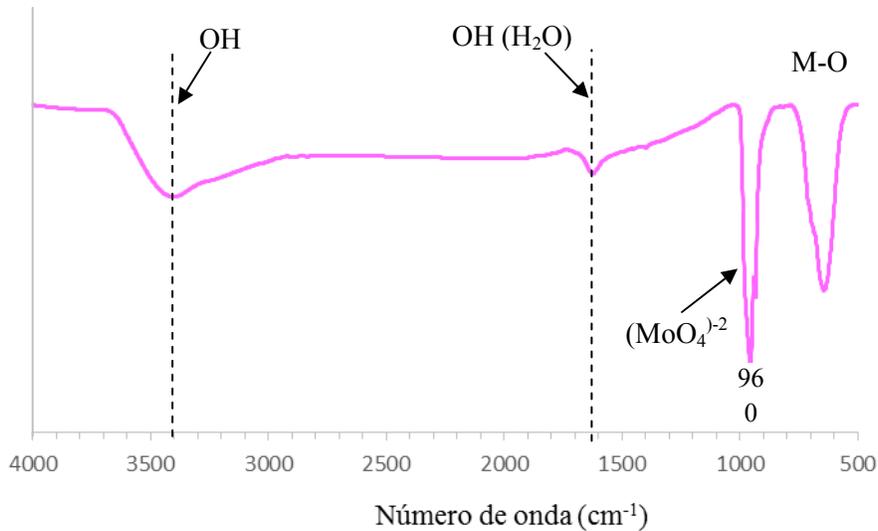


Figura 3.14 Espectros FTIR de NM/ZC

En la figura 3.15 correspondiente al difractograma del material de MM/ZC, están presentes bandas de adsorción por debajo de los  $890\text{ cm}^{-1}$  los cuales identifican al ion del manganeso  $(\text{MnO}_4)^{-2}$ . En este espectro también se observa la banda correspondiente al ion molibdato alrededor de  $950\text{ cm}^{-1}$ .<sup>[45]</sup>

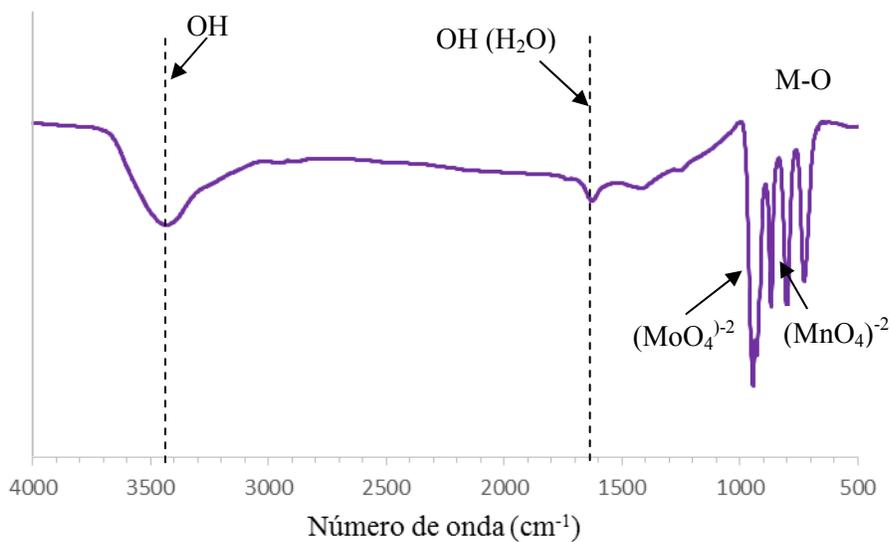


Figura 3.15 Espectros FTIR de MM/ZC

La posición de las bandas de absorción registradas en los materiales estudiados se resumen en la tabla 3.2.

Tabla 3.2 Resumen de las frecuencias (FTIR) de los materiales analizados

Tipo de Vibración		Frecuencia (cm <sup>-1</sup> )	Intensidad
-OH	Alcoholes, enlace H (alargamiento)	3500-3200	Fuerte
	Agua de cristalización y sobretonos	1600-1700	Medio
Zr-O	Estiramiento M-O	800-400	Medio
CeO <sub>2</sub>	Estiramiento M-O	1050	Medio
(MnO <sub>4</sub> ) <sup>-2</sup>	Estiramiento M-O	890-915	Fuerte
(MoO <sub>4</sub> ) <sup>-2</sup>	Estiramiento M-O	320-350	Débil
		820-840	Fuerte
		890-930	Débil
CrO <sub>6</sub>	Estiramiento M-O	500-600	Medio
OMo <sub>3</sub>	Estiramiento M-O	500-600	Medio

### 3.3 Adsorción física de N<sub>2</sub> (BET)

Las propiedades texturales (área superficial y tamaño de poro), son de gran importancia ya que determinan la accesibilidad a los sitios activos lo cual está asociado con la reactividad de los catalizadores.

Los materiales de ceria, circonia, el soporte y los catalizadores que fueron probados en la reacción de reformación de metano con ácido sulfhídrico, fueron caracterizados por adsorción de nitrógeno para determinar las propiedades texturales. En la tabla 3.3 se muestran los resultados obtenidos mediante esta técnica. En general, los catalizadores preparados presentan un diámetro promedio de poro que se encuentra dentro de la clasificación de materiales mesoporosos.

Tabla 3.3 Propiedades texturales de los sólidos catalíticos

Catalizador	As (m <sup>2</sup> /g)	Vp (cc/g)	Dp (Å)
C	48	0.05	37
Z	56	0.14	103
Z-C	101	0.09	46
NM/ZC	63	0.08	51
MM/ZC	43	0.04	65.5

Estos resultados se corroboran con los obtenidos por Olvera el cual concluyó que la circonia sola presenta un diámetro de poro grande y que el cerio tiene un menor diámetro de poro, sin embargo al adicionar el cerio a la circonia provoca que el diámetro de poro sea menor debido a la relación molar que se utilizó. <sup>[14]</sup>

Los valores de área específica presentan un comportamiento contrario al diámetro de poro, ya que este aumentó con la impregnación del óxido de cerio, lo cual indica que existe una gran cantidad de poros libres en donde se lleve a cabo la reacción. Sin embargo, tiene un volumen de poro pequeño (0.09 cc/g). <sup>[14, 41]</sup>

Mientras que los catalizadores de NM/ZC y MM/ZC disminuyeron su área superficial y su volumen de poro en comparación con el soporte, en cambio el diámetro de poro tuvo un aumento en ambos casos. En parte esto es una variación congruente debido al área que cubre el NiMoO<sub>4</sub> y el MnMoO<sub>4</sub> al ser depositado sobre la superficie del material.

El catalizador que presenta mejores propiedades es el NM/ZC ya que presenta un diámetro de poro significativo (51 Å) y un área superficial más grande (63 m<sup>2</sup>/g) que el MM/ZC. Para que un catalizador poroso sea eficiente es necesario que tenga un área específica grande con volúmenes de poro grandes. Y en este caso el NM/ZC en comparación con el MM/ZC, es el que mejor se apega a esta suposición. <sup>[35]</sup>

#### Isotermas de adsorción-desorción

Con ayuda de las isotermas de adsorción y desorción se logran conocer algunas características del sólido que se está analizando. En las figuras 3.16a y 3.16b aparecen representadas las isotermas de adsorción-desorción del nitrógeno sobre NM/ZC y MM/ZC respectivamente, estos materiales presentan una isoterma del tipo IV la cual es característica de sólidos mesoporosos donde se produce adsorción en multicapas, que se refleja en una zona central de la isoterma ascendente a medida que se absorben más capas sobre la superficie del sólido.

También tienen la posibilidad de desarrollar ciclos de histéresis, es decir, las curvas de adsorción y desorción no coinciden. El ciclo de histéresis es debido fundamentalmente a la condensación en capilares de forma irregular. Básicamente, durante el proceso de adsorción, el capilar se llena por completo al llegar a la presión correspondiente al tamaño del interior del poro, pero durante la desorción se vacía por completo al reducirse la presión al valor correspondiente al tamaño de la garganta. Esta diferencia entre la presión de llenado y la presión de vaciado de un poro es la que genera la histéresis.

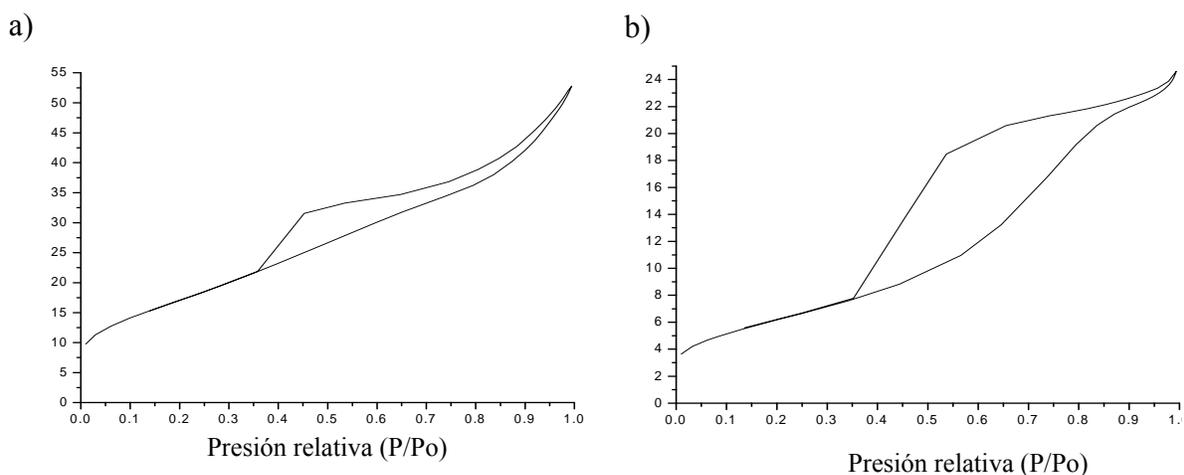


Figura 3.16 Isotherma de adsorción-desorción: a) NM/ZC y b) MM/ZC

La histéresis que presentan estas muestras es del tipo H3 la cual se atribuye a sólidos con poros abiertos o en forma de platos que generalmente están formados por agregados o aglomerados de partículas formando poros en forma de hendiduras con tamaño y forma no uniforme. Otra diferencia entre estas dos isothermas es que tienen cantidades muy variables de volumen adsorbido. <sup>[14]</sup>

#### Distribución de diámetro de poro

Cuantificar la distribución del tamaño de los poros de un adsorbente, es importante debido a que en estos poros es donde se lleva a cabo un alto porcentaje del proceso catalítico. Es por esto que es necesario saber si los poros son de un tamaño tal, que permitan a las moléculas de los reactantes viajar en el interior de ellos.

