

División de Estudios de Posgrado e Investigación



PRODUCCIÓN DE H_2 A PARTIR DE LA REFORMACIÓN DEL
 CH_4 CON H_2S MEDIANTE CATALIZADORES HETEROGÉNEOS

Que para obtener el grado de
Doctor en Ciencias en Ingeniería Química

Presenta
M. C. Ana Lidia Martínez Salazar

Director de Tesis:
Dr. José Aarón Melo Banda

Co-Director de Tesis:
Dr. José Manuel Domínguez Esquivel

División de Estudios de Posgrado e Investigación



PRODUCCIÓN DE H_2 A PARTIR DE LA REFORMACIÓN DEL CH_4 CON H_2S MEDIANTE CATALIZADORES HETEROGENEOS

Que para obtener el grado de
Doctor en Ciencias en Ingeniería Química

Presenta
M. C. Ana Lidia Martínez Salazar

Director de Tesis: Dr. José Aarón Melo Banda
Co-Director de Tesis: Dr. José Manuel Domínguez Esquivel

Miembros del Jurado:

Presidente:	Dr. José Aarón Melo Banda	ITCM
Secretario:	Dr. José Manuel Domínguez Esquivel	IMP
Primer vocal:	Dra. Nancy Patricia Díaz Zavala	ITCM
Segundo vocal:	Dra. Rebeca Silva Rodrigo	ITCM
Tercer vocal:	Dra. Adriana Isabel Reyes de la Torre	ITCM
Suplente:	Dr. Alfredo Castillo Mares	ITCM



"2014, Año de Octavio Paz"

Cd. Madero, Tamps; a **28 de Agosto de 2014.**

OFICIO No.: U1.436/14
AREA: DIVISIÓN DE ESTUDIOS
DE POSGRADO E INVESTIGACIÓN
ASUNTO: AUTORIZACIÓN DE IMPRESIÓN DE TESIS

M.C. ANA LIDIA MARTÍNEZ SALAZAR
NO. DE CONTROL D01070588
PRESENTE

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

PRESIDENTE :	DR. JOSÉ AARÓN MELO BANDA
SECRETARIO :	DR. JOSÉ MANUEL DOMÍNGUEZ ESQUIVEL
VOCAL 1:	DRA. NANCY PATRICIA DÍAZ ZAVALA
VOCAL 2:	DRA. REBECA SILVA RODRIGO
VOCAL 3:	DRA. ADRIANA ISABEL REYES DE LA TORRE
SUPLENTE:	DR. ALFREDO CASTILLO MARES
DIRECTOR DE TESIS :	DR. JOSÉ AARÓN MELO BANDA
CO-DIRECTOR DE TESIS:	DR. JOSÉ MANUEL DOMÍNGUEZ ESQUIVEL

Se acordó autorizar la impresión de su tesis titulada:

**"PRODUCCIÓN DE H₂ A PARTIR DE LA REFORMACIÓN DEL CH₄ CON H₂S
MEDIANTE CATALIZADORES HETEROGÉNEOS"**

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. Yolanda Chávez Cinco
M. P. MARIA YOLANDA CHÁVEZ CINCO
JEFA DE LA DIVISIÓN



c.c.p.- Minuta
Archivo

MYCHC 'TLR' jar



Ave. 1° de Mayo y Sor Juana I. de la Cruz, Col. Los Mangos, CP. 89440 Cd. Madero, Tam.
Tel. (833) 357 48 20, Fax, Ext. 1002, e-mail: itcm@itcm.edu.mx

www.itcm.edu.mx



Agradecimientos

A Dios, por seguirme demostrando su presencia y su amor con mi hermosa y valiosa familia y demás angelitos que me rodean.

A mis papás, mi respuesta constante “todo está muy bien” aún cuando en instantes no parezca una respuesta lógica es porque ante cualquier situación que se me presenta, el saberlos dentro de mi vida y todo lo que han formado en mí, con base en el ejemplo, me brinda fortaleza y mucha paz. Gracias por ayudarme con muchas muchas muchas horas de su tiempo, experiencia y conocimientos a lograr esta meta, me siento muy afortunada y bendecida al tenerlos como padres. Los amo.

A mis hermanos, porqué ser la hermana menor es lo mejor. Gracias por las sonrisas, por nunca dejar de ser ese ejemplo de vida que me retan a alcanzar, gracias por el apoyo que siempre me demuestran, cada quién a su estilo pero con una base en común, mucha unión y amor.

A Rufi, mi angelito, gracias por estar ahí, a mi lado, desde que nací. Eres parte muy importante en mi vida. Gracias por hacerme sentir siempre tu apoyo, por ayudarme a lograr esta meta.

A ti, por tus palabras de aliento, por tu enorme paciencia, por pasar tantas noches sin dormir discutiendo conmigo los resultados, teorías, sueños, ideas locas o simplemente “estar ahí”. Gracias por hacer de este cierre de proyecto algo realmente divertido. Gracias Marco.

A mis asesores: El Dr. José Aarón Melo Banda y el Dr. José Manuel Domínguez Esquivel por su confianza, paciencia, gran apoyo y asesoría en el desarrollo de este proyecto.

A mis revisores: Dra. Nancy Patricia Día Zavala, Dra. Rebeca Silva Rodrigo, Dra. Adriana Isabel Reyes de la Torre, Dr. Alfredo Castillo Mares, por compartirme sus conocimientos siempre con una sonrisa en sus rostros.

Índice general

	Página
Resumen	ix
Abstract	xi
1. Introducción	1
2. Generalidades y antecedentes	9
2.1 Síntesis de catalizadores	9
2.1.1 Síntesis de soportes mesoporosos modificados	9
2.1.2 Catalizadores para la reformación del metano con sulfuro de hidrógeno	11
2.2 Equilibrio termodinámico	14
2.3 Cinética heterogénea	17
2.3.1 Adsorción	17
2.3.2 Reacción superficial	23
2.3.3 Desorción	24
2.3.4 El paso que limita la velocidad	25
2.3.5 Parámetros cinéticos y constantes de adsorción	26
2.4 Simulación del proceso	28
3. Metodología	30
3.1 Metodología experimental	30
3.1.1 Síntesis del soporte ZrO_2 -SBA15	31
3.1.2 Síntesis del soporte La_2O_3 - ZrO_2	31
3.1.3 Impregnación de los metales	32
3.1.4 Caracterización de los catalizadores	32
3.1.5 Evaluación catalítica	35

3.1.6 Información experimental para el estudio cinético	37
3.2 Análisis termodinámico	38
3.3 Análisis cinético	43
3.3.1 Síntesis de la ley de velocidad, el mecanismo y el paso limitante de la velocidad	44
3.3.2 Determinación de los parámetros cinéticos y constantes de adsorción	57
3.4 Simulación del proceso	59
3.4.1 Diagrama de flujo del proceso	59
3.4.2 Dimensionamiento del reactor	60
4. Resultados	62
4.1 Propiedades estructurales de los catalizadores	62
4.1.1 Difracción de rayos X	62
4.1.2 Propiedades texturales	67
4.1.3 Microscopía electrónica de transmisión de electrones con barrido (STEM)	75
4.2 Evaluación catalítica	82
4.3 Caracterización de los catalizadores después de reacción (AR)	90
4.3.1 Difracción de rayos X	90
4.3.2 Análisis termogravimétrico (TGA – DSC)	92
4.3.3 Espectroscopía de infrarrojo con reflectancia difusa DRIFTS	96
4.3.4 Microscopía electrónica de transmisión de electrones con barrido (STEM)	97
4.4 Termodinámica de la reformación del metano con sulfuro de hidrógeno	99
4.5 Estimación de los parámetros cinéticos	105
4.6 Modelos de simulación	113
4.6.1 Diagrama de flujo del proceso	113
4.6.2 Dimensionamiento del reactor	116

5. Conclusiones	118
Bibliografía	121

Índice de figuras

No. figura	Descripción	Página
1.1	Proceso de endulzamiento y recuperación de azufre a partir del gas amargo	3
2.1	Velocidad de reacción contra tiempo	14
2.2	Conversión contra tiempo	15
2.3	Conversión contra temperatura	15
2.4	Sitios vacantes y ocupados	18
3.1	Diagrama esquemático del sistema de reacción	36
4.1	Patrón de Difracción de Rayos X del material SBA15	62
4.2	Patrones de Difracción de Rayos X a bajo ángulo de los materiales CrMo/ZrO ₂ -SBA15 y Mo/ZrO ₂ -SBA15	63
4.3	Patrones de Difracción de Rayos X del ZrO ₂ calcinado a 100°C, 400 y 500°C ^[64]	64
4.4	Patrones de Difracción de Rayos X del ZrO ₂ calcinado a 600°C y 800°C ^[64]	65
4.5	Patrones de Difracción de Rayos X de los materiales Mo/ZrO ₂ -SBA15 y CrMo/ZrO ₂ -SBA15 a diferentes temperaturas de calcinación	66
4.6	Patrones de Difracción de Rayos X de los materiales Mo/La ₂ O ₃ -ZrO ₂ y CrMo/La ₂ O ₃ -ZrO ₂ a diferentes temperaturas de calcinación	67
4.7	(a) Isotherma de adsorción-desorción de Nitrógeno y (b) distribución del tamaño de poro del material SBA-15	71
4.8	(a) Isothermas de adsorción-desorción de Nitrógeno y (b) distribución del tamaño de poro del material ZrO ₂ ^[64]	72
4.9	(a) Isothermas de adsorción-desorción de Nitrógeno y (b) distribución del tamaño de poro de los materiales Mo/ZrO ₂ -SBA15 y CrMo/ZrO ₂ -SBA15	73
4.10	(a) Isothermas de adsorción-desorción de Nitrógeno y (b) diámetro de poro característico de los materiales Mo /La ₂ O ₃ -ZrO ₂ y CrMo/La ₂ O ₃ -ZrO ₂	74
4.11	Micrografía STEM representativa del material Mo/ZrO ₂ -SBA15 a 600°C, (a)	76

campo oscuro a 65,000X, (b) campo oscuro a 550,000X, (c) campo claro y (d) mapeo químico por STEM-EDS

4.12	Análisis químico elemental EDS representativo del material Mo/ZrO ₂ -SBA15 a 600°C	76
4.13	Micrografía STEM representativa del Mo/ZrO ₂ -SBA15 a 800°C, (a) campo oscuro, (b) campo claro, (c) electrones secundarios y (d) mapeo químico por STEM-EDS	77
4.14	Análisis químico elemental EDS representativo del material Mo/ZrO ₂ -SBA15 a 800 °C	77
4.15	Micrografía STEM representativa del CrMo/ZrO ₂ -SBA15 a 800°C, (a) campo oscuro 100,000X, (b) campo claro, (c) campo oscuro 50,000X y (d) mapeo químico por STEM-EDS	78
4.16	Análisis químico elemental EDS representativo del material CrMo/ZrO ₂ -SBA15 a 800 °C	79
4.17	Micrografía STEM representativa del material Mo/La ₂ O ₃ -ZrO ₂ a 800°C, (a) campo oscuro, (b) campo claro 50,000X, (c) campo claro 250,000X y (d) mapeo químico por STEM-EDS	80
4.18	Análisis químico elemental EDS representativo del material Mo/La ₂ O ₃ -ZrO ₂ a 800°C	80
4.19	Micrografía STEM representativa del material CrMo/La ₂ O ₃ -ZrO ₂ a 800°C, (a) campo oscuro, (b) campo claro, (c) electrones secundarios y (d) mapeo químico por STEM-EDS	81
4.20	Análisis químico elemental EDS representativo del material CrMo/La ₂ O ₃ -ZrO ₂ a 800°C	82
4.21	Conversión de CH ₄ en R1 con relación molar CH ₄ :H ₂ S de 1:12 a (a) 600°C, (b) 700°C, (c) 800°C y (d) 850°C de los materiales, Mo/La ₂ O ₃ -ZrO ₂ , CrMo/La ₂ O ₃ -ZrO ₂ , Mo/ZrO ₂ -SBA15 y CrMo/ZrO ₂ -SBA15	85
4.22	Conversión de CH ₄ en R3 con relación molar CH ₄ :H ₂ S de 1:12 a (a) 600°C, (b) 700°C, (c) 800°C y (d) 850°C de los materiales, Mo/La ₂ O ₃ -ZrO ₂ , CrMo/La ₂ O ₃ -ZrO ₂ , Mo/ZrO ₂ -SBA15 y CrMo/ZrO ₂ -SBA15	85
4.23	Conversión de H ₂ S en R1 con relación molar CH ₄ :H ₂ S de 1:12 a (a) 600°C, (b) 700°C, (c) 800°C y (d) 850°C de los materiales, Mo/La ₂ O ₃ -ZrO ₂ , CrMo/La ₂ O ₃ -ZrO ₂ , Mo/ZrO ₂ -SBA15 y CrMo/ZrO ₂ -SBA15	86

4.24	Conversión de H ₂ S en R ₂ con relación molar CH ₄ :H ₂ S de 1:12 a (a) 600°C, (b) 700°C, (c) 800°C y (d) 850°C de los materiales, Mo/La ₂ O ₃ -ZrO ₂ , CrMo/La ₂ O ₃ -ZrO ₂ , Mo/ZrO ₂ -SBA15 y CrMo/ZrO ₂ -SBA15	86
4.25	Selectividad a CS ₂ con relación molar CH ₄ :H ₂ S de 1:12 a (a) 600°C, (b) 700°C, (c) 800°C y (d) 850°C de los materiales, Mo/La ₂ O ₃ -ZrO ₂ , CrMo/La ₂ O ₃ -ZrO ₂ , Mo/ZrO ₂ -SBA15 y CrMo/ZrO ₂ -SBA15	87
4.26	Producción de H ₂ con relación molar CH ₄ :H ₂ S de 1:12 a (a) 600°C, (b) 700°C, (c) 800°C y (d) 850°C de los materiales, Mo/La ₂ O ₃ -ZrO ₂ , CrMo/La ₂ O ₃ -ZrO ₂ , Mo/ZrO ₂ -SBA15 y CrMo/ZrO ₂ -SBA15	88
4.27	Selectividad a C con relación molar CH ₄ :H ₂ S de 1:12 a (a) 600°C, (b) 700°C, (c) 800°C y (d) 850°C de los materiales, Mo/La ₂ O ₃ -ZrO ₂ , CrMo/La ₂ O ₃ -ZrO ₂ , Mo/ZrO ₂ -SBA15 y CrMo/ZrO ₂ -SBA15	89
4.28	Selectividad a S ₂ con relación molar CH ₄ :H ₂ S de 1:12 a (a) 600°C, (b) 700°C, (c) 800°C y (d) 850°C de los materiales, Mo/La ₂ O ₃ -ZrO ₂ , CrMo/La ₂ O ₃ -ZrO ₂ , Mo/ZrO ₂ -SBA15 y CrMo/ZrO ₂ -SBA15	89
4.29	Patrones de Difracción de Rayos X de los materiales Mo/ZrO ₂ -SBA15 y CrMo/ZrO ₂ SBA15 antes de reacción (BR) y después de reacción (AR)	91
4.30	Patrones de Difracción de Rayos X de los materiales Mo/La ₂ O ₃ -ZrO ₂ y CrMo/La ₂ O ₃ -ZrO ₂ antes de reacción (BR) y después de reacción (AR)	92
4.31	Perfil (a) TGA-DTG y (b) DSC en atmósfera de aire, desde temperatura ambiente hasta 1000°C, del material Mo/La ₂ O ₃ -ZrO ₂ después de reacción (AR – evaluación catalítica)	93
4.32	Perfil (a) TGA-DTG y (b) DSC en atmósfera de aire, desde temperatura ambiente hasta 1000°C, del material Mo/La ₂ O ₃ -ZrO ₂ después de reacción (AR – cinética química)	95
4.33	Espectros de infrarrojo del Mo/La ₂ O ₃ -ZrO ₂ antes de reacción (BR) y después de reacción (AR) a 400, 600 y 900 °C	97
4.34	Micrografía STEM representativa del Mo/La ₂ O ₃ -ZrO ₂ después de reacción (AR – evaluación catalítica), (a) campo oscuro y (b) electrones secundarios (presencia de C)	98
4.35	Análisis químico elemental EDS representativo del material Mo/La ₂ O ₃ -ZrO ₂ después de reacción (AR – evaluación catalítica)	99
4.36	Conversión del CH ₄ a varias temperaturas y relaciones molares de alimentación	102

4.37	Rendimiento de CS ₂ como una función de la temperatura y relaciones molares de alimentación	102
4.38	Rendimiento de H ₂ como una función de la temperatura y relaciones molares de alimentación	103
4.39	Conversión de H ₂ S como una función de la temperatura y relaciones molares de alimentación	104
4.40	Rendimiento de S ₂ como una función de la temperatura y relaciones molares de alimentación	104
4.41	Conversión total de CH ₄ vs tiempo de residencia a diferentes temperaturas, con una relación de flujo CH ₄ :H ₂ S (1:12) y Mo/La ₂ O ₃ -ZrO ₂ como catalizador	107
4.42	Conversión total de H ₂ S a S ₂ vs tiempo de residencia a diferentes temperaturas, con una relación de flujo CH ₄ :H ₂ S (1:12) y Mo/La ₂ O ₃ -ZrO ₂ como catalizador	107
4.43	Funciones polinomiales que describen la relación entre la conversión total de CH ₄ y el tiempo de residencia a diferentes temperaturas, con una relación de flujo CH ₄ :H ₂ S (1:12) y Mo/La ₂ O ₃ -ZrO ₂ como catalizador	108
4.44	Funciones polinomiales que describen la relación entre la conversión total de H ₂ S a S ₂ y el tiempo de residencia a diferentes temperaturas, con una relación de flujo CH ₄ :H ₂ S (1:12) y Mo/La ₂ O ₃ -ZrO ₂ como catalizador	108
4.45	Diagrama de flujo del proceso de producción de hidrógeno gaseoso vía H ₂ SMR y separación por absorción del H ₂ S en dietanolamina	115
4.46	Variación de los flujos de los compuestos de la reformación del CH ₄ con H ₂ S en función de la longitud del reactor por medio del simulador Hysys	116

Índice de tablas

No. tabla	Descripción	Página
3.1	Nomenclatura de los catalizadores sintetizados	30
3.2	Condiciones de operación de la reacción	35
3.3	Variación de flujos volumétricos de la alimentación	38
3.4	Factores que afectan al signo de ΔG° en la relación $\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ$	41
3.5	Relación entre ΔG° y K según lo predicho por la ecuación $\Delta G^\circ = -RT\ln K$	42
3.6	Pasos para un mecanismo con cinética de Langmuir-Hinshelwood	44
4.1	Resultados de pruebas texturales de materiales sinterizados	69
4.2	Moléculas identificadas en los espectros de infrarrojo del Mo/La ₂ O ₃ -ZrO ₂ antes de reacción (BR) y después de reacción (AR) a 400, 600 y 900 °C	96
4.3	Datos termodinámicos de las sustancias químicas involucradas	100
4.4	Constantes de equilibrio a diferentes temperaturas de reacción	100
4.5	Valores que afectan a ΔG° en la relación $\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ$	101
4.6	Comparación del desempeño termodinámico con el desempeño catalítico: catalizador Mo/La ₂ O ₃ -ZrO ₂	105
4.7	Varianzas y Rmsd de los modelos resueltos, utilizando el algoritmo Levenberg-Marquardt	112
4.8	Valores de las constantes de velocidad cinética y constantes de equilibrio de adsorción en función de la temperatura.	112
4.9	Parámetros cinéticos y constantes de adsorción	113
4.10	Resultados de las corrientes principales del diagrama de flujo	114

Resumen

Se han desarrollado diversas investigaciones para remover el azufre del gas amargo o de corrientes de gas producto de los procesos de hidrodesulfuración de refinerías, las cuales han intensificado su importancia debido a la estricta legislación ambiental y el incremento sustancial en los costos de operación que esto implica. El alto contenido de sulfuro de hidrógeno en estas corrientes sugiere ser la ruta para un nuevo proceso de reformación del metano. Esta alternativa permite recuperar hidrógeno y disulfuro de carbono, dos elementos químicos valiosos.

Esta investigación comprendió la síntesis del soporte mesoporoso SBA-15 modificando su estructura micelar con dióxido de circonio logrando así aprovechar la resistencia mecánica, estabilidad química y propiedades redox que posee la circonia y aumentar su baja área específica y porosidad. Adicionalmente a esto, se sintetizó la circonia modificando su estructura micelar con óxido de lantano incrementando su área específica y formando un sólido mesoporoso con mayor estabilidad térmica. Los soportes fueron impregnados con molibdeno como fase activa y cromo como promotor.

Los catalizadores se evaluaron catalíticamente en planta piloto bajo la reacción de reformación del metano con sulfuro de hidrógeno en un intervalo de temperaturas de 600 a 850 °C, con una relación molar de los reactantes $\text{CH}_4:\text{H}_2\text{S}$ de 1:12.

Los catalizadores sintetizados fueron caracterizados antes y después de reacción por medio de las técnicas: difracción de rayos X, adsorción física de nitrógeno por la técnica BET (Brunauer, Emmett y Teller), microscopía electrónica de transmisión de electrones con barrido, termogravimetría y espectroscopía de infrarrojo con reflectancia difusa, permitiendo comprobar la estabilidad térmica y mecánica de los soportes y sus propiedades texturales.

La circonia modificada con óxido de lantano impregnada con molibdeno mostró mejor desempeño catalítico, logrando alta selectividad hacia hidrógeno, por lo cual se desarrollaron con este catalizador pruebas experimentales adicionales variando flujos molares de entrada. Con base en los resultados de la etapa experimental anterior, se estableció un nuevo intervalo de

temperatura (750 - 1050 °C) y se incrementó la masa del catalizador a 3 g. Estos nuevos resultados experimentales permitieron el estudio de la cinética del sistema reactivo.

Se obtuvo información termodinámica y composiciones químicas al equilibrio tomando como sistema de estudio la reacción $\text{CH}_4\text{-H}_2\text{S}$ y la descomposición del H_2S . El análisis termodinámico ayudó a establecer el nuevo intervalo de temperaturas. De acuerdo con estas temperaturas del sistema reactivo es posible excluir la pirolisis del metano y considerar insignificante la formación de carbono. Como siguiente fase del proyecto, se estimaron los parámetros cinéticos de la reacción de reformación con base en el modelo cinético con mayor ajuste a los datos experimentales obtenidos de los propuestos teóricamente, siguiendo la metodología de Langmuir-Hinshelwood.

Por último, se hizo la simulación de un proceso en el cual la separación de productos de la reacción y el H_2S que no reaccionó, se hace con base en una absorción por medio de dietanolamina en lugar de una destilación criogénica o el uso de membranas, como se ha sugerido en trabajos de investigación previos. Asimismo, se calcularon las dimensiones de un reactor tubular usando los parámetros cinéticos obtenidos a partir de los datos experimentales.

Abstract

Several researches have been developed to remove sulfur from sour gas by hydrodesulfurization process. The high content of hydrogen sulphide in such stream suggest new route for recovering hydrogen and carbon disulfide, two valuable chemicals.

The synthesis of modified SBA-15 support with zirconia gives chemical stability and redox properties, thus improving the textural characteristics and mechanical resistance. Furthermore, lanthanum oxide incorporation in zirconia was carried out allowing specific area increase with enhanced thermal stability. The supports were impregnated with molybdenum as active phase and chromium as promoter.

The materials were evaluated in a quartz reactor for the reforming of CH_4 by H_2S at interval temperatures of 600 to 850 °C, feed molar ratio $\text{CH}_4:\text{H}_2\text{S}$ of 1:12.

Synthesized materials were characterized before and after reaction by X-Ray diffraction, nitrogen physisorption, scanning transmission electronic microscopy, thermogravimetry techniques (TGA – DSC) and Fourier transform infrared spectroscopy. All techniques confirm the mechanical and thermal stability of the supports and their textural properties.

Molybdenum supported on zirconia-lanthana catalyst showed better catalytic performance, achieving high selectivity to hydrogen. Based on the experimental results of the previous stage, a new range of temperature (750 - 1050 ° C) was set and the mass of the catalyst was increased to 3 g. These new experimental results allowed the kinetics study of the reaction system.

Thermodynamic data and equilibrium compositions were obtained using as study system the reaction $\text{CH}_4\text{-H}_2\text{S}$ and H_2S decomposition. Thermodynamic analysis helped to establish the new temperature range. According to the results, the methane pyrolysis could be excluded and carbon formation considered negligible under the conditions used. As next step of the project, the Langmuir-Hinshelwood theory was used for obtaining a Model from statistical and thermodynamic constraints.

Finally, the simulation process of reforming CH_4 with H_2S was developed in which separation of the reaction product and non-reacted H_2S involves absorption through diethanolamine. A tubular reactor was designed using the kinetics parameters obtained of the previous step.

1. Introducción

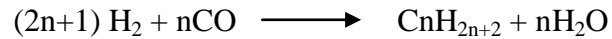
El gas natural es un recurso abundante en varias partes del mundo, está compuesto mayoritariamente por metano, llegando a cubrir frecuentemente más del 95% de la fracción de hidrocarburos del gas^[1]. La expansión del uso de gas natural es frecuentemente obstaculizada por las dificultades en almacenaje y manejo de un combustible gaseoso.

Por otra parte, con la nueva legislación ambiental que impone una reformulación de los combustibles para los automotores, con el objeto de disminuir la contaminación ambiental, la industria petrolera internacional se ha enfrentado básicamente a dos importantes retos:

- 1) El procesamiento de crudos pesados, y
- 2) La producción de combustibles con mínima emisión de contaminantes: Azufre, <30 ppm en gasolinas y <15ppm en diesel; Aromáticos, 30 %vol en Magna y 25 %vol en Premium (benceno 2 y 1% vol respectivamente); Olefinas, 15 %vol en Magna y 20 %vol en Premium; y el número de octano comercial [número de octano de investigación (RON) + número de octano del motor (MON)/2] de 87 en Magna y 92 en Premium^[2].

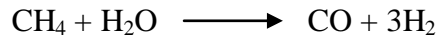
Nuestro país no queda ajeno a estos retos y debe tomar providencias para evitar las consecuencias, ya que esto implicará un incremento sustancial en los costos de operación, inversión para ampliaciones y plantas nuevas de refinerías a fin de adaptarse a la nueva normatividad. Las tendencias existentes de un mayor contenido de azufre, metales, sal y agua en los crudos que se extraen, y la normatividad de los combustibles producidos, persistirán en el futuro y su solución requerirá de nuevos desarrollos o el mejoramiento de los existentes. Estos factores, consecuencia del actual escenario energético dependiente de las reservas del petróleo como fuente de energía primaria, hacen altamente deseable la conversión de gas natural en líquidos valiosos dentro de especificaciones. Existen procesos comerciales o en desarrollo para convertir el gas natural a hidrocarburos líquidos de varias formas.

Dentro de los principales retos de transición tecnológica se encuentra la conversión de Gas a Líquidos (GTL) que se define como la producción de crudo a partir de fuentes alternas de carbón mediante el Proceso Fischer-Tropsch^[3].



Los procesos GTL actualmente en operación convierten 286 m³ de gas en un poco más de 0.16 m³ de combustible sintético líquido^[3].

En el caso del gas natural, los reactivos iniciales para el proceso de Fischer-Tropsch (CO y H₂) son producidos bajo reformación catalítica del CH₄ con vapor de agua (80-85 % del total de hidrógeno producido en el mundo^[4]):



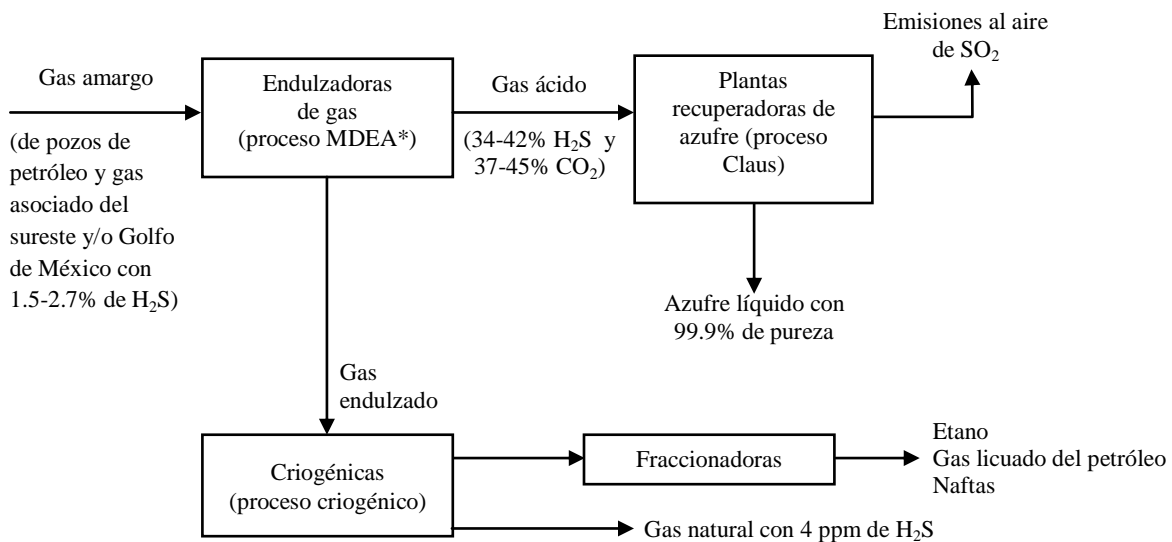
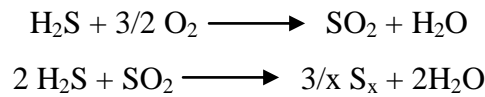
La reformación catalítica del CH₄ con vapor de agua es llevada a cabo normalmente en un intervalo de temperaturas bastante altas desde 700 a 900 °C^[5], cubriendo del 50 % a 60 % del costo capital en el proceso GTL. Además, requiere de la remoción del sulfuro de hidrógeno presente en las corrientes de gas natural. Esta etapa adicional de limpieza dentro del proceso, con su costo adicional, es necesaria porque el H₂S es altamente corrosivo en presencia del agua, tiene un impacto negativo en la capacidad calorífica del gas natural y los catalizadores son rápidamente envenenados por compuestos de azufre^[6].

Por lo tanto, la eliminación del sulfuro de hidrógeno del gas natural y de corrientes de gas producto de los procesos de hidrodesulfuración de refinerías ha intensificado su importancia debido al impacto ambiental y económico ocasionado por los procesos que se utilizan hoy en día.

El proceso de endulzamiento de gas (figura 1.1), consiste en remover los contaminantes, H₂S (sulfuro de hidrógeno) y CO₂ (bióxido de carbono), del gas húmedo amargo (gas natural con hidrocarburos líquidos y contenido de sulfuro de hidrógeno) recibido de los pozos productores. Este proceso consiste en la absorción selectiva de los contaminantes, mediante una solución

acuosa, con base en una formulación de amina, la cual circula en un circuito cerrado donde es regenerada para su continua utilización.

El gas ácido (H_2S sulfuro de hidrógeno + CO_2 bióxido de carbono), proveniente del proceso de endulzamiento, pasa por un reactor térmico (cámara de combustión) y posteriormente pasa a dos reactores catalíticos, donde finalmente se logra la conversión del H_2S (sulfuro de hidrógeno) en azufre elemental (97.5 %); este proceso se conoce como Claus. El azufre elemental se almacena, transporta y entrega en estado líquido^[7].



*MDEA = Metildietanolamina

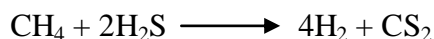
Figura 1.1 Procesos de endulzamiento y recuperación de azufre a partir del gas amargo^[7]

Como puede observarse, este proceso produce gases remanentes en la chimenea del oxidante con un alto contenido de azufre en forma de SO_2 ; es decir, gases con un alto grado de contaminación atmosférica. De acuerdo con la EPA (Environmental Protection Agency), la máxima emisión permitida para este tipo de procesos es de 140 kg de SO_2 /tonelada de azufre producido. Este dato se toma como base de comparación por no tener una Norma Mexicana específica para este

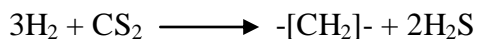
proceso. A pesar de las modificaciones y mejoras realizadas al proceso, uno de los parámetros difíciles de mantener en control, es la condición estequiométrica de alimentación, ya que frecuentemente se tienen cambios en el contenido y concentración del gas de carga, provocando el desajuste de la relación H_2S/SO_2 ^[8].

De un estudio termodinámico realizado por Sitja y Bravo en relación con las condiciones de operación no estequiométricas de una planta recuperadora de azufre, se concluye que no se puede cumplir con lo establecido por la EPA, ya que se tienen emisiones de la atmósfera de 440 y 705 kg de SO_2 /tonelada de azufre producido^[9].

Alternativamente, investigaciones recientes han considerado al H_2S como una ventaja y no una preocupación, ya que puede ser una valiosa fuente de hidrógeno y/o también un reactivo para llevar a cabo el reformado de metano^[10]:



A su vez, la hidroconversión catalítica de CS_2 tiene un interés potencial para la obtención de hidrocarburos líquidos como nafta ligera, por medio de la siguiente reacción^[10]:



El H_2S puede ser recirculado para usos alternativos.

El sulfuro de hidrógeno (H_2S) se encuentra actualmente en los recursos de petróleo y el gas en todo el mundo. Este gas ácido es una parte importante de los yacimientos de gas natural de baja permeabilidad, el cual presenta una proporción variable de H_2S que va desde un pequeño porcentaje hasta cerca de 90% de H_2S . Por esta razón, los yacimientos de baja permeabilidad no son capaces de producir gas natural a tasas económicamente rentables.

Además, una parte importante de la reserva mundial de gas está localizada en sitios remotos sin visión alguna de producción y con una concentración significativa de H_2S , lo cual no justifica la instalación de unidades convencionales de endulzamiento.