En las Figuras 3.17 y 3.18 se muestra a través de su grafica la distribución de tamaño de poro. El catalizador NM/ZC y MM/ZC presentan una distribución bimodal, con la existencia de mesoporos y de algunos macroporos dentro de su estructura morfológica, esto coincide con su isoterma misma que presenta el tipo de histéresis H3 característico de tamaño y forma de poro no uniforme.

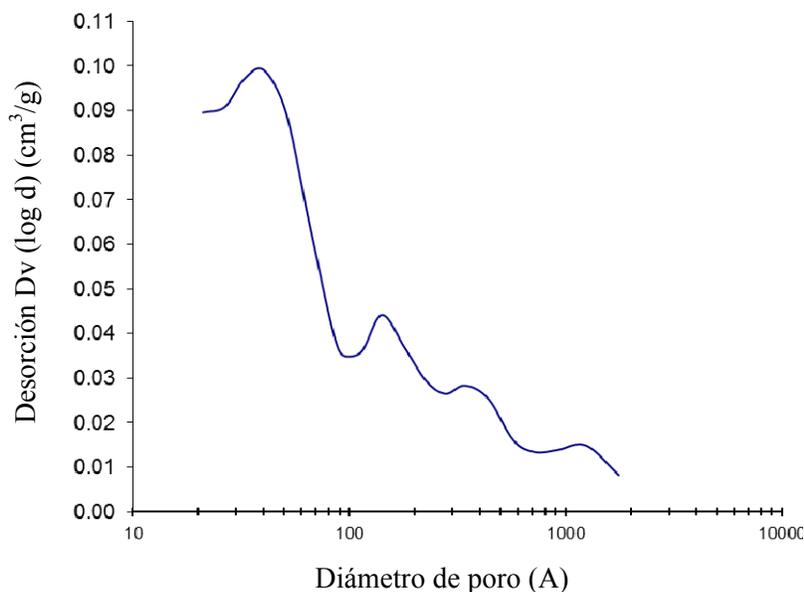


Figura 3.17 Distribución del diámetro de poro de NM/ZC

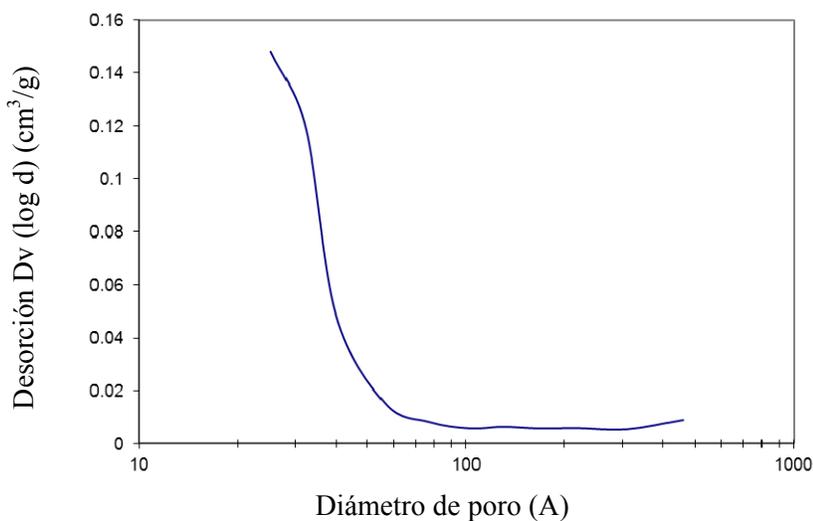


Figura 3.18 Distribución del diámetro de poro de MM/ZC

### 3.4 Espectroscopía de Absorción Atómica

La espectroscopía de Absorción Atómica AAS es una técnica analítica aplicable al análisis de elementos metálicos. Es importante conocer la cantidad real de platino para saber si se realizó correctamente la adición de éste. En la tabla 3.5 engloba los resultados en porciento de peso de los metales contenidos en los sólidos catalíticos.

Tabla 3.5 Resultados de la Espectroscopía de Absorción Atómica

Material	Metales	% Peso	
		Teorico	Real
CrM/ZC	Molibdeno	15	12.55
	Cromo	5	4.5
CoM/ZC	Molibdeno	15	13.29
	Cobalto	5	4.15
NM/ZC	Molibdeno	15	14.44
	Níquel	5	4.90
MM/ZC	Molibdeno	15	14.12
	Manganeso	5	4.52

Haciendo una comparación de los resultados obtenidos con los datos teóricos de la cantidad de metal en los soportes, se puede observar claramente que para los catalizadores CoM/ZC y CrM/ZC los porciento peso reales depositados en la superficie de los soportes son mucho menores que el %teórico, esto puede deberse a la mala desproporción de volumen para la obtención de metal necesario, mientras que para los materiales de NM/ZC y MM/ZC los porciento peso reales depositados en la superficie de los soportes son muy cercanos a los %teóricos.

### 3.5 Descomposición de 2-propanol

En la deshidratación de 2-propanol se observa la formación de propileno lo cual indica la presencia de sitios ácidos fuertes y el producto éter diisopropilico el cual está relacionado

con la presencia de sitios de media fuerza ácida, por lo tanto la selectividad hacia propileno y éter diisopropílico manifiestan la presencia de sitios ácidos.

Por otra parte, en todos los catalizadores probados catalíticamente, se obtuvo un porcentaje de productos secundarios que muestran una actividad significativa, lo cual se cree que es acetona pero no se identificó con certeza y por tal motivo no se tomaron en cuenta, sin embargo no se puede despreciar la presencia de sitios básicos.

Después de efectuar la deshidratación de 2-propanol; en algunos catalizadores hubo un ligero cambio físico con respecto al color que indica el probable depósito de residuos de material orgánico producidos durante la reacción.

La selectividad hacia propileno o diisopropil éter depende de una alta distribución de sitios ácidos fuertes, mientras que los sitios básicos permiten la producción de acetona. La deshidratación del 2-propanol es considerada como una reacción sensible a las propiedades ácidas superficiales a los materiales.

La figura 3.19 representa la conversión de 2-propanol en función del tiempo de reacción para los tres primeros catalizadores que son CoM/ZC, FM/ZC y CrM/ZC. La gráfica muestra que el catalizador FM/ZC es el que presenta mejor conversión, con un valor del 60%; sin embargo, este material se desactiva rápidamente a los 20 minutos de reacción, manteniéndose constante en un 10% y en la última medición se eleva un poco hasta un 20%. El CrM/ZC presentó una baja conversión, a partir de los 20 minutos se mantiene casi estable con una conversión de alrededor del 10%.

Sin embargo, el CoM/ZC, es el que menos conversión tiene de los catalizadores anteriormente mencionados, ya que obtuvo a los 20 minutos de reacción una conversión máxima del 30% y después se desactivó el catalizador pues finalizó con una conversión menor del 3%

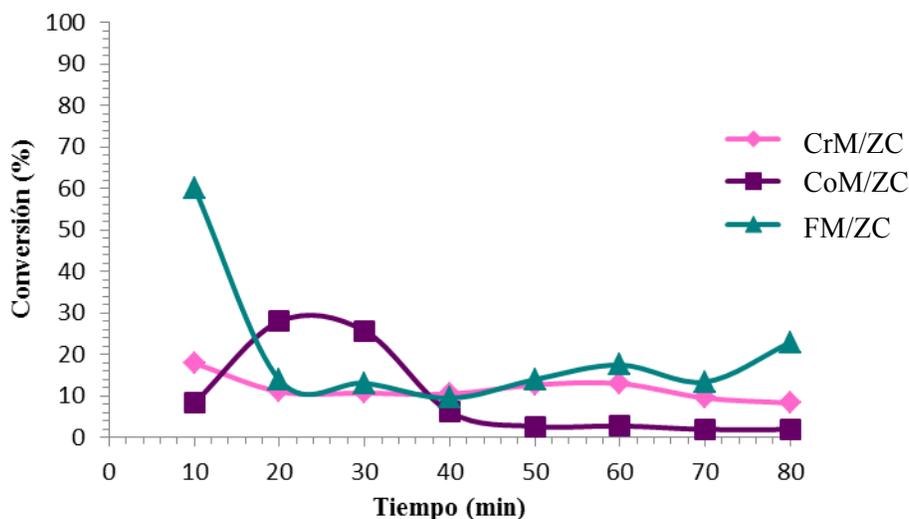


Figura 3.19 Conversión del 2-propanol en CoM/ZC, FM/ZC y CrM/ZC

La evolución de la selectividad con el tiempo hacia el propileno y el éter diisopropílico para los catalizadores CoM/ZC, FM/ZC y CrM/ZC se representa en las figuras 3.20 y 3.21. En donde se muestra que el catalizador con el promotor de Co es más selectivo hacia propileno y el catalizador con el promotor Cr y Fe inicialmente fueron selectivos hacia el propileno, pero posteriormente fue disminuyendo, por lo que la selectividad hacia el éter diisopropílico fue mejorando hasta alcanzar un 60%.<sup>[48]</sup>

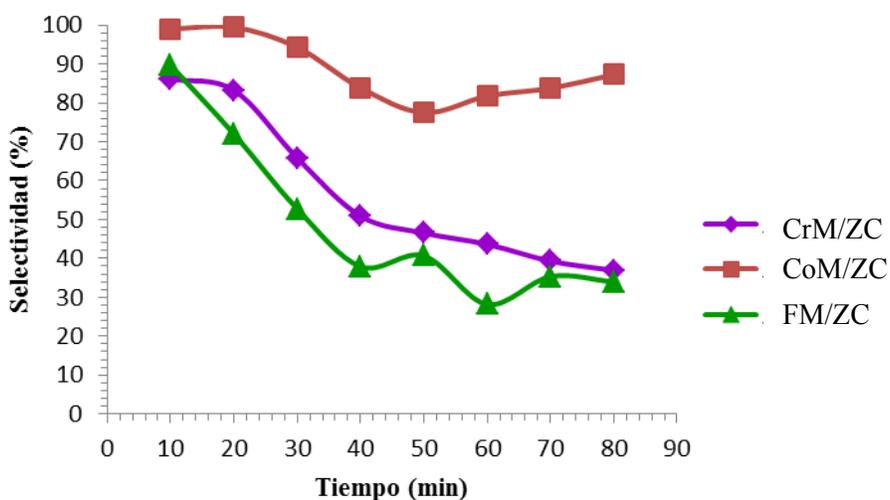


Figura 3.20 Selectividad hacia el propileno en CoM/ZC, FM/ZC y CrM/ZC

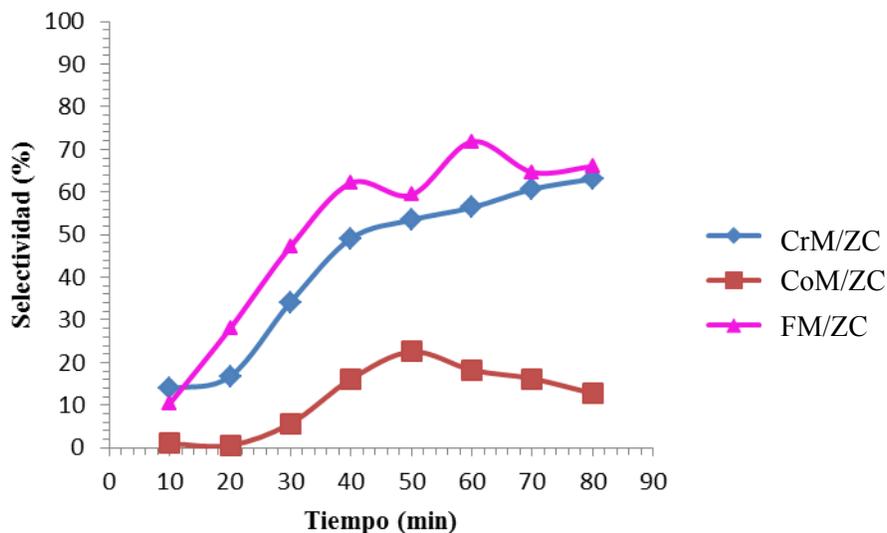


Figura 3.21 Selectividad hacia el éter diisopropílico en CoM/ZC, FM/ZC y CrM/ZC

Los resultados de la tabla 3.5 muestran que, el material impregnado con cromo, presenta conversiones superiores en relación a los materiales impregnados con los demás promotores, interpretando con ello que este catalizador es el de mayor acidez relativa. Mientras que los materiales impregnados con manganeso y níquel mostraron una actividad catalítica mucho menor, de 0.68% y 0.79% respectivamente a las condiciones citadas de reacción, con lo que se interfiere que su acidez relativa es menor a la presentada por los demás materiales.

Tabla 3.6 Descomposición del 2-propanol con materiales a base de M/ZC dopados con promotores

Soporte	Actividad catalítica de deshidratación del 2-propanol T= 150°C, P= 1atm, Flujo N <sub>2</sub> = 20 ml/min			
	% Conversión	% S <sub>Propileno</sub>	% S <sub>Éterdiisopropílico</sub>	-rA (gmol/min)
FM/ZC	18	34	66	0.05
CrM/ZC	14	37	63	0.019
CoM/ZC	0.2	100	0	0.00003
NM/ZC	1.7	100	0	0.0015
MM/ZC	0.8	100	0	0.0019

### **3.7 Actividad Catalítica y Caracterización después de ser sometidos a la reacción de Reformación de CH<sub>4</sub> y H<sub>2</sub>S**

#### **3.7.1 Reformación de metano con ácido sulfhídrico**

Los catalizadores que se emplearon en esta prueba son NM/ZC y MM/ZC debido a que los demás se fueron descartando conforme los resultados en las caracterizaciones. Estos catalizadores se sometieron a reacción a las mismas condiciones de operación: a presión atmosférica, con una temperatura de reacción de 800°C y una relación molar de los reactantes de la mezcla sulfhídrico/metano (H<sub>2</sub>S/CH<sub>4</sub>) de 12. Se usó alrededor de 2.5 gr de cada uno de los catalizadores, con un tiempo de reacción de 12 horas, en donde cada 45 minutos se realizaba un análisis con el cromatógrafo de gases.

La cantidad de ácido sulfhídrico en la carga tiene influencia en la producción de hidrógeno y disulfuro de carbono. Investigadores indican que a medida de que se incrementa el contenido de H<sub>2</sub>S en la carga se aumenta la cantidad de hidrógeno y disulfuro de carbono hasta alcanzar un máximo, siendo este un valor alrededor de 0.7 fracción mol de H<sub>2</sub>S. También concluyeron que entre los catalizadores de molibdeno y tungsteno, el mejor es el de molibdeno debido a que no adsorbe mucho el ácido sulfhídrico entre 500 y 800°C bajando un poco la temperatura de operación de los catalizadores.

#### Catalizador NM/ZC

Los resultados obtenidos de la evaluación realizada así como el análisis cromatográfico en los periodos establecidos permitieron dar el seguimiento a la evaluación experimental durante la etapa de reacción de conversión de gas ácido con el catalizador de NM/ZC. Se realizaron 17 estudios cromatográficos en total con el gas efluente de reacción a 800°C, con una relación molar sulfhídrico/metano de 12.12.

Se obtuvieron los siguientes datos de rendimiento para los compuestos identificados por el cromatógrafo los cuales se muestran en la tabla 3.7, la cual muestra que se obtuvo valores

de producción de hidrógeno de alrededor del 56% mol por parte del metano y 23 % mol de producción de disulfuro de carbono.

Tabla 3.7 Resumen de resultados obtenidos de la planta de reformación de metano con ácido sulfhídrico para el material de NM/ZC

Resultados	Consumo		Rend. de H <sub>2</sub>		Rend. de CS <sub>2</sub>		Temp.
	% mol		% mol		% mol		Rxn
	CH <sub>4</sub>	H <sub>2</sub> S	Base CH <sub>4</sub>	Base H <sub>2</sub> S	Base CH <sub>4</sub>	Base H <sub>2</sub> S	°C
<b>Máximo</b>	98.3	90.8	56	3.6	23	1.5	800
<b>Mínimo</b>	92.2	81.3	34	2.2	1.7	0.1	

Los resultados que se muestran en las figuras 3.22 y 3.23 muestran la conversión y selectividad hacia los productos durante el tiempo de reacción, tomados de los datos que arrojó el cromatógrafo de gases en la toma de cada muestra de salida del reactor.

En donde se obtiene un promedio de conversión de 75%, una selectividad hacia el disulfuro de carbono de 52% y la selectividad de hidrógeno de 34% de hidrógeno.

También se observa una ligera desactivación del catalizador entre los 200 y 500 minutos de reacción, sin embargo después se eleva un poco la conversión para después mantenerse constante hasta el término de la reacción.

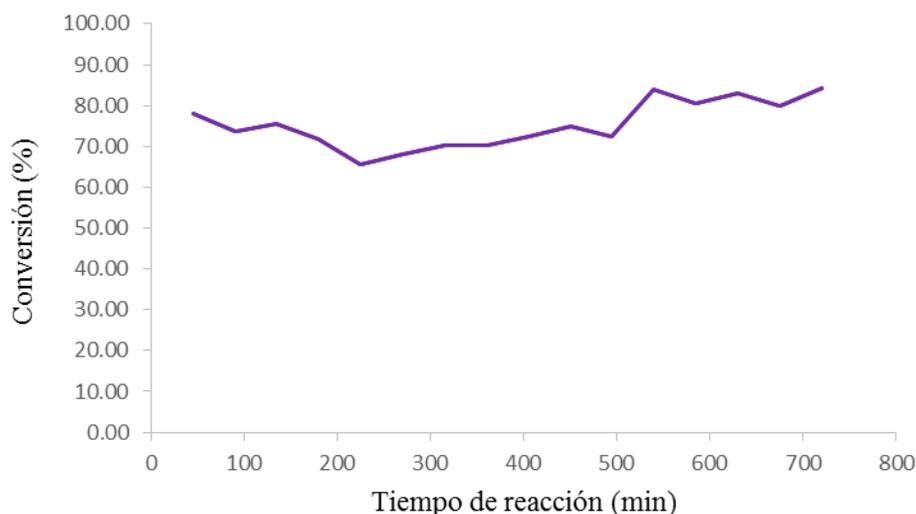


Figura 3.22 Perfil de actividad catalítica del NM/ZC

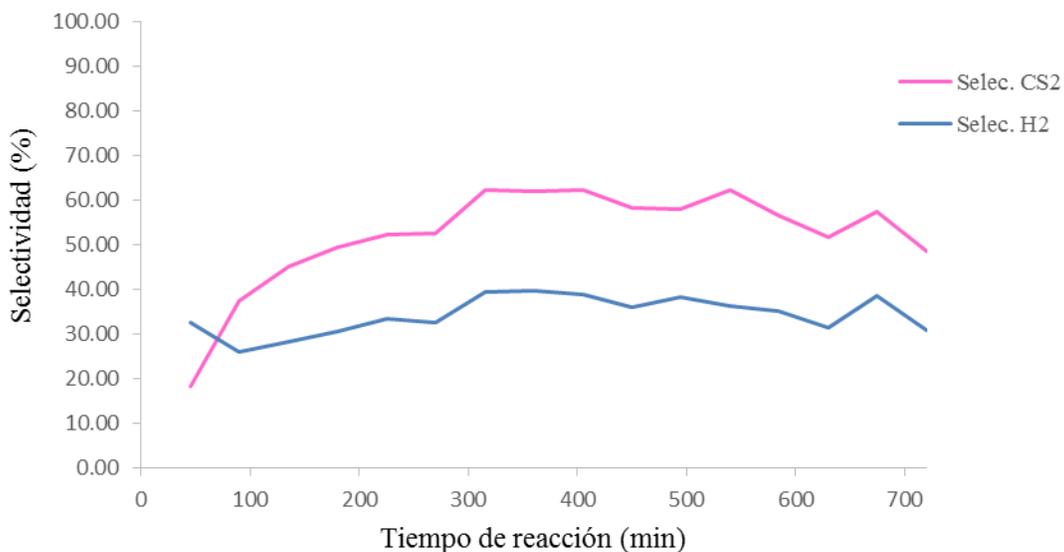


Figura 3.23 Selectividad de disulfuro de carbono (CS<sub>2</sub>) e hidrógeno (H<sub>2</sub>)

#### Catalizador MM/ZC

La reacción catalítica fue llevada a cabo a una temperatura de 800°C y se realizaron 17 estudios cromatográficos en total con el gas efluente de reacción, con una relación molar de reactantes de la mezcla sulfhídrico/metano de 12.04.