Por otro lado, el H_2S se encuentra en las industrias de refinación de petróleo y procesamiento de gas, como producto del proceso de hidrodesulfuración (HDS), que es ampliamente utilizado para la eliminación de azufre de los hidrocarburos^[10].

Adicionalmente, esta importante ruta de reformado de metano, haciendo uso del sulfuro de hidrógeno, permite recuperar hidrógeno y disulfuro de carbono, dos compuestos químicos valiosos.

El hidrógeno, además de intervenir como materia prima esencial en la industria del petróleo en los procesos de hidrotreatmento para la obtención de combustibles mejorados, es un atractivo portador de energía de manera similar a la gasolina y gas natural, o como agente de transferencia en una pila de combustible para generar electricidad sin emisión alguna de carbono en el punto de uso^[11].

Su principal ventaja es que su combustión produce sólo agua, lo que significa que no emite gases de efecto invernadero, como ocurre con los combustibles fósiles e incluso con la biomasa. Esto lo hace particularmente apropiado para sustituir a los derivados del petróleo. Una de sus propiedades importantes es la energía específica de su combustión. Su valor es de 120 Mega Joule por kilogramo (MJ/kg) en comparación con 50 MJ/kg del gas natural o con 44,6 MJ/kg del petróleo^[12].

Por otra parte, el disulfuro de carbono es ampliamente usado en la fabricación de rayón viscoso y celofán, como materia prima para la elaboración de aceleradores de vulcanización, insecticidas, etc.^[13] A pesar de que es considerado un compuesto químico relativamente tóxico, puede ser fácilmente almacenado en estado líquido a una temperatura de 25 °C y a una presión de 0.1 MPa bajo una capa de agua. Presenta un precio en el mercado cuatro veces mayor que el azufre^[14].

La reformación catalítica del CH_4 con H_2S para producir H_2 y CS_2 ha sido escasamente investigada a lo largo de los años. La mayoría de los artículos científicos se enfocan en la cinética y velocidades de reacción química de las reacciones paralelas que tienen lugar en el contexto de la reformación catalítica del metano con vapor^[15-23].

Investigaciones recientes muestran a la reacción de reformación como fuertemente endotérmica y termodinámicamente desfavorable a bajas temperaturas. Esas investigaciones^[8, 24-26] están basadas en pruebas experimentales con condiciones de operación extremas: altas temperaturas (1000 – 1200°C) y/o presión de vacío que generan un gasto económico extra. A condiciones moderadas de operación, p.ej., bajas temperaturas (600 – 800°C) y presión atmosférica, sólo se han logrado bajas conversiones a los productos deseados. Esta deficiencia puede ser a causa del uso de catalizadores másicos o soportes simples que, dadas sus características catalíticas, no satisfacen las necesidades de activación, selectividad y/o estabilidad requeridas para esta reacción.

Existe, entonces, la motivación de investigar la estructura de catalizadores que posean características que generen alto potencial de conversión a condiciones moderadas de operación y que pudieran ser la base de una interesante opción de proceso en la producción de hidrógeno.

Por ello, el objetivo general de esta investigación es estudiar cinética y termodinámicamente la reacción catalítica de reformación del metano con sulfuro de hidrógeno para la producción de hidrógeno, mediante el catalizador que resulte ser el mejor de una serie de catalizadores heterogéneos con Mo y/o Cr como fases activas. Así mismo, simular el proceso de producción de hidrógeno y dimensionar el reactor tubular.

Los objetivos específicos de este trabajo se pueden expresar de la siguiente manera:

1. Sintetizar y caracterizar los catalizadores heterogéneos impregnados con molibdeno como fase activa y cromo como promotor, modificando su estructura micelar para mejorar sus propiedades.

2. Evaluar catalíticamente en planta piloto con la reacción de reformación de metano con sulfuro de hidrógeno y en un intervalo bajo de temperaturas y baja presión para saber cuál de los catalizadores tiene el mejor desempeño.
3. Estudiar cinéticamente el sistema reactivo usando el mejor catalizador encontrado en la etapa anterior y con las condiciones de reacción sugeridas por los resultados de esa etapa del proyecto.
4. Simular un proceso de producción de hidrógeno y dimensionar el reactor tubular con base en los parámetros cinéticos obtenidos en la etapa anterior y los resultados globales de la investigación.

Para el desarrollo del proyecto, se sintetizó el soporte mesoporoso SBA-15 modificando su estructura micelar con dióxido de circonio (ZrO_2). Esta combinación logra aprovechar la estabilidad química y propiedades redox que posee la circonia, aumentando su baja área específica, porosidad y resistencia mecánica al mantener la estructura mesoporosa hexagonal de alta simetría, característica del SBA-15^[27]. Además, se sintetizó la circonia, modificando su estructura micelar con óxido de lantano (La_2O_3), incrementando con esto su área específica y formando un sólido mesoporoso con mayor estabilidad térmica, inhibiendo la formación de fase cúbica de la ZrO_2 a favor de la fase tetragonal y por otra parte la transformación ZrO_2 tetragonal a ZrO_2 monoclinica^[28]. Los soportes fueron impregnados con molibdeno (Mo) como fase activa y cromo (Cr) como promotor^[8, 14-15, 24-25, 29]. Dichos catalizadores, fueron evaluados catalíticamente en planta piloto.

Los catalizadores fueron analizados antes y después de reacción, mediante la caracterización por difracción de rayos X, adsorción física de nitrógeno (BET; Brunauer, Emmett y Teller), microscopía electrónica de transmisión (MET) y barrido (MEB), termogravimetría y espectroscopía de infrarrojo con reflectancia difusa. Con base en los resultados obtenidos, se realizó un estudio termodinámico con el fin de generar datos de conversiones, rendimientos y velocidades de reacción al equilibrio del sistema de reacción; esto permitió comprender la

influencia de la temperatura y relación molar de alimentación $\text{H}_2\text{S}/\text{CH}_4$ en la conversión del CH_4 y H_2S y los rendimientos de la reacción hacia los productos.

En otra etapa del proyecto, se estudió la cinética del sistema reactivo con base en la metodología de Langmuir-Hinshelwood-Hougen-Watson. En la planta piloto, se obtuvieron datos experimentales de conversión para un intervalo de temperaturas y un intervalo de tiempos de residencia y con ellos se determinó cual modelo cinético entre varios posibles daba el mejor ajuste a los datos experimentales. Se obtuvieron los parámetros cinéticos del modelo del mejor ajuste.

Finalmente, con el objetivo de observar una aplicación ingenieril de los resultados del proyecto, se crearon dos modelos de simulación:

1. Uno para proponer un diagrama de flujo que, con base en las condiciones de reacción estudiadas, permita obtener y separar productos del sistema reactivo con purezas comercialmente aceptables.
2. El otro para emplear los parámetros cinéticos obtenidos en el estudio y calcular las dimensiones de un reactor tubular para una producción dada.

2. Generalidades y antecedentes

2.1 Síntesis de catalizadores

2.1.1. Síntesis de soportes mesoporosos modificados

La Circonia es usada en una amplia gama de aplicaciones incluyendo pigmentos, dispositivos piezoeléctricos y sensores. Debido a su resistencia mecánica, estabilidad química y sus particulares propiedades ácido-base y redox, la circonia es conocida como un catalizador efectivo para muchas reacciones y un buen soporte catalítico^[27]. Por otra parte, el interés en las nuevas aplicaciones de materiales con base en ZrO_2 en catálisis está creciendo. La circonia ha sido probada con éxito como un soporte de metales nobles en la oxidación de monóxido de carbono (CO)^[30], oxidación de metanol a formiato de metilo^[31], y en reacciones de combustión del tolueno^[32], metano^[33] y éter de dimetilo^[34], entre otros. Como catalizador, la ZrO_2 ha mostrado excelentes resultados en la hidrogenación de ácidos carboxílicos a aldehídos^[35], hidrogenación de monóxido de carbono a isobutano e isobuteno^[36], así como en la oxidación parcial del CH_4 a gas de síntesis^[37].

Sin embargo, la circonia pura disponible comercialmente tiene un área superficial específica ($<100 \text{ m}^2/\text{g}$) y porosidad bastante baja, lo cual restringe su posible uso en catálisis. Muchos esfuerzos se han realizado con el fin de mejorar sus características texturales mediante el uso de método de preparación poco convencional. Por ejemplo, D'Souza y col.,^[38] sintetizaron un soporte mesoporoso de circonia tetragonal con alta área superficial específica ($134 - 336 \text{ m}^2/\text{g}$) utilizándolo para soportar Platino. Otro enfoque para ampliar la superficie de la ZrO_2 es el combinarla con materiales que posean buenas características texturales. Por ejemplo, la inserción de la ZrO_2 en materiales silíceos ordenados permite obtener un soporte con alta área superficial específica. La incorporación de la ZrO_2 en materiales silíceos ordenados puede ser llevado a cabo por varias técnicas experimentales, como la adición del precursor Zr(IV) durante la síntesis de los materiales silíceos, su injerto químico en la superficie de los materiales silíceos ya sintetizados, y otros diferentes métodos de impregnación^[39-42].

En el año 2009, Gutierrez O. Y. y col.,^[43] utilizaron diferentes metodologías para la preparación de ZrO_2 modificada con materiales SBA-15 para estudiar la actividad intrínseca del Molibdeno en los proceso de hidrodesulfuración (HDS). Se encontró que la carga de ZrO_2 y características de modificación del SBA-15 dependen del método de preparación usado. Diferentes procedimientos post-sintéticos como injerto químico, impregnación a humedad incipiente o hidrólisis interna pueden ser usados para la incorporación de la ZrO_2 en el SBA-15. Entre ellos, la impregnación a humedad incipiente, un método conocido, fácil y práctico, mostró ser el más apropiado para una rápida preparación de este material capaz de sustituir ZrO_2 pura en diferentes aplicaciones catalíticas.

Zhao y colaboradores^[44] sintetizaron, en 1998, materiales mesoporosos con gran tamaño de poro y alta estabilidad, mediante un *template* de copolímeros en bloque no iónico: poli(óxido de etileno)-poli(óxido de polipropileno)-poli(óxido de etileno) (Pluronic OEy-OPx-OEy). Estas sílicas mesoporosas llamadas materiales SBA-n (Santa Bárbara Amorphous), exhiben una arquitectura de poro hexagonal (SBA-2, 3, 12, 15) y cúbico (SBA-1, 6,16) en 2 y 3 dimensiones. Esta interesante familia de sílicas, muestra poros de hasta 30 nm y son poseedores de una pared más gruesa, que los hace más resistentes a las condiciones hidrotérmicas. Por otro lado, registran una estrecha distribución de tamaño de poros en la región mesoporosa (2-30 nm), fruto de su estructura altamente ordenada, una elevada superficie específica (1000-1500 m^2/g) y una gran actividad química superficial que permite la fácil modificación de sus propiedades catalíticas y de adsorción^[45-46].

El material mesoporoso de fase hexagonal 2-D SBA-15 de simetría $p6mm$ está formado por arreglos de poros cilíndricos individuales e independientes de diámetros entre 4 y 8 nm, aunque en ocasiones pueden estar interconectados mediante puentes de microporos de diámetro <1 nm. Estos cilindros están arreglados como *sets* de 6 elementos colaterales en empaque hexagonal (tipo panal de abeja). La principal morfología de la SBA-15 consta de un conjunto de fibras de micrómetros de longitud, compuestos de partículas tipo varillas o partículas de varillas individuales bien definidas^[47].

Los sólidos mesoporosos SBA-15, pueden ser fácilmente preparados dentro de una amplia gama de temperaturas (35-130 °C) exhibiendo tamaños controlables de poro que se extienden de 2.5 a 30 nm, tienen paredes de poro gruesas (2-6 nm) permitiendo mejorar la estabilidad del material con respecto a otros materiales mesoporosos, además de exhibir una variedad grande de morfologías dependiendo de las condiciones de la síntesis^[44, 47].

Gutierrez O. Y. y col.,^[43] reportan un área superficial específica del orden de los 400 m²/g correspondiente al soporte mesoporoso SBA-15 impregnado al 50 % con ZrO₂, con un diámetro de poro de 35 Å. Al disminuir la carga de la ZrO₂, las características texturales mejoran acercándose a aquellas características del SBA-15 puro. Durante la evaluación catalítica del comportamiento del Mo soportado en ZrO₂(x)-SBA-15 con cargas de circonia por debajo del 25% en peso, el catalizador muestra una actividad intrínseca similar al obtenido con Mo/ZrO₂, convirtiéndolo en un material interesante para otras aplicaciones catalíticas.

Un enfoque adicional en la búsqueda de mejora de las características de la ZrO₂ es el obtenido por Won Kim y col.^[28] quienes mencionan el hecho de que la incorporación de metales de transición, especialmente metales nobles, a la ZrO₂ le provee una mayor actividad y estabilidad del catalizador; adicionalmente confirman mediante resultados experimentales que la impregnación del segundo metal en el soporte de ZrO₂ modificado incentiva considerablemente la sinterización a menor temperatura^[28, 48].

2.1.2. Catalizadores para la reformación del metano con sulfuro de hidrógeno

Actualmente existen escasas investigaciones sobre el desempeño catalítico de la reformación del metano con sulfuro de hidrógeno para la producción de disulfuro de carbono e hidrógeno. Es conveniente establecer que, de acuerdo con análisis termodinámicos de estudios previos^[14, 49], la descomposición del sulfuro de hidrógeno en azufre e hidrógeno es una reacción que ocurre de manera significativa, por ello que se incluye en el análisis de características catalíticas de investigaciones previas, entre los que se encuentran los siguiente:

Fukuda K. y colaboradores^[15], estudiaron la descomposición del sulfuro de hidrógeno utilizando como catalizadores al disulfuro de molibdeno (MoS_2) y el disulfuro de tungsteno (WS_2) en un intervalo de 500 a 800 °C. El MoS_2 mostró mayor eficacia generando conversiones a hidrógeno y azufre elemental en todo el intervalo de temperaturas empleado, logrando más de 95 % de conversión del H_2S alimentado a 800 °C por remoción continua de azufre e intermitente de H_2 . Mencionan el hecho de que otros sulfuros de metales de transición pueden suponerse efectivos como catalizadores para la descomposición del H_2S ; sin embargo, el sulfuro de hierro (FeS), sulfuro de níquel (NiS) y sulfuro de cobalto (CoS) forman fácilmente polisulfuros en contacto con H_2S a elevadas temperaturas, lo cual los hace muy pobres como catalizadores.

Raymont^[16-18] llevó a cabo una investigación sistemática de la reacción de descomposición de H_2S en un reactor tubular a presión atmosférica con un intervalo de temperatura de 477 a 1077°C. Se investigaron tres catalizadores: perlas de sílice, molibdeno-cobalto y 1 % de platino pre-sulfurado. El catalizador de cobalto-molibdeno fue el más activo de los tres.

Chivers y col.,^[19-21] estudiaron las actividades catalíticas de Cr_2S_3 , WS_2 y MoS_2 y concluyeron que MoS_2 presentó mayor desempeño a temperaturas por encima de 600 °C.

Recientemente, Kaloidas and Papayannakos^[22-23] desarrollaron un modelo cinético de la reacción de descomposición del H_2S a partir de datos experimentales obtenidos de un reactor tubular a temperaturas desde 740 a 860 °C, presión de 103 a 314 kPa y MoS_2 como ente catalítico. La actividad catalítica del MoS_2 resultó decreciente con el tiempo, alcanzando estabilidad a 65 % del valor inicial después de 15 – 25 horas de operación.

En 1991, Megalofonos S.K. y Papayannakos N.G.,^[14] abordaron la reacción de la reformación del metano con sulfuro de hidrógeno enfocados a la producción de H_2 . La experimentación se llevó a cabo en un reactor tubular primero sin catalizador y más tarde utilizando MoS_2 como agente másico catalítico a condiciones de 700 a 825 °C bajo 0.1MPa de presión, obteniendo resultados de mejoría notable para el caso del uso de catalizador. Cuatro años más tarde, en 1995, estudiaron el desempeño del platino (Pt) soportado en alumina (Al_2O_3) bajo similares condiciones de reacción,

alcanzando valores de conversiones y rendimientos con mayor cercanía a su equilibrio termodinámico en comparación con aquellos obtenidos con el catalizador MoS_2 ^[50].

Erek J. Erekson^[24] en su reporte final técnico del proyecto “Obtención de gasolina a partir del gas natural por el procesamiento de azufre”, concluye que después de 327 corridas, el mayor porcentaje de producción del CS_2 obtenido fue de 98% con Cr_2S_3 como catalizador a una temperatura de 1102 °C y 1 atm de presión. Además, en cuanto a la reacción de hidrogenación de CS_2 sobre una mezcla de zeolita con intercambio de Cobalto (Co) y MoS_2 como catalizador, se alcanzó una conversión de 95 % de CS_2 y 51 % de selectividad a C_4^+ .

Erekson demostró el proceso de producción de hidrocarburos líquidos en una sola unidad con dos reactores: uno para la conversión de metano a disulfuro de carbono y el segundo para la conversión de disulfuro de carbono a hidrocarburos líquidos. En las pruebas de detección de catalizadores se demostró que la actividad para la descomposición del H_2S fue un indicador fuerte para medir la actividad catalítica en la reacción de CH_4 con H_2S .