Los resultados que se obtuvieron en la reacción de reformación de metano con ácido sulfhídrico del catalizador de MM/ZC y con ayuda del análisis cromatográfico se pudo llevar a cabo la experimentación y los resultados que se obtuvieron se muestran en la tabla 4.2, los cuales indican que la mayor producción de hidrógeno y disulfuro de carbono es en base al metano y en un porcentaje mol mucho menor al ácido sulfhídrico.

También nos muestra que el metano se consumió en su totalidad mientras que el ácido sulfhídrico presenta un valor de alrededor de 93%, lo cual indica que el resto del ácido se quedó depositado en los poros del catalizador.

Tabla 3.8 Resumen de resultados obtenidos de la planta de reformación de metano con ácido sulfhídrico para el material MM/ZC

	Consumo		Rend. de H <sub>2</sub>		Rend. de CS <sub>2</sub>		Temp.
	% mol		% mol		% mol		Rxn
<i>Resultados</i>	CH <sub>4</sub>	H <sub>2</sub> S	Base CH <sub>4</sub>	Base H <sub>2</sub> S	Base CH <sub>4</sub>	Base H <sub>2</sub> S	°C
<b>Máximo</b>	100	93	80	16	32	2	800
<b>Mínimo</b>	91	81	47	3	0.7	0.05	

Las figuras 3.24 y 3.25 muestran los resultados de selectividad y conversión del catalizador de MM/ZC a lo largo de la reacción. En donde se obtiene un promedio de conversión de 70%, una selectividad hacia el disulfuro de carbono de 63% y la selectividad de hidrógeno de 80% de hidrógeno.

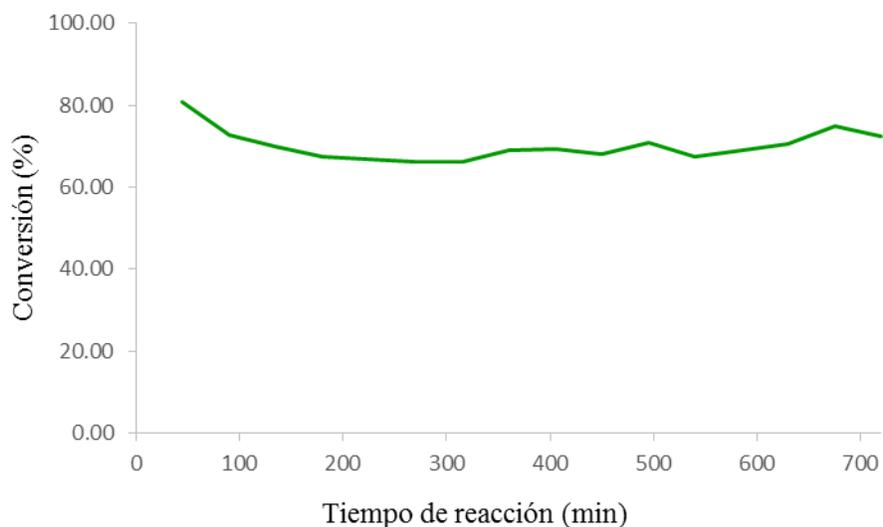


Figura 3.24 Perfil de actividad catalítica del catalizador MM/ZC

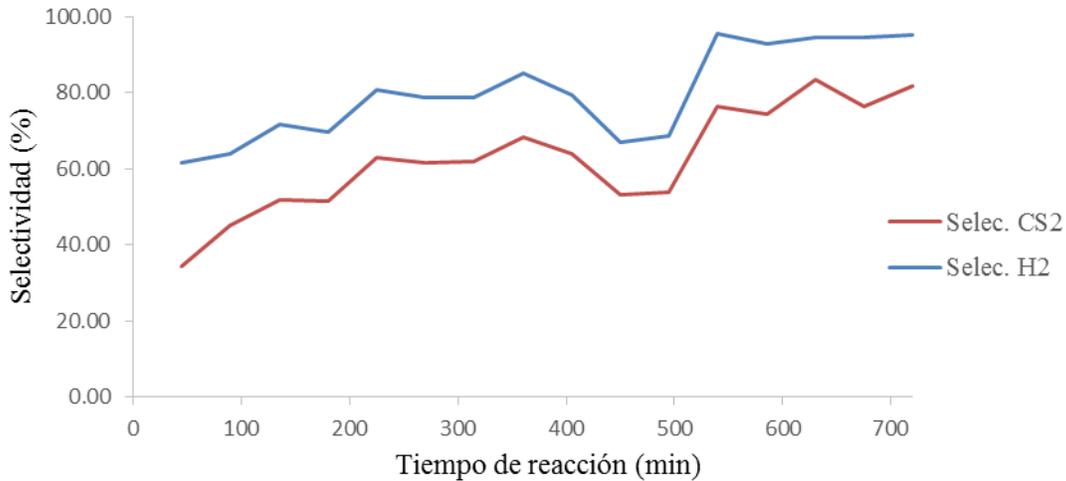


Figura 3.25 Selectividad de disulfuro de carbono (CS<sub>2</sub>) e hidrógeno (H<sub>2</sub>)

De los 2 catalizadores evaluados el más promisorio para catalizar la reacción de formación de hidrógeno y disulfuro de carbono es el sintetizado a base de molibdeno níquel, presentando una conversión de 75%, con una selectividad hacia el hidrógeno de 34% siendo este un compuesto muy valioso considerado como el combustible del futuro, y una selectividad hacia el disulfuro de carbono de 52% el cual tiene un alto valor comercial.

Cabe destacar, que el catalizador MM/ZC, presentó buenos rendimientos en la reacción catalítica, sin embargo comparado con el NM/ZC, este presenta valores un poco más bajos de conversión y selectividad hacia el disulfuro de carbono sin embargo presentó resultados más altos de selectividad de hidrógeno que el molibdeno níquel. En ambos materiales se muestra el rendimiento estequiométrico porcentual de los productos obtenidos de la evaluación catalítica, en donde sólo se obtuvo disulfuro de carbono e hidrógeno por lo que los catalizadores son altamente selectivos a los productos deseados.

### 3.7.2 Difracción de Rayos X después de la reacción

En las figuras 3.26 y 3.27 se muestran los difractogramas de los materiales que provienen de la reacción de reformación de metano con ácido sulfhídrico cambió por completo su estructura, los óxidos mixtos y las fases cristalinas presentes antes de ser sometidos a esas condiciones de operación.

Los nuevos compuestos que se obtuvieron son el  $\text{MoS}_2$  (referencia J.C.P.D.S. 031650160),  $\text{NiS}$  (referencia J.C.P.D.S. 031652419),  $\text{MnS}$  (referencia J.C.P.D.S. 031650891) y  $\text{Ce}_{10}\text{OS}_{14}$  (referencia J.C.P.D.S. 010801901); esto es debido a la acción del ácido sulfhídrico y a las altas temperaturas a los que fueron sometidos.

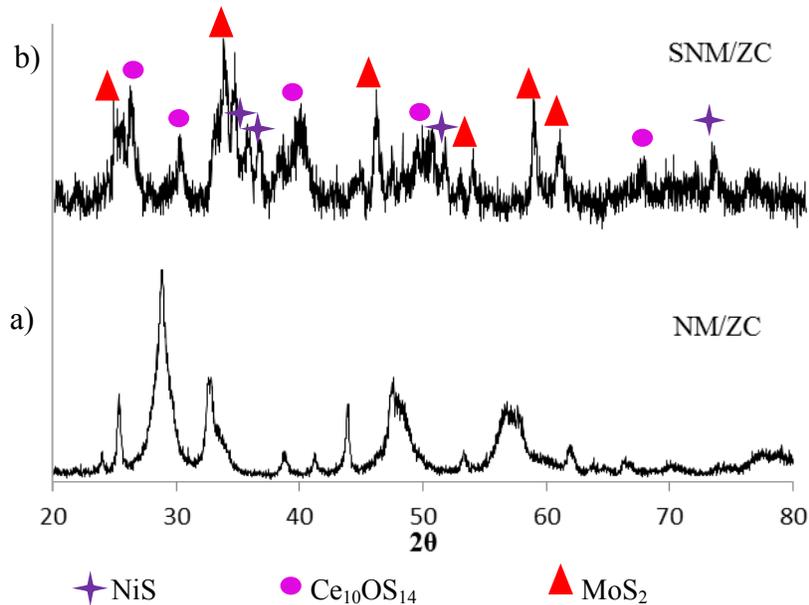


Figura 3.26 Difractogramas de rayos X de NM/ZC: a) antes de reacción y b) después de reacción

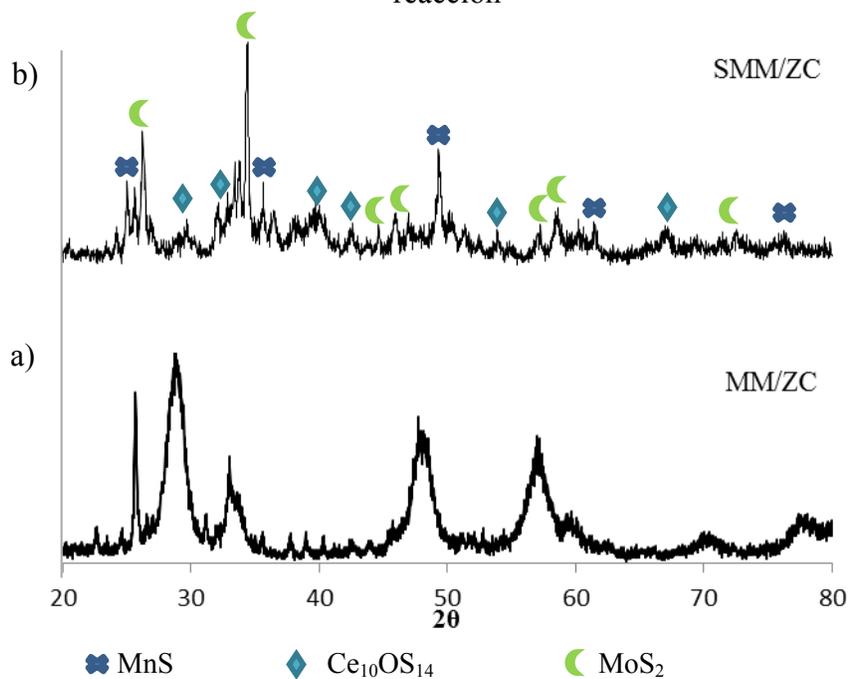


Figura 3.27 Difractogramas de rayos X de MM/ZC: a) antes de reacción y b) después de reacción

En la tabla 3.9 se resume los resultados obtenidos por esta técnica.