Sandoval F.J., Jaimes L.L., y col.^[8] desarrollaron experimentación del sistema de reacción de sulfuro de hidrógeno y metano para producir disulfuro de carbono e hidrógeno con catalizadores Cr/alúmina, Mo-Ni/alúmina y Mo-Co/alúmina activándolos con $\text{N}_2\text{-H}_2\text{S}$, $\text{CH}_4\text{-H}_2\text{S}$ e $\text{H}_2\text{-H}_2\text{S}$. Los resultados muestran que de los catalizadores usados, el de Molibdeno-Niquel presentó los mejores resultados a las condiciones de operación de 660 °C, 585 mm de Hg y 14 s de tiempo de contacto. Con respecto al procedimiento de activación (sulfhidración) del material catalítico, el mejor resultado fue al efectuarlo con mezcla de carga (metano + sulfuro de hidrógeno) a la temperatura de reacción.

Reyes de la Torre A. I., Domínguez Esquivel J.M., y col., realizaron estudios de esta misma reacción utilizando carburos y sulfuros de metales de transición soportados en Al_2O_3 y TiO_2 a 1000 °C y presión atmosférica para demostrar la viabilidad de conversión, logrando porcentajes máximos de rendimiento para la formación de CS_2 del intervalo de 35-40 % con $\text{NiMoCA}_2\text{O}_3$ como unidad de catálisis^[25]. En el año 2010, Portales B., Domínguez J.M., y col.^[26] investigaron bajo estas mismas condiciones de reacción el desempeño de catalizadores nanoestructurados Ni-

Mo/NTC alcanzando rendimientos porcentuales a CS₂ promedio de 60 %, mencionando que el 40% restante de metano se convirtió a carbón elemental el cuál se quedó adherido a las paredes del reactor.

Con base en el análisis anterior, se concluyó como mejor opción el trabajar sintetizando soportes mesoporosos SBA-15 modificando su estructura micelar con ZrO₂ y circonia modificando su estructura micelar con óxido de lantano (La₂O₃), impregnándolos con molibdeno (Mo) como fase activa y cromo (Cr) como promotor para su evaluación catalítica en planta piloto.

2.2 Equilibrio termodinámico

Los cálculos termodinámicos proveen información de los valores máximos de conversión de una reacción química, correctas sólo para condiciones de equilibrio (inexistencia de variación de concentraciones de reactivos y productos con respecto al tiempo). De ello se deduce que la velocidad neta de una reacción química es igual a cero en su estado de equilibrio. Por lo tanto, un gráfico de velocidad de reacción contra tiempo siempre se aproximará a cero a medida que el tiempo se acerque a infinito. La figura 2.1 muestra la situación planteada donde la velocidad de reacción tiende a cero asintóticamente. Para algunos casos, el equilibrio se alcanza con mayor rapidez como se representa en la curva B^[51].

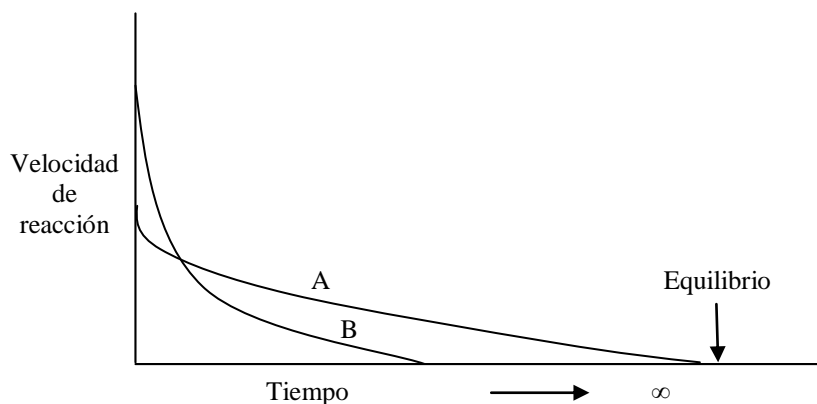


Figura 2.1 Velocidad de reacción contra tiempo.

De manera similar, la conversión calculada de datos termodinámicos será el punto final alcanzado que se mantiene constante a un tiempo infinito sobre una curva de conversión contra tiempo como

se muestra en la figura 2.2. La curva A representa el caso donde es mayor el tiempo requerido para alcanzar las condiciones de equilibrio en comparación con la curva B^[51].

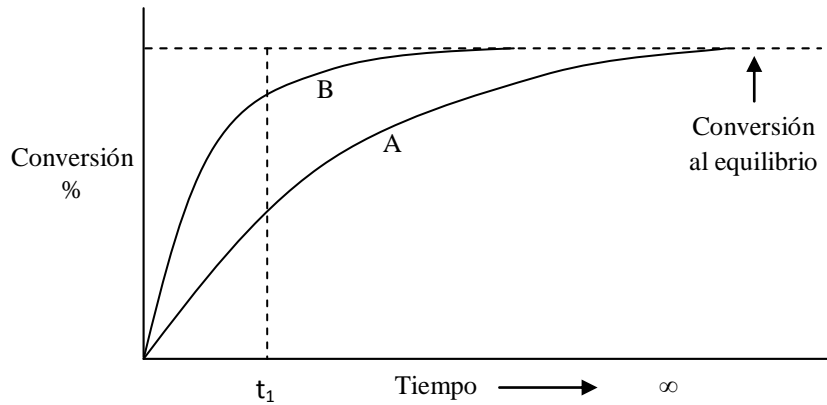


Figura 2.2 Conversión contra tiempo

Las curvas A y B pueden describir el desempeño de una misma reacción; la diferencia entre ellas refleja el hecho de que en el caso B la velocidad de reacción ha sido incrementada (alterando los valores de las constantes de velocidad), por ejemplo, por el uso de un catalizador. La reacción catalítica y la no catalizada alcanzan la misma conversión de equilibrio (la constante de equilibrio no se afecta por la presencia de un catalizador) sin embargo, el catalizador brinda un porcentaje más alto de conversión a un dado tiempo de reacción (t_1)^[51] (ver la figura 2.2). Por otra parte, la presencia del catalizador permite alcanzar una mayor conversión de reactante a condiciones de operación más moderadas^[52], por ejemplo a la temperatura (T_1) de la figura 2.3. Un catalizador no puede llevar a cabo reacciones termodinámicamente imposibles^[53].

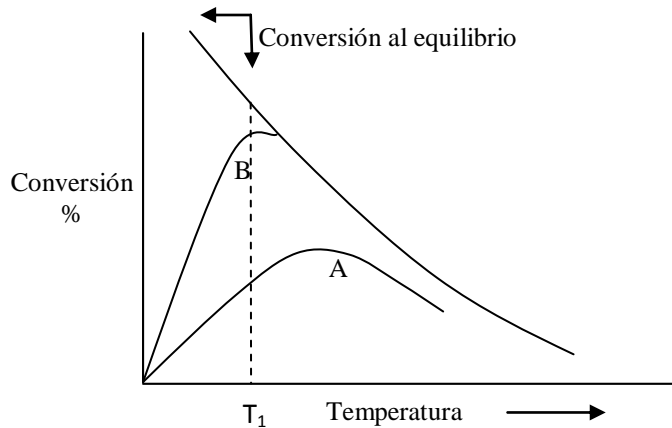


Figura 2.3 Conversión contra temperatura

La conversión de equilibrio es importante como una base previa con el fin de evaluar el desempeño de la reacción. Sin embargo, el diseño de un sistema de reacción depende de los parámetros cinéticos. La constante de equilibrio K , se relaciona con la variación de energía libre estándar de Gibbs por medio de la siguiente relación termodinámica:

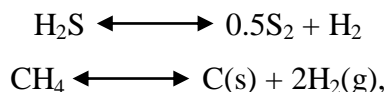
$$\Delta G^\circ = -RT \ln K$$

Conocida la constante de equilibrio puede estimarse el rendimiento máximo de los productos de reacción.

El calor de reacción en una reacción catalizada es el mismo que el correspondiente a una reacción no catalítica^[53].

Megalofonos S.K., Papayannakos N.G.^[14] y Sandoval F.J., Jaimes L.L., y col.^[8] realizaron un análisis termodinámico de la reformación del metano con sulfuro de hidrógeno considerando, además de la descomposición térmica del H_2S , la inclusión de reacciones de dimerización del metano a etano y etileno. Se concluye que a medida que se incrementa el contenido de H_2S en la carga, se aumenta la producción de hidrógeno y disulfuro de carbono hasta alcanzar un máximo a diferentes temperaturas, por el contrario las concentraciones de etano y etileno disminuyen hasta volverse despreciables.

Huang C. y T-Raissi A.^[49], en el año 2007, realizaron cálculos de equilibrio químico basados en el principio de minimización de la energía libre de Gibbs para la reacción de reformación de metano con sulfuro de hidrógeno. Establecieron que esa reacción ocurre simultáneamente con la descomposición térmica del H_2S y la pirolisis del metano de acuerdo con las reacciones siguientes:



ambas reacciones requieren altas temperaturas y el uso de un agente catalítico con el fin de incrementar la velocidad de reacción. Los gases de azufre normalmente no desactivan los catalizadores con base en sulfuros de metales; por otro lado, si existe formación de carbón sólido contaminará la superficie del catalizador y causará su desactivación. Con base en lo anterior, Huang y Raissi estudiaron las condiciones de reacción necesarias para que no ocurra la formación de carbón sólido. Los cálculos termodinámicos mostraron que es necesaria una cantidad de H₂S de alimentación mayor que la estequiométrica a fin de prevenir la formación de carbón. Adicionalmente, se concluyó que la descomposición del H₂S es la etapa limitante en el proceso de la reformación del metano con sulfuro de hidrógeno ya que involucra la formación del azufre gas diatómico (S₂) que reaccionará posteriormente con el metano para producir disulfuro de carbono e hidrógeno.

En este trabajo, se obtuvieron la información termodinámica y las composiciones químicas al equilibrio tomando como sistema de estudio la reacción CH₄-H₂S y la descomposición del H₂S. Se empleó como apoyo el simulador Aspen PlusTM.

2.3 Cinética Heterogénea

2.3.1 Adsorción

Para el estudio de la adsorción en cinética heterogénea se acostumbra usar la nomenclatura que se describe a continuación.

La letra S representa un sitio activo; S sola denota que el sitio está vacío, es decir, no está ocupado por un átomo, una molécula o un complejo adsorbido sobre él. La combinación de S con otra letra (por ejemplo, A · S) indica que hay una unidad de la especie A adsorbida sobre el sitio S. La especie A puede ser un átomo, una molécula o alguna otra combinación de átomos, dependiendo de caso. En consecuencia, la adsorción de A sobre el sitio S se representa como sigue: $A + S \rightleftharpoons A \cdot S$.

La concentración molar total de sitios activos por unidad de masa de catalizador es igual al número de sitios activos por unidad de masa dividido entre el número de Avogadro, que se denotará como C_t (mol/g·cat). La concentración molar de sitios vacíos, C_v , es el número de sitios vacíos por unidad de masa de catalizador dividida entre el número de Avogadro. En ausencia de desactivación de catalizador, se supone que la concentración total de sitios activos permanece constante.

Algunas definiciones adicionales incluyen:

P_i presión parcial de la especie i en fase gaseosa, atm o kPa

$C_{i,S}$ concentración superficial de sitios ocupados por la especie i , mol/g·cat

La figura 2.4 muestra un modelo conceptual que representa a las especies A y B adsorbidas en dos sitios, donde la concentración total de sitios es:

$$C_t = C_v + C_{A,S} + C_{B,S}$$

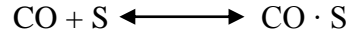
Esta ecuación se conoce como *balance de sitios*.



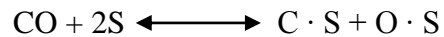
Figura 2.4 Sitios vacantes y ocupados

Los datos de adsorción de un gas inerte sobre la superficie de un catalizador suelen reportarse en forma de isotermas de adsorción, las cuales ilustran la cantidad de gas adsorbido sobre un sólido a distintas presiones, pero a una misma temperatura. Primero se propone un modelo y después se compara con la isoterma obtenida del modelo con los datos experimentales que se muestran en la curva. Si la curva que predice el modelo concuerda con los datos experimentales, se concluye que el modelo describe razonablemente lo que ocurre en el sistema real. Si la curva predicha no concuerda con los datos obtenidos experimentalmente, el modelo no ilustra totalmente el comportamiento físico, por lo menos respecto de alguna o algunas características importantes.

De manera ilustrativa se postulan dos modelos para la adsorción de monóxido de carbono (CO) sobre superficies metálicas. En un modelo, el CO se adsorbe como moléculas de CO:



En el otro caso, el monóxido de carbono se adsorbe en forma disociada, a manera de átomos de oxígeno y carbono, en lugar de CO molecular:



Al primer caso se le llama de adsorción molecular o sin disociación y al último, adsorción disociativa. El hecho de que la molécula de CO se adsorba no disociativamente o disociativamente depende de la superficie^[54].

2.3.1.1 Adsorción de moléculas de monóxido de carbono

Como el monóxido de carbono no reacciona más después de ser adsorbido, sólo se necesita considerar el proceso de adsorción: $\text{CO} + \text{S} \longleftrightarrow \text{CO} \cdot \text{S}$ para obtener una ley de velocidad para la velocidad de adsorción; la reacción puede considerarse elemental. La velocidad de unión de moléculas de monóxido de carbono, con el sitio activo en la superficie, es proporcional al número de choques que tales moléculas realizan contra el sitio activo en la superficie por segundo. En otras palabras, una fracción específica de las moléculas que chocan contra la superficie se adsorbe. A la vez, la tasa de colisión es directamente proporcional a la presión parcial del monóxido de carbono, P_{CO} . Como las moléculas de monóxido de carbono se adsorben sólo sobre sitios vacíos y no sobre sitios ocupados por otras moléculas de monóxido de carbono, la tasa de unión también es directamente proporcional a la concentración de sitios vacíos, C_v . Al combinar estos dos hechos, se observa que la tasa de unión de moléculas de monóxido de carbono sobre la superficie es directamente proporcional al producto de la presión parcial de CO y la concentración de sitios vacíos, esto es,

$$\text{Tasa de unión} = k_A P_{\text{CO}} C_v$$

La tasa de desprendimiento de moléculas de la superficie puede ser un proceso de primer orden, es decir, el desprendimiento de moléculas de monóxido de carbono de la superficie suele ser directamente proporcional a la concentración de sitios ocupados por las moléculas adsorbidas (es decir, $C_{CO.S}$):

$$\text{Tasa de desprendimiento} = k_{-A}C_{CO.S}$$

La tasa neta de adsorción es igual a la tasa de unión molecular con la superficie menos la tasa de desprendimiento de la superficie. Si k_A y k_{-A} son las constantes de proporcionalidad para los procesos de unión y desprendimiento, entonces

$$r_{AD} = k_A P_{CO} C_v - k_{-A} C_{CO.S}$$

El cociente $K_A = k_A/k_{-A}$ es la constante de equilibrio de adsorción. Por lo tanto:

$$r_{AD} = k_A \left(P_{CO} C_v - \frac{C_{CO.S}}{K_A} \right) \quad (2.1)$$

La constante de tasa de adsorción, k_A , para adsorción molecular es prácticamente independiente de la temperatura, mientras que la constante de desorción, k_{-A} , aumenta exponencialmente al elevarse la temperatura. La constante de adsorción en el equilibrio K_A , por lo tanto, se reduce exponencialmente al aumentar la temperatura.

Como el monóxido de carbono es el único material adsorbido sobre el catalizador, el balance del sitio es:

$$C_t = C_v + C_{CO.S} \quad (2.2)$$

En el equilibrio, la tasa neta de adsorción es igual a cero. Al sustituir r_{AD} igual a cero y despejar la concentración de CO adsorbido en la superficie, en la ecuación (2.1), se obtiene:

$$C_{CO.S} = K_A C_v P_{CO} \quad (2.3)$$

Por lo tanto, de las ecuaciones (2.2) y (2.3) se obtiene:

$$C_{CO\cdot S} = \frac{K_A P_{CO} C_t}{1 + K_A P_{CO}}$$

Esta ecuación da la concentración de monóxido de carbono adsorbido en la superficie y es una ecuación para la isoterma de adsorción. Este tipo de ecuación de isoterma en particular se conoce como isoterma de Langmuir. Un método para verificar si un modelo (por ejemplo, el de adsorción molecular contra el de adsorción disociativa) predice el comportamiento de los datos experimentales, es linealizar la ecuación del modelo y después graficar las variables indicadas una contra otra^[54].