Tabla 3.9 Fases cristalinas detectadas por DRX

CATALIZADOR	FASE CRISTALINA
NM/ZC	Zr <sub>0.25</sub> Ce <sub>0.75</sub> O <sub>2</sub> (cúbica) NiMoO <sub>4</sub> (monoclínica)
MM/ZC	Zr <sub>0.25</sub> Ce <sub>0.75</sub> O <sub>2</sub> (cúbica) MnMoO <sub>4</sub> (monoclínica)
SNM/ZC	MoS <sub>2</sub> (hexagonal) NiS (hexagonal) Ce <sub>10</sub> OS <sub>14</sub> (tetragonal)
SNM/ZC	MoS <sub>2</sub> (hexagonal) MnS (cúbica) Ce <sub>10</sub> OS <sub>14</sub> (tetragonal)

### 3.7.3 Descomposición de 2-Propanol después de la reacción

La actividad catalítica de los materiales NM/ZC y SNM/ZC se observa en la figura 3.28, en donde el catalizador SNM/ZC, el cual proviene de la reacción de reformación de metano con ácido sulfhídrico, presenta una mayor conversión en comparación con el catalizador de NM/ZC, esto se debe a la presencia de los restos del ácido sulfhídrico que se utilizó en la reacción de reformación y por lo cual provoca la presencia de sitios ácidos fuertes.

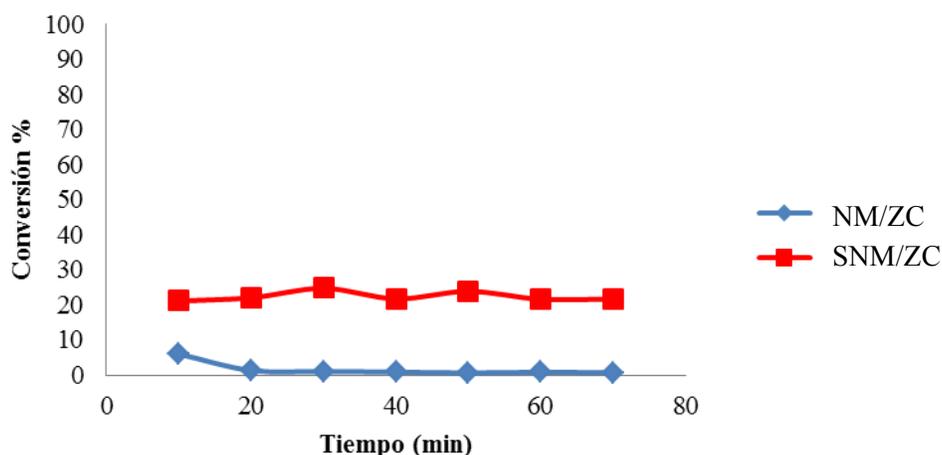


Figura 3.28 Conversión del 2-propanol usando los catalizadores NM/ZC y SNM/ZC

Las figura 3.29 muestra la selectividad de los productos en función del tiempo de reacción, la cual se orientó principalmente hacia propileno y éter diisopropílico. En donde el

catalizador NM/ZC inició la reacción en 92% y conforme pasó el tiempo de reacción alcanzo una selectividad hacia el propileno del 100% lo cual nos indica la presencia de sitios ácidos fuertes.

Sin embargo el catalizador SNM/ZC mantuvo una selectividad constante de 94% hacia el propileno.

La selectividad hacia el éter diisopropilico fue mínima, sin embargo hay más sitios ácidos débiles en el catalizador sulfurado. Estos dos catalizadores no mostraron presencia alguna de otros productos.

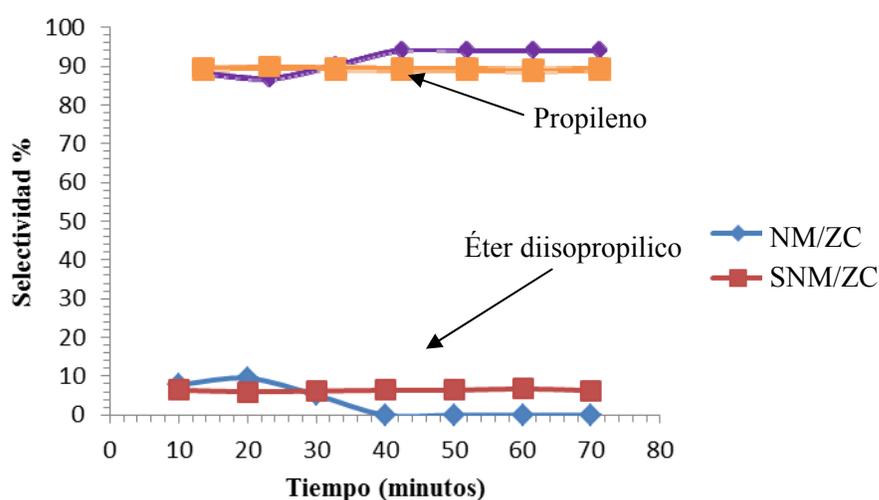


Figura 3.29 Selectividad hacia el propileno y éter diisopropilico en NM/ZC y SNM/ZC

Los catalizadores MM/ZC y SMM/ZC mostraron un comportamiento similar a los catalizadores impregnados con Ni; en donde la actividad catalítica del material SMM/ZC mejora la conversión a un 20%. Sin embargo, el comportamiento de este catalizador no fue tan estable ya que a los 70 minutos de reacción la conversión bajo hasta un 4% (figura 3.30).

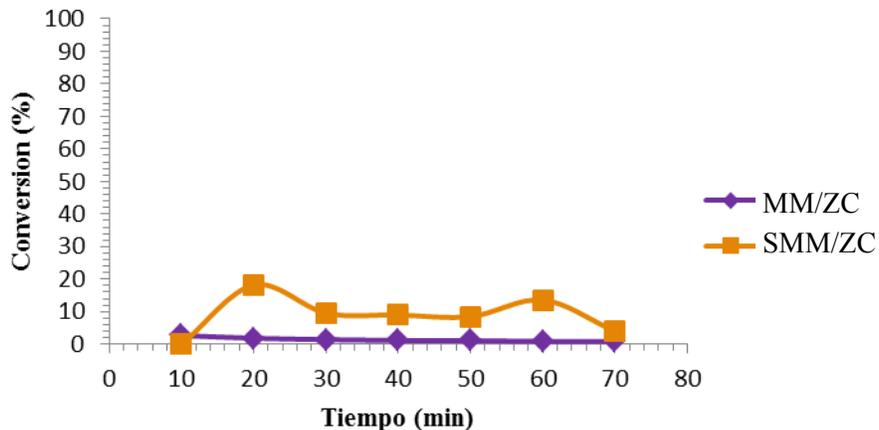


Figura 3.30 Conversión del 2-propanol usando MM/ZC y SMM/ZC

Las Figuras 3.31 y 3.32 muestran la distribución de productos en función del tiempo de reacción, la cual se orientó principalmente hacia propileno alcanzando un promedio del 95% de selectividad en ambos catalizadores. En comparación con el éter diisopropílico se obtuvo un valor constante del 10% de selectividad entre 30 y 70 minutos de reacción, esto nos indica que predomina la presencia de sitios ácidos fuertes. [39, 49]

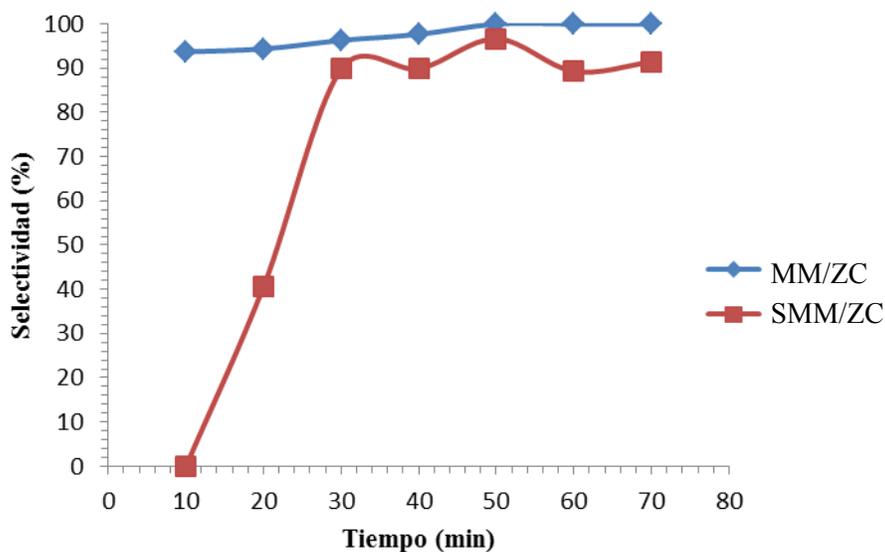


Figura 3.31 Selectividad hacia el propileno en MM/ZC y SMM/ZC

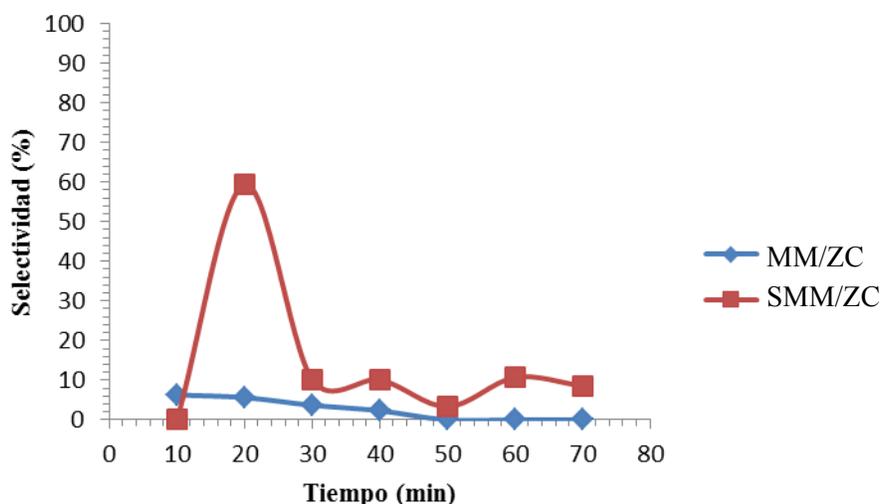


Figura 3.32 Selectividad hacia éter diisopropílico en MM/ZC y MMS/ZC

En la tabla 3.10 muestra que los dos catalizadores que fueron probados en la reacción de reformación de metano con ácido sulfhídrico, el que presentó mayor conversión fue el de SNM/ZC, debido a las condiciones de operación y a los reactivos utilizados.