2.3.1.2 Adsorción de monóxido de carbono en forma disociativa

Cuando la molécula de monóxido de carbono se disocia al adsorberse, el proceso se denomina adsorción disociativa. Igual que en el caso de la adsorción molecular, la tasa de adsorción es proporcional a la presión de monóxido de carbono en el sistema, porque esta tasa depende del número de colisiones de gas en la superficie. Para que una molécula se disocie al adsorberse es necesario que haya dos sitios activos vacíos adyacentes, en lugar del sitio único que se requiere cuando la sustancia se adsorbe en su forma molecular. La probabilidad de que haya dos sitios vacíos adyacentes uno a otro es proporcional al cuadrado de la concentración de sitios vacíos. Estas dos observaciones implican que la tasa de adsorción sea proporcional al producto de la presión parcial de monóxido de carbono por el cuadrado de la concentración de sitios vacíos, $P_{CO} C_v^2$.

Para que ocurra la desorción, deben estar adyacentes dos sitios ocupados, lo cual significa que la tasa de desorción es proporcional al producto de la concentración de sitios ocupados $(C \cdot S) \times (O \cdot S)$. La tasa neta de adsorción puede expresarse, por lo tanto, como sigue:

$$r_{AD} = k_A P_{CO} C_v^2 - k_{-A} C_{O\cdot S} C_{C\cdot S}$$

En función de la constante de equilibrio de adsorción, la ecuación para la adsorción disociativa es

$$r_{AD} = k_A \left(P_{CO} C_v^2 - \frac{C_{C.S} C_{O.S}}{K_A} \right)$$

donde $K_A = k_A / k_{-A}$

En la adsorción disociativa, k_A y k_{-A} , aumentan exponencialmente al elevarse la temperatura, mientras que K_A disminuye al aumentar la temperatura.

El balance de sitio es:

$$C_t = C_v + C_{O.S} + C_{C.S} \quad (2.4)$$

En el equilibrio, $r_{AD} = 0$, y $k_A P_{CO} C_v^2 = k_{-A} C_{O.S} C_{C.S}$

Siendo $C_{O.S} = C_{C.S}$; $(K_A P_{CO})^{0.5} C_v = C_{O.S}$

Así:

$$C_v = \frac{C_{O.S}}{(K_A P_{CO})^{0.5}} \quad (2.5)$$

Sustituyendo la ecuación (2.5) en la ecuación (2.4) y despejando $C_{O.S}$ (que es igual a $C_{C.S}$) se logra:

$$C_{O.S} = \frac{(K_A P_{CO})^{0.5} C_t}{1 + 2(K_A P_{CO})^{0.5}}$$

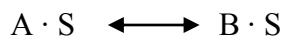
Cuando está presente más de una sustancia, las ecuaciones de la isoterma de adsorción son más complejas. Los principios son los mismos, no obstante, y las ecuaciones de las isotermas se derivan fácilmente. Al obtener las ecuaciones de la isoterma de Langmuir, se realizaron varias suposiciones del sistema de adsorción. La más importante de ellas y la que ha sido puesta en duda con mayor frecuencia, es que la superficie sea uniforme. En otras palabras, que cualquier sitio

activo experimente la misma atracción hacia una molécula que choca contra cualquier otro sitio^[54].

2.3.2 Reacción superficial

Después de que el reactivo se adsorbe sobre la superficie puede reaccionar de diversas maneras para formar el producto de reacción. Las tres formas son:

1. Sitio único. La reacción de superficie puede ser un mecanismo de sitio único, en el que sólo el sitio en el cual el reactivo se adsorbe participa en la reacción:

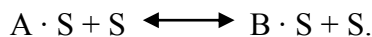


Como en cada paso el mecanismo de reacción es elemental, la ley de velocidad de reacción superficial es:

$$r_S = k_S \left(C_{A \cdot S} - \frac{C_{B \cdot S}}{K_S} \right), \text{ donde } K_S \text{ es la constante de equilibrio de reacción en la superficie}$$

$$K_S = k_S / k_{-S}$$

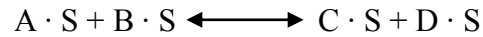
2. Sitio dual. La reacción superficial puede ser un mecanismo de sitio dual, en el cual el reactivo adsorbido interacciona con otro sitio (ya sea, ocupado o sin ocupar) para formar el producto:



La ley de velocidad de reacción superficial correspondiente es:

$$r_S = k_S \left(C_{A \cdot S} C_v - \frac{C_{B \cdot S} C_v}{K_S} \right)$$

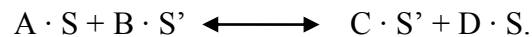
Otro ejemplo de mecanismo de sitio dual es la reacción entre dos especies adsorbidas:



La ley de velocidad de reacción superficial correspondiente es:

$$r_S = k_S \left(C_{A \cdot S} C_{B \cdot S} - \frac{C_{C \cdot S} C_{D \cdot S}}{K_S} \right)$$

Un tercer mecanismo de sitio dual es la reacción de dos especies adsorbidas sobre diferentes tipos de sitios S y S':



La ley de velocidad de reacción superficial correspondiente es:

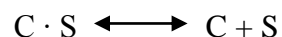
$$r_S = k_S \left(C_{A \cdot S} C_{B \cdot S'} - \frac{C_{C \cdot S'} C_{D \cdot S}}{K_S} \right)$$

En ocasiones se dice que las reacciones que incluyen mecanismo de sitio único o sitio dual descritas anteriormente, tienen cinéticas de Langmuir-Hinshelwood^[54].

3. Eley-Rideal. El tercer mecanismo es la reacción entre una molécula adsorbida y una molécula en fase gaseosa.

2.3.3 Desorción

En cada uno de los casos anteriores, los productos de la reacción superficial adsorbidos sobre la superficie experimentan desorción subsecuente hacia fase gaseosa. Para la desorción de una especie (por ejemplo, C):



La tasa de desorción C es:

$$r_{DC} = k_D \left(C_{C \cdot S} - \frac{P_C C_v}{K_{DC}} \right),$$

donde K_{DC} es la constante de equilibrio de desorción. Observamos que el paso de desorción de C es simplemente el inverso del paso de adsorción de C y que la tasa de desorción de C, r_D , es de signo opuesto a la tasa de adsorción de C, r_{ADC} ; $r_{DC} = -r_{ADC}$.

Además, vemos que la constante de equilibrio de desorción es simplemente el recíproco de la constante de equilibrio de adsorción para C, K_C ; $K_{DC} = \frac{1}{K_C}$.

Por lo tanto;

$$r_{DC} = k_D (C_{C \cdot S} - K_C P_C C_v)$$

2.3.4 El paso que limita la velocidad

Cuando se efectúan reacciones heterogéneas en estado estable, las tasas de cada uno de los tres pasos de reacción en serie (adsorción, reacción superficial y desorción) son iguales una a otra.

$$-r'_A = r_{AD} = r_S = r_D$$

Sin embargo, se observa que en particular uno de los pasos en la serie suele limitar o controlar la velocidad. Esto es, si lográramos que tal paso en especial fuera más rápido, toda la reacción se daría a mayor velocidad.

El proceso para determinar los mecanismos catalíticos y heterogéneos suele llamarse enfoque Langmuir-Hinshelwood, consta de una primera suposición de una secuencia de pasos en la reacción. Al escribir la secuencia se elige entre mecanismos como adsorción molecular o atómica y reacción en sitio único o dual. Después se escriben leyes de velocidad para los pasos individuales, suponiendo que todos los pasos son reversibles. Por último, se postula un paso

limitante de la velocidad, en tanto que los pasos que no limitan la velocidad se emplean para eliminar todos los términos dependientes de la cobertura^[54].

2.3.5 Parámetros cinéticos y constantes de adsorción

La constante de velocidad de reacción k no es verdaderamente una constante, es sólo independiente de las concentraciones de las especies que interactúan en la reacción. La cantidad k es referida a la velocidad de reacción específica o constante de velocidad. Casi siempre depende fuertemente de la temperatura y de que esté presente un catalizador o no, y en reacciones en fase gas puede estar en función de la presión total.

Fue el gran químico sueco Arrhenius quien primero sugirió que la dependencia de la velocidad de reacción específica k con respecto de la temperatura, podría correlacionarse por una ecuación del tipo:

$$k(T) = Ae^{-E/RT} \quad (2.6)$$

Donde

A = constante

E = energía de activación, J/mol

R = constante de los gases = 8.314 J/mol K

T = temperatura absoluta, K

Si los reactivos son radicales libres que esencialmente reaccionen de inmediato al chocar, hay usualmente energía de activación. Sin embargo, para la mayoría de los átomos y las moléculas que experimentan una reacción, se requiere una energía de activación. Dos razones son las siguientes, para reaccionar:

1. Las moléculas requieren energía para distorsionar o estirar sus enlaces de modo que puedan romperse para formar otros nuevos.
2. Las fuerzas de repulsión estérica y electrónica deben ser vencidas para que las moléculas reaccionantes se acerquen.

La energía de activación puede considerarse como una barrera para la transferencia de energía (de energía cinética a energía potencial) entre moléculas reactivas y debe ser vencida.

La ecuación postulada por Arrhenius sigue siendo el paso más importante de cinética química y aún conserva su utilidad en la actualidad. La energía de activación, E , se determina experimentalmente efectuando la reacción a diversas temperaturas. Después de sacar el logaritmo natural de la ecuación obtenemos:

$$\ln k = \ln A - \frac{E}{R} \left(\frac{1}{T} \right)$$

Y vemos que la energía de activación puede encontrarse a partir de una gráfica de $\ln k$ en función de $(1/T)$ ^[54].

La presencia de un catalizador en el medio de reacción, normalmente reduce la energía de activación del sistema, facilitando así la transformación química. Sin embargo, el factor de frecuencia A , debe ser bastante más pequeño en reacciones catalíticas que en los sistemas que reaccionan en ausencia del catalizador. En efecto, el número de colisiones entre las moléculas de los reactantes es mucho mayor que el de éstas con los centros activos del catalizador^[52].

La constante de equilibrio de adsorción K_{ad} varía también con la temperatura. El valor de esta constante de equilibrio baja cuando la temperatura aumenta, (el recubrimiento de la superficie del catalizador baja cuando la temperatura aumenta);

$$K_{ad}(T) = A_{ad} e^{-\Delta H/RT} \quad (2.7)$$

Donde

A_{ad} = constante

ΔH = calor de adsorción, J/mol

R = constante de los gases = 8.314 J/mol K

T = temperatura absoluta, K

El conocimiento de la parte energética de la adsorción es muy importante desde el punto de vista de la catálisis. No sólo posibilita distinguir la fisisorción de la quimisorción sino que, además, da una idea de la homogeneidad de la superficie del sólido.

Papayannakos, N.G. y Megalofonos S.K.^[50, 55] han estudiado la cinética de la reacción catalítica de la reformación de metano con sulfuro de hidrógeno; en 1995 empleando un catalizador de platino soportado en alúmina y en el año de 1997 utilizando al disulfuro de molibdeno como catalizador.

Las evaluaciones catalíticas fueron realizadas en un reactor tubular de cama fija en un intervalo de temperaturas de 700 a 800 °C bajo una atmósfera de presión y con tiempos espaciales entre 0.1 y 1 s. El método de Langmuir-Hinshelwood-Hougen-Watson fue utilizado para determinar posibles modelos cinéticos para cada catalizador empleado. De acuerdo con el modelo seleccionado, el paso que resultó ser el limitante para la velocidad es la reacción entre un CH₂ quimisorbido y dos especies de azufre monoatómicas (S) quimisorbidas con la participación de tres sitios catalíticos para el caso del platino soportado en alúmina como catalizador y la reacción entre las especies CH₃, H₂S y S quimisorbidas sobre la superficie catalítica, con la participación de tres sitios catalíticos para el caso del disulfuro de molibdeno como catalizador.

En este trabajo, se determinaron los parámetros cinéticos de la reacción de la reformación del metano con sulfuro de hidrógeno basados en el modelo cinético con mayor ajuste a los datos experimentales obtenidos de los propuestos teóricamente; siguiendo la metodología de Langmuir-Hinshelwood.

2.4 Simulación del proceso

Huang C. y T-Raissi A.^[49], utilizaron el programa de simulación Hysys para establecer tres diagramas de flujo para la producción de hidrógeno (líquido o gas) de la reformación de metano con sulfuro de hidrógeno operando bajo condiciones termodinámicamente óptimas para minimizar la formación de carbón sólido (EFECTO “PINCH” o de constricción).

El primer diagrama se desarrolló mediante un proceso criogénico para la obtención de hidrógeno líquido, el H_2S en el proceso sirve como un fluido de trabajo recirculándolo después a la corriente de alimentación.

Para el segundo y tercer diagrama se planteó una separación del hidrógeno gas de la mezcla de gases producto mediante membranas, la diferencia entre procesos deriva en el orden de separación. El proceso por membranas más eficiente energéticamente fue aquél donde se realiza en primera instancia la separación del CS_2 de la mezcla de gases por una columna de destilación y más tarde se comprime la mezcla a 12 atm permitiendo la filtración del gas H_2 a través de la membrana.

Concluyeron que de los tres diagramas de flujo, el proceso de separación criogénico requiere de menor cantidad total de energía, además de integrar la separación y licuefacción del hidrógeno en un solo proceso. En comparación con los procesos de separación de membranas, el proceso criogénico tiene eficiencias mayores de la primera y segunda ley de la termodinámica, alcanzando 80 % y 50 % respectivamente.

El objetivo del proyecto en este apartado fue el generar el diagrama de flujo de un proceso en el cual la separación de productos de la reacción y el H_2S que no reaccionó se haga con base en una absorción por medio de dietanolamina en lugar de una destilación criogénica o el uso de membranas, como se ha sugerido en trabajos de investigación previos. Asimismo, se propone el dimensionamiento de un reactor tubular involucrando los parámetros cinéticos obtenidos a partir de los datos experimentales. Se emplearon los programas de simulación Aspen Plus® 11.1 y Aspen Hysys V8.4 para el logro de objetivos.

3. Metodología

3.1 Metodología experimental

En la primera etapa del proyecto de investigación se prepararon catalizadores de Mo-Cr soportados sobre materiales mesoporosos SBA-15 modificado en su estructura micelar por medio de dióxido de circonio (ZrO_2) y circonia modificada en su estructura micelar por óxido de lantano (La_2O_3) con porcentajes: de 15 % en peso de Mo y mezclas bimetálicas 15 % en peso de Mo – 5% en peso de Cr. Los soportes mesoporosos fueron modificados bajo una relación 1:1. La síntesis de los catalizadores abarcó desde la preparación del soporte, impregnación de la fase activa y promotor por el método de humedad incipiente, hasta la obtención de los óxidos. Los catalizadores sintetizados fueron caracterizados mediante las diferentes técnicas: difracción de rayos X, adsorción física de nitrógeno (BET; Brunauer, Emmett y Teller), microscopía electrónica de transmisión (MET) y barrido (MEB), termogravimetría y espectroscopía de infrarrojo con reflectancia difusa. Se sometieron a evaluación catalítica en la reformación de metano con sulfuro de hidrógeno bajo un intervalo de temperaturas de 600 a 850°C a una atmósfera de presión, con una relación molar de los reactantes $CH_4:H_2S$ de 1:12. La relación molar de reactantes se eligió con base en lo sugerido por Huang, C y T – Raissi, A.^[49]

En la tabla 3.1 se muestra la nomenclatura utilizada para los catalizadores sintetizados.

Tabla 3.1 Nomenclatura de los catalizadores sintetizados

Catalizador	Descripción
Mo/ ZrO_2 -SBA15	Mo al 15% en peso soportado en ZrO_2 -SBA-15 (1:1)
CrMo/ ZrO_2 -SBA15	Cr al 5% en peso, Mo al 15% en peso soportado en ZrO_2 -SBA-15 (1:1)
Mo/ La_2O_3 - ZrO_2	Mo al 15% en peso soportado en La_2O_3 - ZrO_2 (1:1)
CrMo/ La_2O_3 - ZrO_2	Cr al 5% en peso, Mo al 15% en peso soportado en La_2O_3 - ZrO_2 (1:1)

3.1.1 Síntesis del soporte ZrO_2 -SBA15

La síntesis del silicato mesoestructurado SBA-15 se realizó en medio ácido, a partir de soluciones claras (TEOS/ H_2O) y Pluronic123 ([OE]₂₀-[OP]₇₀-[OE]₂₀, P.M. 5838 g/gmol, donde EO: óxido de etileno y PO: óxido de polietileno). En una síntesis típica se pesan 4 g de Pluronic P123 y se disuelve en 140 ml de agua (H_2O). Posteriormente se agrega 7.5 ml de ácido clorhídrico (HCl). La disolución se transfiere a una celda a 45 °C y se agita de 2 a 3 h. Se adiciona 9.6 ml de TEOS gota a gota con constante agitación y se deja reposar con agitación durante un periodo de 24 horas. Se coloca en la estufa a una temperatura a 90 °C durante 24 horas. Al término de esto el sólido formado se filtra y se lava con agua desionizada hasta alcanzar un pH neutro. Enseguida se coloca en la estufa para un secado completo durante 12 hr. Posteriormente, se calcina en una atmósfera estática de aire a 550 °C durante 6 horas a razón de 2 °C/min, para eliminar el agente estructurante orgánico F-123. Este procedimiento se llevó a cabo por el método reportado por Zhao D y col.^[44, 56].