Mediante la selectividad de la reacción se pudo deducir que los sitios ácidos son los predominantes en las muestras acidificadas al verse favorecida solo la formación de propileno y de éter diisopropílico durante la reacción. <sup>[33]</sup>

Tabla 3.10 Descomposición del 2-propanol con materiales a base de M/ZC dopados con promotores

Soporte	Actividad catalítica de deshidratación del 2-propanol T= 150°C, P= 1atm, Flujo N <sub>2</sub> = 20 ml/min			
	% Conversión	% S <sub>Propileno</sub>	% S <sub>Éterdiisopropílico</sub>	-rA (gmol/min)
NM/ZC	1.7	100	0	0.0015
MM/ZC	0.8	100	0	0.0019
SNM/ZC	22	94	6.3	0.043
SMM/ZC	4	91	8.60	0.0080

### 3.7.4 Microscopía Electrónica de Transmisión (TEM)

El uso de esta técnica es fundamental cuando se caracterizan partículas o agregados de partículas de tamaño nanoscópico. La imagen corresponde al registro de las intensidades (cantidad de electrones) transmitidos a través de la muestra, los mismos serán absorbidos según las características de la zona de la muestra que atraviesan.

El contraste electrónico se debe a la difusión o difracción de los electrones por los átomos que componen la muestra. Si la muestra es amorfa sólo existirá difusión, si es cristalina la absorción de electrones se deberá a los dos fenómenos. La microscopia electrónica de transmisión permitió identificar la morfología y tamaño del cristal de los materiales sintetizados.

Se realizaron los análisis de las dos muestras que fueron llevados a la reacción de reformación de metano, antes y después de la reacción para poder visualizar como fue modificada la estructura interna de la muestra analizada.

Para el análisis de TEM de los catalizadores de NM/ZC y MM/ZC, se tomaron en promedio 15 microfotografías por cada catalizador, dando resultados similares en cada caso, y de las cuales se muestran las más significativas.

En las imágenes de TEM se muestran las microfotografías del catalizador NM/ZC antes de que se haya sometido a las condiciones de operación de la reacción. En la Figura 3.33a se muestra el soporte, las zonas con menor densidad óptica es el óxido de cerio y las zonas con mayor densidad óptica es la circonia ya que el soporte tiene una relación molar de 4:1 (Ce/Zr).

En la figura 3.33b se muestra principalmente el soporte ZC y se observa un cristal con aristas definidas al cual podría atribuírsele al  $\text{NiMoO}_4$  con un tamaño de 200 nm de largo aproximadamente, también se muestra la heterogeneidad del material

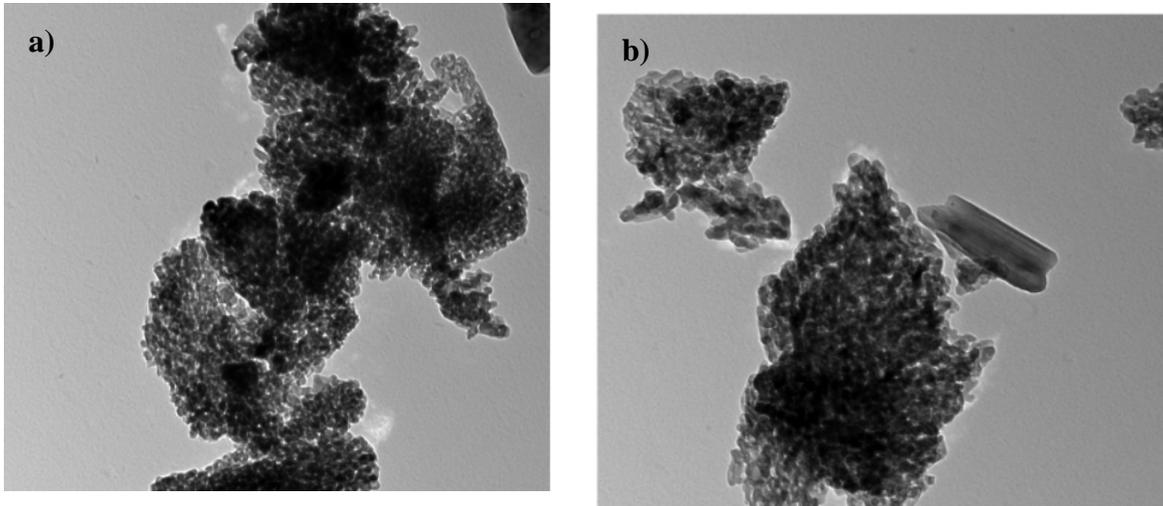


Figura 3.33 a) y b) Imagen de campo claro del catalizador NM/ZC

En la figura 3.34a se observa en la parte superior de la imagen se muestran las aristas de cristales con mayor densidad óptica, las cuales se le podrían atribuir al sulfuro de níquel o al sulfuro de molibdeno. En la figura 3.34b se muestra la presencia de la estructura de la alúmina, material con el cual fueron realizados los estrudados para introducirlos a la microplanta, también muestra la presencia de cristales con mayor densidad óptica, los cuales podrían ser el  $\text{MoS}_2$  o  $\text{NiS}$ .

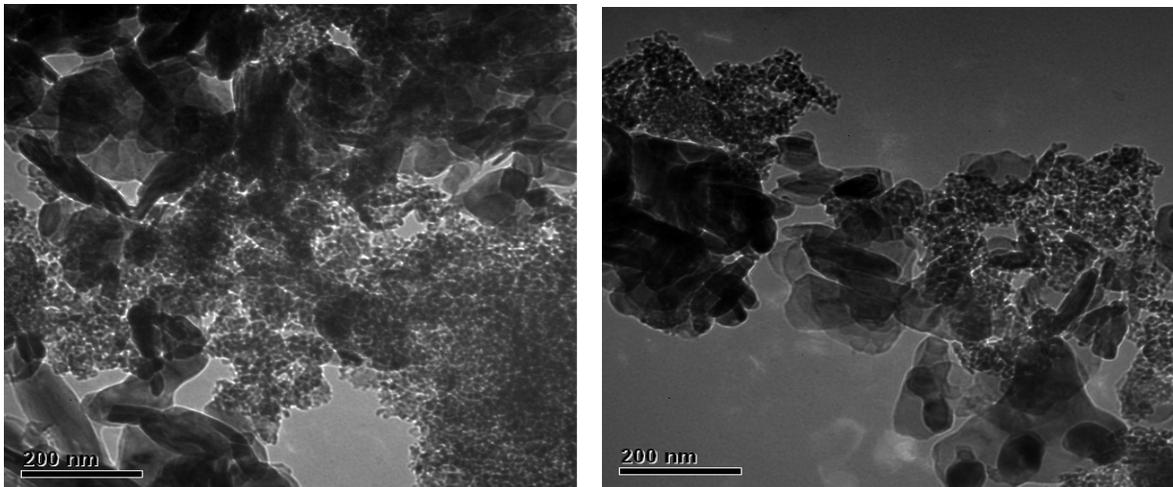


Figura 3.34 a) y b) Imagen de campo claro del catalizador NM/ZC después de la evaluación catalítica

Las imágenes 3.35 a y b corresponden al catalizador de MM/ZC antes de ser sometido a la reacción, en la figura 3.35a se muestran principalmente cristales con aristas definidas de diferentes tamaños, unos encima de otros con diferentes densidades ópticas, al cual se le atribuye al  $MnMoO_4$  debajo de todos los cristales se logra ver el soporte de ZC. En la figura 3.35b se muestra una estructura completamente cristalina, con diferentes densidades ópticas.

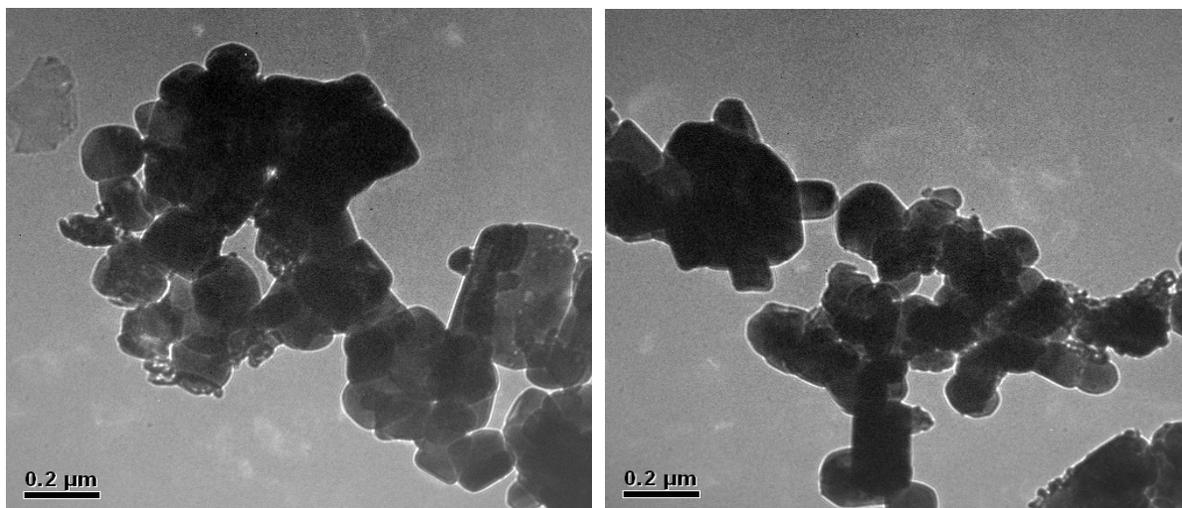


Figura 3.35 a) y b) Imagen de campo claro del catalizador MM/ZC

En las siguientes micrografías se muestra el catalizador MM/ZC después de la reacción de reformación de metano con ácido sulfhídrico. En la figura 3.36a se observan las aristas bien definidas de los cristales del sulfuro de molibdeno o el sulfuro de manganeso así como también la estructura de la alúmina debajo de los mismos. Existen zonas de mayor densidad óptica.