La modificación del soporte SBA-15 se realizó vía injerto químico metálico. Como fuente de circonio se empleó propóxido de circonio IV, $Zr(nPrO)_4$, al 70 % en 1-propanol, el cual se disuelve en etanol dejándolo reposar durante 20 minutos. Posteriormente, se añade el soporte SBA-15 y se mantiene la mezcla en agitación constante a temperatura ambiente por un lapso de 8 horas. El sólido obtenido se filtra a vacío y se lava tres veces con etanol absoluto a fin de eliminar el exceso de alcóxido. Finalmente, el sólido se seca a 100 °C por 12 horas y se calcina a 540 °C por 5 horas a razón de 2 °C/min^[57].

3.1.2 Síntesis del soporte La_2O_3 - ZrO_2

El óxido compuesto, La_2O_3 - ZrO_2 fue preparado por co-precipitación de una solución de oxiclорuro de circonio ($ZrOCl_2$) y nitrato de lantano hexa hidratado ($La(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$), con solución de amonio. Durante la precipitación el pH se controla hasta alcanzar un valor de 8. El precipitado se colecta por filtración y se lava con agua desionizada. El sólido se seca a 105 °C por 24 horas y más tarde se calcina en flujo de aire a 550 °C por tres horas a razón de 5 °C/min^[28].

3.1.3 Impregnación de los metales

La impregnación de fases activas y promotores a los soportes sintetizados se efectuó por el método de humedad incipiente. Se calientan 17 g del soporte para evacuar el agua de los poros y entonces se sumergen en 5.52 g de heptamolibdato de amonio $((\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24})^{[58]}$ y 8.1 g de nitrato de cromo nano hidratado $(\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O})^{[24]}$, para ocupar los poros con 15 % peso de Mo y 5 % peso de Cr respectivamente de acuerdo con lo necesitado, agitándolo por una hora a 70 °C. Los vapores del agua supersaturan la solución y también los depósitos del componente activo sobre la superficie. El solvente es removido vía evaporación y las muestras resultantes se secan durante 23 horas a 120 °C. Los materiales catalíticos se calcinan en flujo de aire a 400°C durante 2 horas a razón de 5 °C/min.

3.1.4 Caracterización de los catalizadores

La caracterización de las propiedades de los catalizadores es muy importante para el diseño y manufactura a escala industrial así como la optimización de los procesos catalíticos industriales. El propósito principal consiste en entender la interrelación entre la actividad y la selectividad del catalizador con sus propiedades físicas y químicas. Las técnicas de caracterización que se utilizaron en la evaluación de las propiedades de estos sólidos catalíticos son:

- Difracción de rayos X
- Adsorción física de nitrógeno
- Microscopía electrónica de transmisión de electrones con barrido (STEM)
- Análisis termogravimétricos
- Espectroscopía de infrarrojo con reflectancia difusa DRIFTS

3.1.4.1 Difracción de rayos X (DRX)

Esta técnica permitió caracterizar la homogeneidad de la fase cristalina de las partículas metálicas, así como el ordenamiento en los arreglos porosos de los catalizadores y soportes. A través de

dicha técnica, también fue posible identificar los compuestos químicos cristalinos que constituyen a los materiales estudiados.

Las muestras se analizaron mediante la técnica de polvos en un difractómetro de rayos X marca Siemens, modelo D-500. El tamaño del material fue reducido mediante molienda. Posteriormente fueron colocados aproximadamente 0.3 g del material en un portamuestras, para ser expuestos al haz monocromado de rayos X Cu K α 1 de $\lambda = 1.5406 \text{ \AA}$, obtenida a 35 KV y 25 mA, con una velocidad de barrido de 1.2 ° por minuto y un intervalo de 0.5-10 y 10-70 grados en la escala 2θ . El software del equipo cuenta con un banco de datos de las fichas de referencia de la *Joint Committee of Powder Diffraction Standards (JCPDS)*. Los difractogramas obtenidos se compararon con las fichas estándar para la determinación de las fase activa presente.

3.1.4.2 Adsorción física de nitrógeno

Esta técnica se utilizó para determinar las propiedades texturales de los sólidos catalíticos (área específica, volumen y diámetro de poro). Los análisis fueron realizados en un equipo automatizado QUANTA CHROME, modelo AUTOSORB-1. Los materiales a analizar fueron previamente sometidos a un tratamiento de secado a 300 °C por 3 horas. Se utilizaron 0.2 mg de catalizador sometiéndose posteriormente a un tratamiento a vacío a 5 mmHg. El análisis se efectuó adsorbiendo y desorbiendo en la superficie del sólido N₂ a diferentes presiones y temperatura constante de -196 °C.

3.1.4.3 Microscopía electrónica de transmisión de electrones con barrido (STEM)

Esta técnica se utilizó para estudiar la estructura superficial, los cambios en ella producidos por el sinterizado, transiciones de fase y deposición de materiales extraños mediante imágenes de electrones secundarios. Además, permitió el análisis de la estructura interna, distribución de tamaño y localización de los componentes específicos de los materiales mediante imágenes STEM en campo claro y campo oscuro.

Una pequeña cantidad de muestra se sometió a sonicación durante 15 minutos y posteriormente se depositó en una rejilla de cobre preparada. Cada una de las rejillas fue introducida al microscopio electrónico JOEL JSM-7600F que cuenta además con un sistema de microanálisis elemental por espectroscopía dispersiva de energía (EDS), para evaluar la composición elemental de la muestra.

3.1.4.4 Análisis termogravimétrico (TGA-DSC)

Por medio del Análisis Térmico Gravimétrico TGA se determinó la estabilidad térmica del catalizador sometido a reacción, antes y después de reacción; se obtuvo el peso de la muestra frente a la temperatura mientras se sometía a un programa de temperatura controlado en una atmósfera específica. Los estudios se realizaron en un analizador termogravimétrico TGA-DSC, utilizando un equipo cuyo modelo es SDT 2960 de marca TA Instrument. La muestra antes de reacción fue calentada desde temperatura ambiente hasta 1000 °C con una rampa de velocidad de calentamiento 5 °C/min, en una atmósfera de nitrógeno para la muestra antes de reacción y en atmósfera de aire para la muestra después de reacción.

La Calorimetría Diferencial de Barrido DSC, permitió identificar los procesos exotérmicos y endotérmicos del material al calentarse desde temperatura ambiente hasta 1000 °C con una rampa de velocidad constante de calentamiento 5 °C/min.

3.1.4.5 Espectroscopía de infrarrojo con reflectancia difusa DRIFTS

La región del infrarrojo medio que se extiende entre aproximadamente 670 y 4000 cm^{-1} , emplea los espectros de absorción, reflexión y emisión para análisis cualitativos de especies moleculares.

Se utilizó la técnica de espectrometría de reflectancia difusa en el infrarrojo de transformada de Fourier (DRIFTS) para comprobar la presencia de depósitos de carbono en el catalizador sometido a reacción en la etapa de evaluación catalítica y en la etapa del análisis cinético consecuencia de la pirolisis del metano a bajas temperaturas de reacción.

DRIFTS es una técnica eficaz para obtener espectros cuando un haz de radiación choca con la superficie de un polvo finamente dividido. En este tipo de muestras tiene lugar una reflexión especular en cada superficie plana. Sin embargo, como hay muchas superficies de éstas y se encuentran aleatoriamente orientadas, la radiación se refleja en todas las direcciones.

Los espectros IR de los materiales del soporte Mo/La₂O₃-ZrO₂ antes y después de reacción se realizaron con el equipo Nicolet Avatar diffuse reflectance, modelo Nexus 470 FT-IR, haciendo uso de la técnica más popular de manipulación de muestras sólidas que es la formación de pastillas de bromuro de potasio (KBr). Las sales de haluros tienen la propiedad de fluir en frío por lo cual cuando se presiona suficientemente este material finamente pulverizado presenta propiedades transparentes o translúcidas como el vidrio. Al usar esta técnica, se mezclan a fondo un miligramo de la muestra, finamente pulverizada, con aproximadamente 100 mg de polvo de KBr desecado. La mezcla se puede realizar con un mortero y su pistilo, o mejor, en un pequeño molino de bolas. Posteriormente, se presiona la mezcla en un troquel especial a 1000 kg/cm² hasta obtener un disco transparente. A continuación, el disco se coloca en la trayectoria del haz del instrumento para su examen espectroscópico.

3.1.5 Evaluación catalítica

Las condiciones de reacción fueron establecidas tomando como referencia resultados de estudios termodinámicos de la reformación de metano con sulfuro de hidrógeno de investigaciones previas^[14,49], siendo las mismas para todos los catalizadores, ver tabla 3.2.

Tabla 3.2 Condiciones de operación de la reacción

Tipo de catalizador: Catalizador mallado (0.1 cm de diámetro)		
Masa: 1.5 g		
Parámetro	Sulfhidración	Operación
Presión:	585 mmHg	585 mmHg
Carga gaseosa:	N ₂ :H ₂ S, 6.8376:0.5946 L/h	CH ₄ :H ₂ S, 0.189:2.268 L/h
Temperatura:	450°C	600 – 850°C

La evaluación catalítica de los materiales se llevó a cabo en la microplanta CGA-VI ubicada en el “laboratorio de evaluación en microplanta y escalamiento de catalizadores” del Instituto Mexicano del Petróleo en México D. F. El sistema está constituido principalmente por tres secciones, ver figura 3.1:

1ª Sección de alimentación, consta de un control de suministro de gases con controladores másicos.

2ª Sección de sistema de reacción, consta de un reactor tubular vertical de cuarzo de lecho fijo, equipado con un horno Thermolyne 11000 con controlador de temperatura interna.

3ª Sección de identificación de productos de reacción, cuenta con un cromatógrafo de gases marca Varian Star modelo 3400 CX equipado con una columna capilar HP plot –Q con fase de polímero divinil-benceno con una longitud de 30 m y 530 μm de diámetro interno.

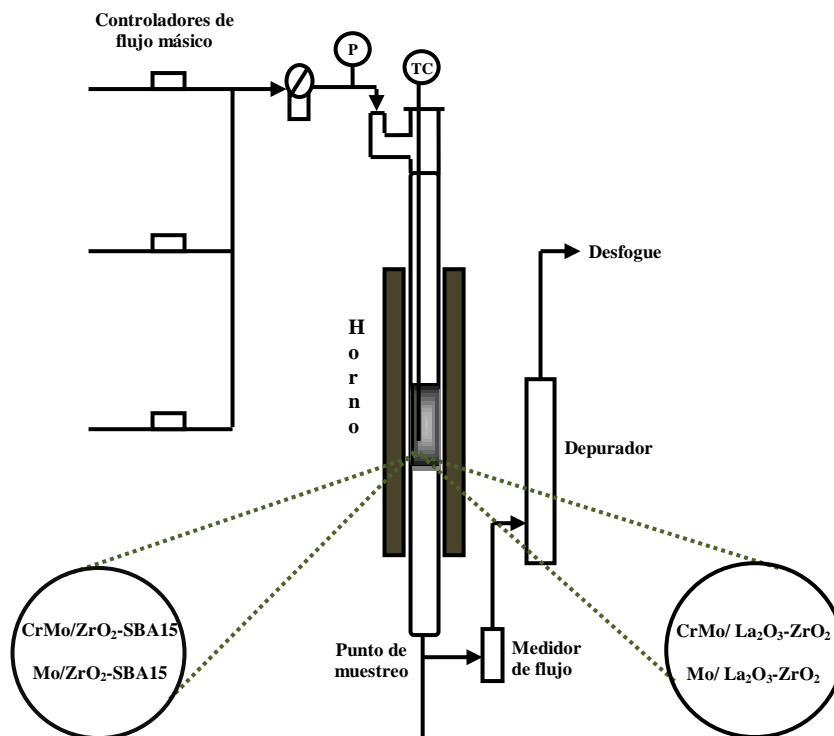


Figura 3.1 Diagrama esquemático del sistema de reacción

Etapa de Secado

Se secó el catalizador a 120 °C durante 2 horas en atmósfera de nitrógeno (N₂) utilizando un flujo de 6.838 L/h. Finalizado el periodo, se incrementó la temperatura hasta 230°C, manteniéndose así por tres horas.

Etapa de sulfuración

Continuando con el mismo flujo de gas N₂ se adicionó gas H₂S (.5946 L/h) incrementando la temperatura a 450 °C a razón de 180 °C/h manteniéndolo bajo esas condiciones durante 4 horas con el fin de asegurar la formación de los materiales sulfurados de disulfuro de molibdeno (MoS₂) y sulfuro de cromo III (Cr₃S₂). Se procedió a cambiar el flujo de gas N₂ por el flujo de gas Helio (He) a razón de 6.84 L/h iniciando el incremento de 450 °C a 600 °C a razón de 180 °C/h.

Etapa de reacción

Con la relación CH₄:H₂S de 1:12 se procedió al cambio del flujo de gas He y se alimentó el gas CH₄ por la parte lateral superior fijando un flujo de 0.189 L/h, y para el gas H₂S por la parte superior con un flujo de 2.268 L/h. La reacción inició a una temperatura de 600 °C durante 4 horas; se incrementó la temperatura de 600 °C a 700 °C, de 700 °C a 800 °C y de 800 °C a 850 °C a razón de 180 °C/h, manteniendo la reacción por 4 horas al alcanzar cada una de las temperaturas deseadas, analizando en cromatógrafo el producto de gas a tiempo cero y cada 45 minutos de reacción.

Antes de liberar el producto de gases a la atmósfera, los gases se envían a través de un depurador de 2 litros conteniendo una solución de 6M de hidróxido de sodio (NaOH) y 6M de peróxido de hidrógeno (H₂O₂); esto para remover de ellos, de manera efectiva, el H₂S y otros gases de azufre.

3.1.6 Información experimental para el estudio cinético

A partir del análisis de resultados obtenidos en la evaluación catalítica, se realizaron pruebas experimentales adicionales variando flujos molares de entrada al catalizador que mostró mejor desempeño catalítico. Se estableció un nuevo intervalo de temperaturas, un poco más alto (750 - 1050 °C) para poder ignorar la pirolisis del metano y la consiguiente desactivación del catalizador

por la formación de carbono sólido^[49], se incrementó la masa del catalizador a 3 g y se mantuvieron constantes el resto de los parámetros de operación. Los valores de flujos volumétricos de alimentación utilizados se muestran en la tabla 3.3, se tomó el flujo volumétrico de gas mínimo que el medidor de flujo de la microplanta pudo controlar (0.189 L/h de CH₄) y aplicando la ecuación de gases ideales se obtuvo el flujo molar correspondiente al valor del mayor tiempo de residencia estudiado (altas conversiones, $\tau = 1.46 \text{ kg}_{cat} \cdot \text{h/mol}$). Este valor se dividió entre el total de corridas experimentales a realizar, el decremento obtenido se aplicó para obtener el valor del tiempo de residencia correspondiente a cada corrida y posteriormente se obtuvieron los flujos molares de CH₄ para cada τ determinada, manteniendo constante la masa del catalizador. Por medio de la ecuación de los gases ideales se obtuvo el perfil de flujos volumétricos a emplear.

Tabla 3.3 Variación de flujos volumétricos de la alimentación

Corrida experimental	Flujos volumétricos de entrada	
	CH ₄ (L/h)	H ₂ S (L/h)
1	0.189	2.27
2	0.236	2.83
3	0.315	3.78
4	0.473	5.67
5	0.945	11.34

El objetivo de estas corridas experimentales es la obtención de datos experimentales que permitan calcular los parámetros cinéticos del sistema reactivo.

3.2 Análisis termodinámico

Se tomaron en cuenta dos reacciones independientes para el estudio del equilibrio químico:

- (1) La reacción CH₄-H₂S;
- (2) La descomposición del H₂S;



Se generaron datos de conversiones y rendimientos al equilibrio del sistema de reacción. No se involucró la reacción de pirolisis del metano propuesta por Huang C. y T-Raissi A.^[49] con el fin de realizar un análisis comparativo con el desempeño catalítico y determinar la significancia de la formación de carbono bajo la influencia de la temperatura y relación molar de alimentación $\text{CH}_4:\text{H}_2\text{S}$.

Las reacciones de dimerización del metano a etano (C_2H_6) y etileno (C_2H_4) se descartaron con base en los resultados de estudios termodinámicos realizados por Megalofonos S.K., Papayannakos N.G.^[14] y Sandoval F.J., Jaimes L.L., y col.^[8] de la reacción de reformación de metano con sulfuro de hidrógeno donde muestran la obtención de rendimientos porcentuales molares del orden de 1×10^{-4} para el C_2H_6 y C_2H_4 con la relación molar $\text{CH}_4:\text{H}_2\text{S}$ de 1:12, relación utilizada en este trabajo de investigación para la obtención de datos experimentales (ver apartado 3.1).