En la figura 3.36b se muestra la heterogeneidad del material, en la parte superior se observa la mitad de un cristal con una gran densidad óptica. También se muestran las aristas de cristales los cuales podrían ser el sulfuro de molibdeno o el sulfuro de manganeso. En la parte de abajo se encuentra la estructura de la alúmina, material con el que fueron realizados los estrudados para introducirlos a la microplanta.

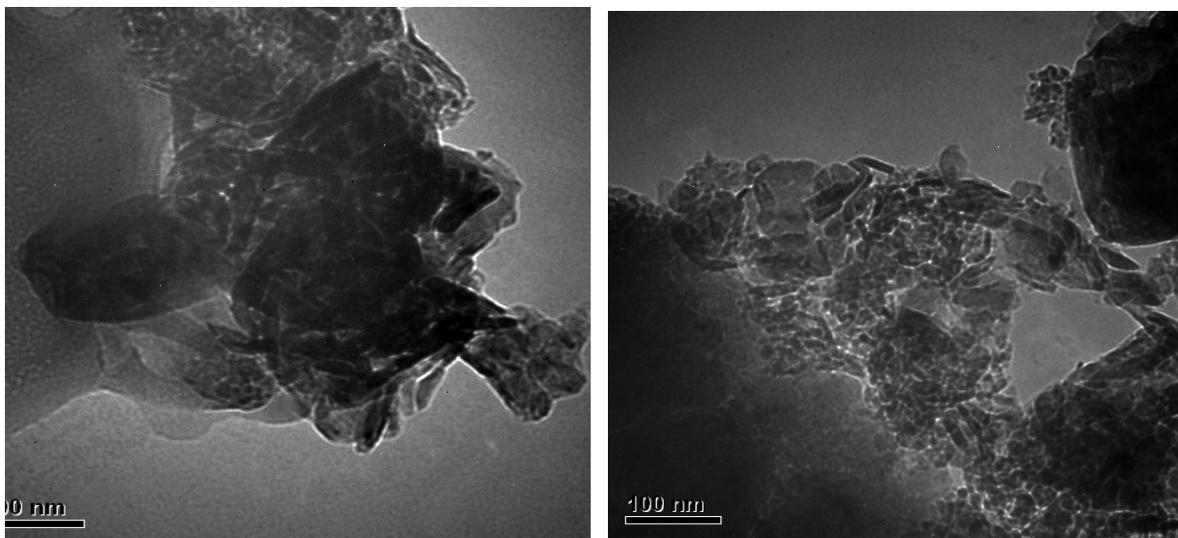


Figura 3.36 a) y b) Imagen de campo claro del catalizador MM/ZC después de la evaluación catalítica

#### 4. CONCLUSIONES

Los resultados de difracción de rayos X permiten corroborar que se obtuvieron los materiales sintetizados, se comprueba también que los materiales son cristalinos y que están compuestos por una mezcla de fases. Al adicionar el óxido de cerio a la circonia los picos característicos de la circonia desaparecieron por completo, así como también se modificó su fase cristalina de tetragonal a cúbica, la cual es característica del cerio.

En cuanto a los difractogramas de los dos materiales que se llevaron a reacción, se observa la aparición de nuevos compuestos y a la presencia del azufre en todos los compuestos, esto se debe a la acción del ácido sulfhídrico y a las altas temperaturas a las que fueron sometidos.

Con la adición de la fase activa y los promotores al soporte, los materiales exhiben la existencia del grupo  $(\text{MnO}_4)^{-2}$  y la banda M-O, donde M corresponde al fierro, cromo, níquel, manganeso o cobalto.

Con base a los resultados obtenidos por la descomposición de 2-propanol, muestran para el material ZC/MCr, conversiones superiores en relación a los demás materiales, interpretando con ello que este catalizador es el de mayor acidez relativa. Sin embargo los materiales MM/ZC y NM/ZC mostraron una actividad catalítica mucho menor, de 0.68% y 0.79% respectivamente a las condiciones citadas de reacción, con lo que se interfiere que su acidez relativa es menor.

En cuanto a la selectividad de la reacción se pudo deducir que los sitios ácidos son los predominantes en las muestras al verse favorecida solo la formación de propileno y de éter diisopropílico durante la reacción. Por lo que se concluye que los catalizadores obtenidos generan, sólo, productos de deshidratación, por lo que se descarta la presencia de sitios básicos.

Los resultados de fisisorción de nitrógeno muestra que el catalizador que presenta mejores propiedades es el ZC/MNi ya que presenta un diámetro de poro significativo (51 Å) y un área superficial más grande (63 m<sup>2</sup>/g) que el ZC/MMn. Presenta una isoterma de adsorción-desorción del tipo IV correspondiente a los sólidos mesoporosos donde se produce la adsorción en multicapas, teniendo la posibilidad de desarrollar ciclos de histéresis en donde las curvas de adsorción y desorción no coinciden.

De acuerdo con la información proporcionada por la histéresis los poros de los catalizadores, tienen estructura esférica y en forma de platos. En cuanto al diámetro de poro los materiales mantuvieron sus características de mesoporosidad al permanecer sus poros en el intervalo de los 40-500 Å.

Con la adición del molibdeno y los promotores al soporte produjeron una disminución notable en ambos casos del área específica pero un aumento significativo en el diámetro de poro, sin embargo el catalizador ZC/MNi presenta mayor área específica y mayor diámetro de poro que el catalizador ZC/MMn.

Mediante la microscopía electrónica de transmisión (TEM) se pudo identificar la morfología y tamaño del cristal de los materiales sintetizados, el catalizador que presenta una distribución uniforme de cristales es el ZC/MMn en donde todo el soporte se encuentra una buena distribución de cristales los cuales se le atribuyen al molibdato de manganeso, obtenido anteriormente por DRX y se observa la homogeneidad del material, sin embargo el catalizador ZC/MNi en algunas partes del soporte se muestran pequeñas zonas de material sinterizado, esto se debe a la presencia de puntos calientes debido a la preparación y calcinación del material.

Después de la reacción de reformación de metano se llevaron a TEM, en donde se muestra como cambio drásticamente la morfología del material, y también en ambos catalizadores esta la presencia de una red cristalina atribuida a la alúmina, debido a que se hicieron los estrudados con 3% en peso de alúmina para que el material soportara las condiciones de operación de la planta y no llegara a deshacerse durante la reacción.

De los dos catalizadores que fueron probados en la reacción de reformación de metano, se destaca el MN/ZC en cuanto a conversión y selectividad hacia el disulfuro de carbono, ya que presenta una conversión de 75%, con una producción de disulfuro de carbono de 52%, sin embargo el catalizador MM/ZC presentó mayor selectividad hacia el hidrógeno con un valor de 80%.

## Bibliografía

1. J. Urresta-Aragón y col., Reformado catalítico de metano a base de sólidos de níquel dopados con Mo y Sn, Revista del hombre y la máquina, Vol. 8, No. 29, julio 2007, p. 58-65.
2. Gomez Cortés A., González Vigi F. y col., Propiedades texturales, redox y superficiales de catalizadores CuO/SiO<sub>2</sub>, CuO/CeO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub> y CuO/CeO<sub>2</sub>, Revista Mexicana de Ingeniería Química, Universidad Autónoma Metropolitana-Iztapalapa, Vol. 5, No. 3, diciembre 2006, p. 253-261
3. Sitjá Álvarez, C., Modelaje y simulación del proceso Claus de recuperación de azufre. Revista del Instituto Mexicano del Petróleo. Vol.22, No. 4, pag. 29-37, 1990.
4. Bradford J. y Vannice A., CO<sub>2</sub> reforming of CH<sub>4</sub>, Catalysis Today, Vol. 41, No. 1, 1999, p. 1-42
5. Mendosa-Pone M., 2009, “Tecnologías del IMP dan valor agregado al azufre” <http://www.imp.mx/comunicacion/gaceta/?imp=nota&nota=090706-dfr>.
6. García Adriana y col., Reformado auto-térmico de metano con CO<sub>2</sub>, vapor y O<sub>2</sub> a gas de síntesis, sobre catalizadores estructurados basados en perovskitas, Revista de Avances en Química, Vol. 5, No. 2, 2010, p. 87-93.
7. Bender Mayron y Brubacher Lewis, Catálisis y Acción Enzimática, Reverté, S.A., 2da. Edición, Barcelona, 1977, p. 84-87
8. Oro Luis A., Sola Eduardo, Fundamentos y aplicaciones de la catálisis homogénea, CYTED, 1ra. Edición, Zaragoza, España, 2000, p. 15-21, 54-59
9. Izquierdo José Felipe, Cunill García Fidel, Tejero Salvador Javier, Iborra Urios Montserrat, Cinética de las reacciones químicas, Universidad de Barcelona, 1ra. Edición, España, 2004, p. 143-162
10. Miquel Jean, Hernández Luna Martín, Bases para la preparación y empleo de catalizadores sólidos, UNAM, 2ra. Edición, México, 1983, p. 38-42, 56-89, 125-139
11. Heuer A., Claussen N., Kriven M., Stability of tetragonal ZrO<sub>2</sub> particles in ceramic matrices, Journal of the American Ceramic Society, Vol. 65, No. 12, junio 2006, p. 642-650