El análisis termodinámico fue llevado a cabo haciendo uso de un *reactor Gibbs* en el simulador de procesos químicos Aspen Plus® 11.1 introduciendo comandos Fortran para el cálculo de conversiones y rendimientos definidos de la siguiente manera:

Las conversiones de CH_4 y H_2S se definen por:

$$\text{CH}_4(\%) = \frac{[\text{CH}_4]_0 - [\text{CH}_4]}{[\text{CH}_4]_0} \times 100$$

$$\text{H}_2\text{S}(\%) = \frac{[\text{H}_2\text{S}]_0 - [\text{H}_2\text{S}]}{[\text{H}_2\text{S}]_0} \times 100$$

Donde $[\text{CH}_4]_0$ y $[\text{H}_2\text{S}]_0$ denotan las concentraciones iniciales (entrada) de CH_4 y H_2S , respectivamente. $[\text{CH}_4]$ y $[\text{H}_2\text{S}]$ son concentraciones de equilibrio a la salida del reactor.

Los rendimientos de los productos fueron definidos con base en los moles de productos generados divididos por el número total de moles de reactivos de entrada;

$$H_2(\%) = \frac{[H_2]}{2[CH_4]_0 + [H_2S]_0} \times 100$$

$$CS_2(\%) = \frac{[CS_2]}{[CH_4]_0} \times 100$$

$$S_2(\%) = \frac{2[S_2]}{[H_2S]_0} \times 100$$

Donde $[X]_0$ y $[X]$ denotan las concentraciones molares iniciales y de equilibrio para la especie X, respectivamente.

Las constantes de equilibrio fueron calculadas en un intervalo de temperaturas de 600 a 1050 °C, con el fin de obtener aquella reacción termodinámicamente favorecida.

Dado que la temperatura de estado estándar es la de la mezcla de equilibrio, los cambios de propiedades estándar de la reacción, tales como ΔG° y ΔH° , varían con la temperatura del equilibrio. La dependencia de ΔG° sobre T está dada por la ecuación ^[59]:

$$\frac{\partial(\Delta G^\circ / RT)}{\partial T} = \frac{-\Delta H^\circ}{RT^2}$$

Sabiendo que,

$$\frac{\Delta G^\circ}{RT} = -\ln K$$

Por consiguiente,

$$\frac{\partial \ln K}{\partial T} = \frac{\Delta H^\circ}{RT^2}$$

La ecuación anterior da el efecto de la temperatura sobre la constante de equilibrio y, de aquí, sobre la conversión del equilibrio. Si ΔH° es negativo, es decir, si la reacción es exotérmica, la constante de equilibrio (K) decrece al incrementarse la temperatura (T). Inversamente, K incrementa con T para una reacción endotérmica.

Un punto de partida conveniente para el desarrollo riguroso del efecto de la temperatura sobre la constante de equilibrio es la relación general:

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ \quad (3.1)$$

Esta ecuación proviene de la definición de la energía de Gibbs aplicada al cambio de una propiedad estándar de reacción de cada especie de una reacción química, tabla 3.4.

Tabla 3.4 Factores que afectan al signo de ΔG° en la relación $\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ$

ΔH°	ΔS°	ΔG°
+	+	La reacción se desarrolla espontáneamente a altas temperaturas. A bajas temperaturas, la reacción es espontánea en dirección inversa.
+	-	ΔG° es siempre positiva. La reacción es espontánea en dirección inversa a cualquier temperatura.
-	+	ΔG° es siempre negativa. La reacción se desarrolla espontáneamente a cualquier temperatura.
-	-	La reacción se desarrolla espontáneamente a bajas temperaturas. A altas temperaturas, la reacción es espontánea en dirección inversa.

El calor estándar de reacción está relacionado con la temperatura mediante la ecuación:

$$\Delta H^\circ = \Delta H_0^\circ + R \int_{T_0}^T \frac{\Delta C_p^\circ}{R} \partial T \quad (3.2)$$

donde ΔH° y ΔH_0° son los calores de reacción a la temperatura T y a una temperatura de referencia T_0 , respectivamente.

La dependencia del cambio de entropía estándar de reacción con respecto a la temperatura se desarrolla similarmente:

$$\Delta S^\circ = \Delta S_0^\circ + R \int_{T_0}^T \frac{\Delta C_p^\circ}{R} \frac{\partial T}{T} \quad (3.3)$$

donde ΔS° y ΔS_0° son los cambios de entropía estándar de reacción a la temperatura T y a la temperatura de referencia T_0 , respectivamente.

Además,

$$\Delta S_0^\circ = \frac{\Delta H_0^\circ - \Delta G_0^\circ}{T_0} \quad (3.4)$$

Por lo tanto, sustituyendo las ecuaciones (3.2), (3.3) y (3.4) en la ecuación (3.1), se obtiene:

$$\Delta G^\circ = \Delta H_0^\circ + R \int_{T_0}^T \frac{\Delta C_p^\circ}{R} \partial T - T \frac{\Delta H_0^\circ - \Delta G_0^\circ}{T_0} - RT \int_{T_0}^T \frac{\Delta C_p^\circ}{R} \frac{\partial T}{T}$$

La división por RT produce:

$$\frac{\Delta G^\circ}{RT} = \frac{\Delta H_0^\circ}{RT} + \frac{\Delta G_0^\circ - \Delta H_0^\circ}{RT_0} + \frac{1}{T} \int_{T_0}^T \frac{\Delta C_p^\circ}{R} \partial T - \int_{T_0}^T \frac{\Delta C_p^\circ}{R} \frac{\partial T}{T}$$

Recordando que:

$$\frac{\Delta G^\circ}{RT} = -\ln K,$$

La tabla 3.5 muestra la relación entre K y ΔG° y lo que el signo de ΔG° indica.

Tabla 3.5 Relación entre ΔG° y K según lo predicho por la ecuación $\Delta G^\circ = -RT \ln K$

K	$\ln K$	ΔG°	Comentarios
> 1	Positivo	Negativo	Los productos son favorecidos sobre los reactivos en el equilibrio.
$= 1$	0	0	Productos y reactivos son favorecidos por igual en el equilibrio
< 1	Negativo	Positivo	Los reactivos son favorecidos sobre los productos en el equilibrio.

En este trabajo, la dependencia de la capacidad calorífica con respecto a la temperatura de cada especie está dada por la ecuación: $C_p = a + bT + cT^2 + dT^3$, por lo tanto:

$$\int_{T_0}^T \frac{\Delta C_p^\circ}{R} \partial T = \frac{1}{R} \left[a(T - T_0) + \frac{b}{2}(T^2 - T_0^2) + \frac{c}{3}(T^3 - T_0^3) + \frac{d}{4}(T^4 - T_0^4) \right]$$

$$\int_{T_0}^T \frac{\Delta C_p^\circ}{R} \frac{\partial T}{T} = \frac{1}{R} \left[a \ln(T/T_0) + b(T - T_0) + \frac{c}{2}(T^2 - T_0^2) + \frac{d}{3}(T^3 - T_0^3) \right]$$

Los datos termodinámicos de las sustancias químicas involucradas en las reacciones fueron tomados de Reid, Prausnitz y Poling^[60]; y Lide y colaboradores^[61].

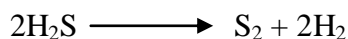
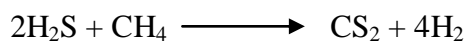
3.3 Análisis cinético

Se tomó como base el algoritmo establecido por Fogler H. S.^[54], para la determinación del mecanismo de reacción y el paso limitante de la velocidad de la reformación catalítica del metano con sulfuro de hidrógeno en estudio:

1. Elegir un mecanismo.
2. Suponer un paso limitante de la velocidad. Elegir primero la reacción superficial, ya que más del 75% de las reacciones heterogéneas no limitadas por la difusión son limitadas por la reacción superficial.
3. Encontrar la expresión para concentración de la especie adsorbida $C_{i(s)}$. Usar los otros pasos que no son limitantes para despejar $C_{i(s)}$.
4. Escribir el balance de sitios.
5. Derivar la ley de velocidad.
6. Comparar con los datos experimentales. Comparar la ley de velocidad derivada en el paso 5 con los datos experimentales. Si hay concordancia, existe una buena posibilidad de haber encontrado el mecanismo correcto y el paso limitante de la velocidad. Si la ley de velocidad derivada (es decir, el modelo) no concuerda con los datos:
 - a) Suponer un paso limitante de la velocidad distinto y repetir los pasos 2 a 6.

- b) Si después de suponer que cada uno de los pasos es limitante de la velocidad ninguna de las leyes de velocidad derivada concuerda con los datos experimentales, elegir un mecanismo diferente y después proceder a los pasos 2 a 6.
- c) Si dos o más modelos concuerdan, deben aplicarse pruebas estadísticas (por ejemplo, comparación de residuales) para hacer una discriminación entre ellos.

Las reacciones catalíticas involucradas en este trabajo de investigación, para el estudio cinético de la reformación del metano con sulfuro de hidrógeno son las siguientes, con una relación molar de los reactantes CH₄:H₂S de 1:12,



3.3.1 Síntesis de la ley de velocidad, el mecanismo y el paso limitante de la velocidad

1. Elección del mecanismo

Las reacciones de la tabla 3.6 representan el mecanismo propuesto para este estudio.

Al escribir leyes de velocidad para estos pasos, se trata cada paso como una reacción elemental; la única diferencia es que la concentración de las especies en fase gaseosa se reemplaza por sus respectivas presiones parciales.

Tabla 3.6 Pasos para un mecanismo con cinética de Langmuir-Hinshelwood

$\text{CH}_4 + (\text{s}) \rightleftharpoons \text{CH}_2(\text{s}) + \text{H}_2$ $4\text{H}_2\text{S} + 4(\text{s}) \rightleftharpoons 4\text{S}(\text{s}) + 4\text{H}_2$	Adsorción
$\text{CH}_2(\text{s}) + 2\text{S}(\text{s}) \rightleftharpoons \text{CS}_2(\text{s}) + \text{H}_2 + 2(\text{s})$ $\text{S}(\text{s}) + \text{S}(\text{s}) \rightleftharpoons \text{S}_2(\text{s}) + (\text{s})$	Reacción superficial
$\text{CS}_2(\text{s}) \rightleftharpoons \text{CS}_2 + (\text{s})$ $\text{S}_2(\text{s}) \rightleftharpoons \text{S}_2 + (\text{s})$	Desorción

Las expresiones de velocidad para la adsorción del metano y del sulfuro de hidrógeno son;

$$r_{AD1} = k_{A1} \left(P_{CH_4} \cdot C_V - \frac{C_{CH_2(s)}}{K_{CH_4}} \cdot P_{H_2} \right) \quad (3.5)$$

$$r_{AD2} = k_{A2} \left(P_{H_2S}^4 \cdot C_V^4 - \frac{C_{S(s)}^4}{K_{H_2S}} \cdot P_{H_2}^4 \right) \quad (3.6)$$

Las leyes de velocidad para el paso de reacciones superficiales que producen adsorción de disulfuro de carbono y azufre e hidrógeno en fase gaseosa son;

$$r_{s1} = k_{rs1} \left[C_{CH_2(s)} \cdot C_{S(s)}^2 - \frac{C_{CS_2(s)} \cdot P_{H_2} \cdot C_V^2}{K_{rs1}} \right] \quad (3.7)$$

$$r_{s2} = k_{rs2} \left[C_{S(s)} \cdot C_{S(s)} - \frac{C_{S_2(s)} \cdot C_V}{K_{rs2}} \right] \quad (3.8)$$

Las tasas de desorción del disulfuro de carbono y azufre son:

$$r_{D1} = k_{D1} \left(C_{CS_2(s)} - \frac{P_{CS_2} \cdot C_V}{K_{DCS_2}} \right) \quad (3.9)$$

$$r_{D2} = k_{D2} \left(C_{S_2(s)} - \frac{P_{S_2} \cdot C_V}{K_{DS_2}} \right) \quad (3.10)$$

Para el mecanismo postulado en la secuencia dada por la tabla 3.6, se desea determinar el paso limitante de la velocidad. Primero se supone que uno de los pasos limita la velocidad (controla la velocidad) y después se formulan las leyes de velocidad de reacción en términos de las presiones parciales de las especies presentes.

3.3.1.1 Suponiendo como paso limitante de la velocidad las reacciones superficiales

2. Elección del paso limitante de la velocidad

Se estableció como paso limitante inicial las reacciones superficiales con base en los resultados del estudio cinético de la reacción catalítica del metano y sulfuro de hidrógeno sobre un

catalizador de platino soportado en alúmina realizado por Papayannakos, N.G. y Megalofonos S.K.^[50].

$$r_{s1} = k_{rs1} \left[C_{CH_2(s)} \cdot C_{S(s)}^2 - \frac{C_{CS_2(s)} \cdot P_{H_2} \cdot C_V^2}{K_{rs1}} \right]$$

$$r_{s2} = k_{rs2} \left[C_{S(s)} \cdot C_{S(s)} - \frac{C_{S_2(s)} \cdot C_V}{K_{rs2}} \right]$$

Suponiendo que este paso (o cualquier otro) limita la velocidad, vamos a considerar que las constantes de velocidad de reacción de este paso (en este caso k_{rs1} y k_{rs2}) son pequeñas con respecto a las velocidades específicas de los otros pasos (en este caso, k_{A1} , k_{A2} , k_{D1} y k_{D2}).

3. Determinación de las expresiones para las concentraciones de las especies adsorbidas $C_{i(s)}$

La velocidad correspondiente a la primera reacción superficial es:

$$r_{s1} = k_{rs1} \left[C_{CH_2(s)} \cdot C_{S(s)}^2 - \frac{C_{CS_2(s)} \cdot P_{H_2} \cdot C_V^2}{K_{rs1}} \right]$$

Como no es posible medir C_V o $C_{CH_2(s)}$, $C_{S(s)}$, $C_{CS_2(s)}$, se deben reemplazar estas variables en la ley de la velocidad por cantidades medibles para que la ecuación tenga significado.

Para la operación en estado estacionario tenemos

$$r_{AD1} = r_{AD2} = r_{s1} = r_{s2} = r_{D1} = r_{D2}$$

Para reacciones limitadas por las reacciones superficiales, k_{rs1} y k_{rs2} son pequeños y k_{A1} , k_{A2} , k_{D1} y k_{D2} son grandes. En consecuencia, los cocientes $\frac{r_{AD1}}{k_{A1}}$, $\frac{r_{AD2}}{k_{A2}}$, $\frac{r_{D1}}{k_{D1}}$, $\frac{r_{D2}}{k_{D2}}$ son muy pequeños (aproximadamente cero), mientras que las proporciones $\frac{r_{s1}}{k_{rs1}}$ y $\frac{r_{s2}}{k_{rs2}}$ son relativamente grandes.

Por lo tanto, ya que:

$$\frac{r_{AD1}}{k_{A1}} \cong 0 \quad y \quad \frac{r_{AD2}}{k_{A2}} \cong 0$$

De la ecuación (3.5)

$$P_{CH_4} \cdot C_V = \frac{C_{CH_2(s)}}{K_{CH_4}} \cdot P_{H_2}$$

$$C_{CH_2(s)} = \frac{K_{CH_4} \cdot P_{CH_4} \cdot C_V}{P_{H_2}} \quad (3.11)$$

De la ecuación (3.6)

$$P_{H_2S} \cdot C_V = \frac{C_{S(s)}}{K_{H_2S}} \cdot P_{H_2}$$

$$C_{S(s)} = \frac{K_{H_2S} \cdot P_{H_2S} \cdot C_V}{P_{H_2}} \quad (3.12)$$

Ya que

$$\frac{r_{D1}}{k_{D1}} \cong 0 \quad y \quad \frac{r_{D2}}{k_{D2}} \cong 0$$

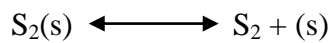
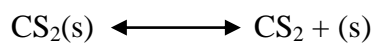
De la ecuación (3.9)

$$C_{CS_2(s)} = \frac{P_{CS_2} \cdot C_V}{K_{DCS_2}}$$

De la ecuación (3.10)

$$C_{S_2(s)} = \frac{P_{S_2} \cdot C_V}{K_{DS_2}}$$

Considerando las reacciones de desorción del disulfuro de carbono y azufre,



de derecha a izquierda se puede observar que la desorción es el inverso de la adsorción del disulfuro de carbono y azufre respectivamente. En consecuencia, se demuestra con facilidad que la constante de equilibrio de adsorción es el recíproco de la constante de desorción:

$$\frac{1}{K_{DCS_2}} = K_{CS_2}$$

$$\frac{1}{K_{DS_2}} = K_{S_2}$$

Por lo tanto:

$$C_{CS_2(s)} = K_{CS_2} P_{CS_2} C_V \quad (3.13)$$

$$C_{S_2(s)} = K_{S_2} P_{S_2} C_V \quad (3.14)$$

4. Desarrollo del balance de sitios.

Es posible eliminar la concentración de sitios vacíos, C_V , empleando el balance de sitios para obtener la concentración total de sitios, la que se asume, es constante:

Sitios totales = Sitios vacíos + Sitios ocupados

$$C_T = C_V + C_{CH_2(s)} + C_{S(s)} + C_{CS_2(s)} + C_{S_2(s)}$$

$$C_T = C_V + \frac{K_{CH_4} \cdot P_{CH_4} \cdot C_V}{P_{H_2}} + \frac{K_{H_2S} \cdot P_{H_2S} \cdot C_V}{P_{H_2}} + K_{CS_2} \cdot P_{CS_2} \cdot C_V + K_{S_2} \cdot P_{S_2} \cdot C_V$$

$$C_T = C_V \left(1 + \frac{K_{CH_4} \cdot P_{CH_4}}{P_{H_2}} + \frac{K_{H_2S} \cdot P_{H_2S}}{P_{H_2}} + K_{CS_2} \cdot P_{CS_2} + K_{S_2} \cdot P_{S_2} \right)$$