12. García Alamilla R., Hernández Enriquez M., Cortez Luz, García Alamilla Pedro, Robles Andrade S., Evaluación de la acidez superficial del óxido de zirconia modificada con molibdeno y tungsteno, *Revista Boliviana de Química*, Vol. 27, No. 1, septiembre 2010, p. 1-6
13. Kaspar J., Fornasiero P., Graziani M., Use of CeO<sub>2</sub> based oxides in the three way catalysis, *Catalysis Today*, Vol. 50, No. 1, 1999, p. 285-298
14. Olvera Olmedo O., Síntesis y caracterización de catalizadores de Ni y Rh soportados en sistemas CeO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub> para la reformación de etanol con vapor de agua para producir hidrógeno, Tesis Maestría, UAM, México, 2007, pp. 12-24,
15. Acuña L. M., Fuentes R. O., Lamas G. D., Estudio de la transición de fase en soluciones sólidas nanoestructuradas de ZrO<sub>2</sub>-CeO<sub>2</sub> empleando radiación sicotrón, 2do. Encuentro de Jóvenes Investigadores en Ciencia y Tecnología de Materiales, octubre 2008, p. 45-50
16. Velu S. y col., Vapor phase hydrogenation of phenol over palladium supported on medoporous CeO<sub>2</sub> and ZrO<sub>2</sub>, *Applied Catalysis A General* 245, 2003, p. 317-331
17. Parshall Goerge W., *Homogeneous Catalysis: The applications and chemistry of catalysis by soluble transition metal complexes*, Editorial John Wiley and Sons, 2da. Edición, E.U.A., 1992, p. 32-41
18. Losifidis A. y col, Anomalous diffusion during isopropanol decomposition on (ZrO<sub>2</sub>)<sub>1-x</sub>(CeO<sub>2</sub>)<sub>x</sub>, *Applied Catalysis A: General*, Vol. 364, No. 1, 2009, p. 199-210
19. Huang Cunping y T-Raissi Ali, Liquid hydrogen production via hydrogen sulfide methane reformation, *American Chemical Society, Division of Fuel Chemistry*, Vol. 49, No. 2, 2004, p. 904-905
20. Raymond M. 1975, *Hydrocarbon Processing*: “Make Hydrogen from Hydrogen Sulfide”, 54(7), página: 139.
21. Martínez Salazar A. L, Domínguez Esquivel J. M., Melo Banda J. A., 2011: “Combustibles líquidos a partir del gas natural con H<sub>2</sub>S (GTL + RMHS)”, V Encuentro de Investigadores, ITCM-DEPI, Art. Q15.
22. Breen J. P., Burch R., Coleman H. M., Metal-catalysed steam reforming of ethanol in the production of hydrogen for fuel cell applications, *Applied Catalysis B: Environmental*, Vol. 39, No. 1, 2002, p. 65-74

23. Martínez Salazar A. L., Domínguez Esquivel J. M., Melo Banda J. A., 2011: "Combustibles líquidos a partir del gas natural con H<sub>2</sub>S (GTL + RMHS)", V Encuentro de Investigadores, ITCM-DEPI, Art. Q15.
24. Srinivas D. y col., Structural studies on Ni-CeO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub> catalysts for steam reforming of ethanol, Applied Catalysis A general 246, 2003, p. 323-334
25. Hori C. E. y col., Thermal stability of oxygen storage properties in a mixed CeO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub> system, Applied Catalysis B: environmental, Vol. 16, No. 1, 2006, p. 105-117
26. Vega-Hernández M., Gutiérrez-Martínez A., Pérez-Hernández R., Rodríguez- Lugo V., Hydrogen production by oxidative steam reforming of metanol over Ni/CeO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub> catalysts, International Journal of Hydrogen Energy, Vol. 36, No. 1, 2011, p. 6601-6608
27. Palacio A. L. y col., Cu, Mn, and Co molybdates derived from novel precursors catalyze the oxidative dehydrogenation of propane, Catalysis Today, Vol. 107-108, No. 1, 2005, p. 338-345
28. Xue B. y col., Mesostructured Ni-doped ceria as an efficient catalyst for styrene synthesis by oxidative dehydrogenation of ethylbenzene, Applied Catalysis A: General, 2011, p. 1-7
29. Llorca J., Homs N., Sales J., Efficient production of hydrogen over supported cobalt catalysts from ethanol steaming reforming, Journal of Catalysis, Vol. 209, No. 1, 2002, p. 306-317
30. Megalofonos, S., Papayannakos N., Kinetics of Catalytic Reaction of Methane and Hydrogen Sulphide over MoS<sub>2</sub>, Journal of Applied Catalysis A: General, Vol. 165, No. 1-2, 1997, p. 249-258.
31. Sandoval F. J. y col., Proceso para eliminar azufre del gas natural con producción de hidrógeno, Sociedad Química de México A.C., Vol. 41, No. 1, 1996, p. 21-29
32. Fakuda K., Dokiya M., Kameyama T., Kotera Y., Catalytic decomposition of hydrogen sulfide, Industrial & Engineering Chemistry Fundamentals, Vol. 17, No. 4, 1978, p. 243-248
33. Palacio L. A., Métodos de síntesis de nuevos materiales basados en metales de transición, Revista Facultad de ingeniería Universidad Antioquia, Vol. 32, 2004p. 51-61.

34. Rossignol S. y col., Preparation of zirconia-ceria materials by soft chemistry, *Catalysis Today*, Elsevier, Vol. 50, No. 2, 1999, p. 261-270
35. Nijhuis TA, Beers AEW, Vergunst T, et al. Preparation of monolithic catalysts, *Catalysis Reviews-Science and Engineering*, Vol. 4, 2001, p. 345-380
36. Echavarría Vera J. y Palacios Santos A., Deshidrogenación oxidativa de propano utilizando molibdato de manganeso, *Revista Facultad de Ingeniería Universidad de Antioquia*, Colombia, No. 33, 2005, p. 52-57
37. Gu X., Ge J., Zhang H., Auroux A., Structural, redox and acid-base properties of  $V_2O_5/CeO_2$  catalyst, *Science Direct*, Elsevier, No. 451, 2006, p. 84-93
38. Biswas P., Kunzru D., Steam reforming of ethanol for production of hydrogen over  $Ni/CeO_2-ZrO_2$  catalysis: Effect of support and metal loading, *International Journal of Hydrogen Energy*, Vol. 32, No. 1, 2007, p. 969-980
39. Hernández P., Gutiérrez-Martínez A., Palacios J., Catalizadores a base de Ni soportado en  $CeO_2-ZrO_2$  para la Generación de Hidrógeno mediante la reacción de reformado de Metanol en Atmósfera Oxidante” XII CMC - Congreso Mexicano de Catálisis, Guanajuato, 2011, p 69-74
40. Wormald John, Métodos de difracción, Editorial Reverté S.A., 2da. Edición, Barcelona, 1979, p. 9-21, 61-74
41. Skoog D.A., Leary J.J., Principios de Análisis Instrumental, MacGraw Hill, 6ta. Edición, España, 2008, p. 303-328, 430-452,
42. Lugo del Ángel F., Alquilación de benceno con propileno con  $ZrO_2-SO_4-CeO_2$ , efecto de la concentración de Ce, Tesis de Maestría, ITCM, Mayo 2006, p. 12-18
43. Poole P. Charles, Owens Frank, Introducción a la Nanotecnología, Editorial Reverté S.A., 4ta. Edición, Barcelona, España, 2007, p. 51-56, 63-70, 291-302
44. Baldi M., Milella F., Ramis G. An FT-IR and flow reactor study of the selective catalytic oxy-dehydrogenation of C3 alcohols on  $Mn_3O_4$ , *Applied Catalysis A: General*, Vol. 166, No. 1, 1998, p. 75-88
45. Iosifidis A. y col., Anomalous diffusion during isopropanol decomposition on  $(ZrO_2)_{1-x}(CeO_2)_x$  catalysts, *Applied Catalysis A: General*, Vol. 364, No. 1, 2009, p. 199-210
46. García Alamilla R., Cortez Lajas A., Síntesis, caracterización y evaluación catalítica de un  $ZrO_2$  con fase monoclinica, *Superficies y Vacío*, Vol. 22, No. 1, 2009, p. 1-9

47. Wan H. y col., A comparative study on the dispersion behaviors and surface acid properties of molybdena on CeO<sub>2</sub> and ZrO<sub>2</sub> (Tet), Journal of Colloid and Interface Science, Vol. 326, 2008, p. 28-34
48. Rathod S., Lande M., Arbad B., Synthesis, characterization and catalytic application of MoO<sub>3</sub>/CeO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub> solid heterogeneous catalyst for the synthesis of benzimidazole derivatives, Bull Korean Chemical Society, Vol. 31, No. 10, 2010, p. 2835-2840
49. Salamanca M. y col., Uso de materiales laminares tipo cobalto-molibdato como potenciales catalizadores en la transformación de limoneno, Avances en Química, Vol. 4, No. 3, 2009, p. 93-100
50. Guerrero F., Sanchez C., Síntesis de catalizadores de Fe-Mo soportados sobre sílice para la oxidación selectiva de metano hasta formaldehído, Revista Ingeniería e Investigación, Vol. 29, No. 1, Abril 2009, p. 53-59
51. Klissurski D., Mancheva M., Iordanova R., Kunev B., Synthesis of Cr<sub>2</sub>(MoO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> from mechanically activated precursors, ХИМИЯ В ИНТЕРЕСАХ УСТОЙЧИВОГО РАЗВИТИЯ (Química para el Desarrollo Sostenible), Rusia, Vol. 13, 2005, p. 229-232
52. Heredia C. y col., Oxidos de Mg/ Zn/ Al/ Fe como catalizadores para la deshidrogenación de etilbenceno, “do. Ecuentero de Jóvenes Investigadores en Ciencia y Tecnología de Materiales, octubre 2008, p. 1-6
53. Palacio L. y col., Cu, Mn and Co molybdates derived from novel precursors catalyze the oxidative dehydrogenation of propane, Catalysis Today, Vol. 107-108, 2005, p. 338-345.