Despejando C_V , tenemos

$$C_V = \frac{C_T}{\left(1 + \frac{K_{CH_4} \cdot P_{CH_4}}{P_{H_2}} + \frac{K_{H_2S} \cdot P_{H_2S}}{P_{H_2}} + K_{CS_2} \cdot P_{CS_2} + K_{S_2} \cdot P_{S_2} \right)} \quad (3.15)$$

Sustituyendo la ecuación (3.15) en $C_{CH_2(s)}$, $C_{S(s)}$, $C_{CS_2(s)}$ y $C_{S_2(s)}$ (ecuaciones (3.11), (3.12), (3.13) y (3.14))

$$C_{CH_2(s)} = \frac{K_{CH_4} \cdot P_{CH_4} \cdot C_T}{P_{H_2}} \cdot \frac{1}{\left[1 + \frac{K_{CH_4} \cdot P_{CH_4}}{P_{H_2}} + \frac{K_{H_2S} \cdot P_{H_2S}}{P_{H_2}} + K_{CS_2} \cdot P_{CS_2} + K_{S_2} \cdot P_{S_2} \right]}$$

$$C_{S(s)} = \frac{K_{H_2S} \cdot P_{H_2S} \cdot C_T}{P_{H_2}} \cdot \frac{1}{\left[1 + \frac{K_{CH_4} \cdot P_{CH_4}}{P_{H_2}} + \frac{K_{H_2S} \cdot P_{H_2S}}{P_{H_2}} + K_{CS_2} \cdot P_{CS_2} + K_{S_2} \cdot P_{S_2} \right]}$$

$$C_{CS_2(s)} = K_{CS_2} \cdot P_{CS_2} \cdot C_T \cdot \frac{1}{\left[1 + \frac{K_{CH_4} \cdot P_{CH_4}}{P_{H_2}} + \frac{K_{H_2S} \cdot P_{H_2S}}{P_{H_2}} + K_{CS_2} \cdot P_{CS_2} + K_{S_2} \cdot P_{S_2} \right]}$$

$$C_{S_2(s)} = K_{S_2} \cdot P_{S_2} \cdot C_T \cdot \frac{1}{\left[1 + \frac{K_{CH_4} \cdot P_{CH_4}}{P_{H_2}} + \frac{K_{H_2S} \cdot P_{H_2S}}{P_{H_2}} + K_{CS_2} \cdot P_{CS_2} + K_{S_2} \cdot P_{S_2} \right]}$$

5. Derivar la ley de velocidad.

Combinando las ecuaciones anteriores, se obtiene que la ley de velocidad correspondiente a la primera de reacción superficial es:

$$r_{S1} = k_{rs1} \left[\left(\frac{K_{CH_4} \cdot P_{CH_4} \cdot C_T}{P_{H_2}} \right) \left(\frac{K_{H_2S}^2 \cdot P_{H_2S}^2 \cdot C_T^2}{P_{H_2}^2} \right) \cdot \frac{1}{\left[1 + \frac{K_{CH_4} \cdot P_{CH_4}}{P_{H_2}} + \frac{K_{H_2S} \cdot P_{H_2S}}{P_{H_2}} + K_{CS_2} \cdot P_{CS_2} + K_{S_2} \cdot P_{S_2} \right]^3} - \frac{(K_{CS_2} \cdot P_{CS_2} \cdot C_T) \cdot P_{H_2} \cdot C_T^2}{K_{rs1}} \cdot \frac{1}{\left[1 + \frac{K_{CH_4} \cdot P_{CH_4}}{P_{H_2}} + \frac{K_{H_2S} \cdot P_{H_2S}}{P_{H_2}} + K_{CS_2} \cdot P_{CS_2} + K_{S_2} \cdot P_{S_2} \right]^3} \right]$$

o, reorganizando,

$$r_{S1} = \frac{k_{rs1} \cdot C_T^3}{\left[1 + \frac{K_{CH_4} \cdot P_{CH_4}}{P_{H_2}} + \frac{K_{H_2S} \cdot P_{H_2S}}{P_{H_2}} + K_{CS_2} \cdot P_{CS_2} + K_{S_2} \cdot P_{S_2}\right]^3} \left[\left(\frac{K_{CH_4} \cdot P_{CH_4}}{P_{H_2}} \right) \frac{K_{H_2S}^2 \cdot P_{H_2S}^2}{P_{H_2}^2} - \frac{K_{CS_2} \cdot P_{CS_2} \cdot P_{H_2}}{K_{rs1}} \right]$$

Al igualar $r_{s1} = 0$, puede expresarse la constante de equilibrio como sigue:

$$K_{e1} = \frac{K_{H_2S}^2 \cdot K_{CH_4} \cdot K_{rs1}}{K_{CS_2}} = \frac{P_{CS_2} P_{H_2}^4}{P_{CH_4} P_{H_2S}^2}$$

y la ecuación anterior queda,

$$r_{S1} = \frac{k_{rs1} \cdot C_T^3 \cdot K_{H_2S}^2 \cdot K_{CH_4}}{\left[1 + \frac{K_{CH_4} \cdot P_{CH_4}}{P_{H_2}} + \frac{K_{H_2S} \cdot P_{H_2S}}{P_{H_2}} + K_{CS_2} \cdot P_{CS_2} + K_{S_2} \cdot P_{S_2}\right]^3} \left[\frac{P_{CH_4} P_{H_2S}^2}{P_{H_2}^3} - \frac{P_{CS_2} \cdot P_{H_2}}{K_{e1}} \right]$$

Sustituyendo:

$$k_{rs1} \cdot C_T^3 \cdot K_{H_2S}^2 \cdot K_{CH_4} = k_1 \text{ (constante de velocidad de reacción)}$$

$$y \quad \left[1 + \frac{K_{CH_4} \cdot P_{CH_4}}{P_{H_2}} + \frac{K_{H_2S} \cdot P_{H_2S}}{P_{H_2}} + K_{CS_2} \cdot P_{CS_2} + K_{S_2} \cdot P_{S_2}\right] = Q_r$$

$$r_{S1} = k_1 \left[\frac{P_{CH_4} P_{H_2S}^2}{P_{H_2}^3} - \frac{P_{CS_2} \cdot P_{H_2}}{K_{e1}} \right] \frac{1}{Q_r^3}$$

Finalmente,

$$r_{S1} = \frac{k_1}{P_{H_2}^3} \left[P_{CH_4} P_{H_2S}^2 - \frac{P_{CS_2} \cdot P_{H_2}^4}{K_{e1}} \right] \frac{1}{Q_r^3} \quad (3.16)$$

De la misma manera, se desarrolla la velocidad correspondiente a la segunda reacción superficial:

$$r_{s2} = k_{rs2} \left[C_{S(s)} \cdot C_{S(s)} - \frac{C_{S_2(s)} \cdot C_V}{K_{rs2}} \right]$$

Sustituyendo C_V , $C_{S(s)}$ y $C_{S_2(s)}$ en la ley de la velocidad por cantidades medibles para que la ecuación tenga significado:

$$r_{s2} = k_{rs2} \left[\frac{K_{H_2S}^2 \cdot P_{H_2S}^2 \cdot C_T^2}{P_{H_2}^2} - \frac{K_{S_2} \cdot P_{S_2} \cdot C_T^2}{K_{rs2}} \right] \frac{1}{\left[1 + \frac{K_{CH_4} \cdot P_{CH_4}}{P_{H_2}} + \frac{K_{H_2S} \cdot P_{H_2S}}{P_{H_2}} + K_{CS_2} \cdot P_{CS_2} + K_{S_2} \cdot P_{S_2} \right]^2}$$

Al igualar $r_{s2} = 0$;

$$K_{e_2} = \frac{K_{H_2S}^2 \cdot K_{rs2}}{K_{S_2}} = \frac{P_{S_2} P_{H_2}^2}{P_{H_2S}^2}$$

$$r_{s2} = k_{rs2} \cdot K_{H_2S}^2 \cdot C_T^2 \left[\frac{P_{H_2S}^2}{P_{H_2}^2} - \frac{P_{S_2}}{K_{e_2}} \right] \frac{1}{\left[1 + \frac{K_{CH_4} \cdot P_{CH_4}}{P_{H_2}} + \frac{K_{H_2S} \cdot P_{H_2S}}{P_{H_2}} + K_{CS_2} \cdot P_{CS_2} + K_{S_2} \cdot P_{S_2} \right]^2}$$

Sustituyendo:

$$k_{rs2} \cdot K_{H_2S}^2 \cdot C_T^2 = k_2$$

$$\left[1 + \frac{K_{CH_4} \cdot P_{CH_4}}{P_{H_2}} + \frac{K_{H_2S} \cdot P_{H_2S}}{P_{H_2}} + K_{CS_2} \cdot P_{CS_2} + K_{S_2} \cdot P_{S_2} \right] = Q_r$$

$$r_{s2} = k_2 \left[\frac{P_{H_2S}^2}{P_{H_2}^2} - \frac{P_{S_2}}{K_{e_2}} \right] \frac{1}{Q_r^2}$$

Finalmente,

$$r_{s2} = \frac{k_2}{P_{H_2}^2} \left[P_{H_2S}^2 - \frac{P_{S_2} \cdot P_{H_2}^2}{K_{e_2}} \right] \frac{1}{Q_r^2} \quad (3.17)$$

Si la ley de velocidad derivada no concuerda con los datos experimentales, hay que suponer un paso limitante de la velocidad distinto y repetir los pasos 2 a 5. Se deriva a continuación las leyes de velocidad estableciendo como paso limitante la adsorción del metano y sulfuro de hidrógeno, como una segunda alternativa para la descripción de la cinética de la reformación catalítica.

3.3.1.2 Suponiendo como paso limitante de la velocidad la adsorción del metano y sulfuro de hidrógeno sobre la superficie

2. Elección del paso limitante de la velocidad

Huang C. y T-Raissi A.^[49] determinaron, desarrollando un análisis termodinámico, que la reacción de descomposición del H₂S es el paso limitante en el proceso de reformación del metano con sulfuro de hidrógeno a medida que avanza por la reacción secuencial que implica la pirólisis del H₂S para la formación de gas de azufre diatómico (S₂), seguido por la reacción del S₂ con CH₄ para producir disulfuro de carbono y H₂ (S₂ + CH₄ \longleftrightarrow CS₂ + 2H₂).

$$r_{AD1} = k_{A1} \left(P_{CH_4} \cdot C_V - \frac{C_{CH_2(S)}}{K_{CH_4}} \cdot P_{H_2} \right)$$

$$r_{AD2} = k_{A2} \left(P_{H_2S}^4 \cdot C_V^4 - \frac{C_{S(S)}^4}{K_{H_2S}} \cdot P_{H_2}^4 \right)$$

3. Determinación de las expresiones para las concentraciones de las especies adsorbidas C_{i(s)}

Para reacciones limitadas por la adsorción, k_{A1} y k_{A2} son pequeños k_{rs1}, k_{rs2}, k_{D1} y k_{D2} son grandes. En consecuencia, los cocientes $\frac{r_{s1}}{k_{rs1}}, \frac{r_{s2}}{k_{rs2}}, \frac{r_{D1}}{k_{D1}}, \frac{r_{D2}}{k_{D2}}$ son muy pequeños (aproximadamente cero), mientras que las proporciones $\frac{r_{AD1}}{k_{A1}}, \frac{r_{AD2}}{k_{A2}}$, son relativamente grandes.

Por lo tanto, ya que:

$$\frac{r_{s1}}{k_{rs1}} \cong 0 \quad y \quad \frac{r_{s2}}{k_{rs2}} \cong 0$$

De la ecuación (3.7)

$$C_{CH_2(s)} \cdot C_{S(s)}^2 = \frac{C_{CS_2(s)} \cdot P_{H_2} \cdot C_V^2}{K_{rs1}}$$

$$C_{CH_2(s)} = \frac{C_{CS_2(s)} \cdot P_{H_2} \cdot C_V^2}{K_{rs1} \cdot C_{S(s)}^2}$$

De la ecuación (3.8)

$$C_{S(s)} \cdot C_{S(s)} = \frac{C_{S_2(s)} \cdot C_V}{K_{rs2}}$$

$$C_{S(s)} = \frac{C_{S_2(s)}^{0.5} \cdot C_V^{0.5}}{K_{rs2}^{0.5}}$$

Ya que

$$\frac{r_{D1}}{k_{D1}} \cong 0 \quad y \quad \frac{r_{D2}}{k_{D2}} \cong 0$$

De la ecuación (3.9)

$$C_{CS_2(s)} = K_{CS_2} \cdot P_{CS_2} \cdot C_V \quad (3.18)$$

De la ecuación (3.10)

$$C_{S_2(s)} = K_{S_2} \cdot P_{S_2} \cdot C_V \quad (3.19)$$

Sustituyendo $C_{S_2(s)}$ obtenida, en $C_{S(s)}$ para obtener cantidades medibles:

$$C_{S(s)} = \frac{K_{S_2}^{0.5} \cdot P_{S_2}^{0.5} \cdot C_V}{K_{rs2}^{0.5}} \quad (3.20)$$

Del mismo modo $C_{S(s)}$ y $C_{CS_2(s)}$ en $C_{CH_2(s)}$;

$$C_{CH_2(s)} = \frac{K_{CS_2} \cdot P_{CS_2} \cdot P_{H_2} \cdot K_{rs2} \cdot C_V}{K_{rs1} \cdot K_{S_2} \cdot P_{S_2}} \quad (3.21)$$

4. Desarrollo del balance de sitios.

Es posible eliminar la concentración de sitios vacíos, C_V , empleando el balance de sitios para obtener la concentración total de sitios, la que se supone, es constante:

Sitios totales = Sitios vacíos + Sitios ocupados

$$C_T = C_V + C_{CH_2(s)} + C_{S(s)} + C_{CS_2(s)} + C_{S_2(s)}$$

$$C_T = C_V + \frac{K_{CS_2} \cdot P_{CS_2} \cdot P_{H_2} \cdot K_{rs2} \cdot C_V}{K_{rs1} \cdot K_{S_2} \cdot P_{S_2}} + \frac{K_{S_2}^{0.5} \cdot P_{S_2}^{0.5} \cdot C_V}{K_{rs2}^{0.5}} + K_{CS_2} \cdot P_{CS_2} \cdot C_V + K_{S_2} \cdot P_{S_2} \cdot C_V$$

Despejando C_V , tenemos

$$C_V = \frac{C_T}{\left(1 + \frac{K_{CS_2} \cdot P_{CS_2} \cdot P_{H_2} \cdot K_{rs2}}{K_{rs1} \cdot K_{S_2} \cdot P_{S_2}} + \frac{K_{S_2}^{0.5} \cdot P_{S_2}^{0.5}}{K_{rs2}^{0.5}} + K_{CS_2} \cdot P_{CS_2} + K_{S_2} \cdot P_{S_2}\right)} \quad (3.22)$$

Sustituyendo la ecuación (3.22) en $C_{CH_2(s)}$, $C_{S(s)}$, $C_{CS_2(s)}$ y $C_{S_2(s)}$, (ecuaciones (3.18), (3.19), (3.20) y (3.21)),

$$C_{CH_2(s)} = \frac{K_{CS_2} \cdot P_{CS_2} \cdot P_{H_2} \cdot K_{rs2} \cdot C_T}{K_{rs1} \cdot K_{S_2} \cdot P_{S_2}} \cdot \frac{1}{\left[1 + \frac{K_{CS_2} \cdot P_{CS_2} \cdot P_{H_2} \cdot K_{rs2}}{K_{rs1} \cdot K_{S_2} \cdot P_{S_2}} + \frac{K_{S_2}^{0.5} \cdot P_{S_2}^{0.5}}{K_{rs2}^{0.5}} + K_{CS_2} \cdot P_{CS_2} + K_{S_2} \cdot P_{S_2}\right]}$$

$$C_{S(s)} = \frac{K_{S_2}^{0.5} \cdot P_{S_2}^{0.5} \cdot C_T}{K_{rs2}^{0.5}} \cdot \frac{1}{\left[1 + \frac{K_{CS_2} \cdot P_{CS_2} \cdot P_{H_2} \cdot K_{rs2}}{K_{rs1} \cdot K_{S_2} \cdot P_{S_2}} + \frac{K_{S_2}^{0.5} \cdot P_{S_2}^{0.5}}{K_{rs2}^{0.5}} + K_{CS_2} \cdot P_{CS_2} + K_{S_2} \cdot P_{S_2}\right]}$$

$$C_{CS_2(s)} = K_{CS_2} \cdot P_{CS_2} \cdot C_T \cdot \frac{1}{\left[1 + \frac{K_{CS_2} \cdot P_{CS_2} \cdot P_{H_2} \cdot K_{rs2}}{K_{rs1} \cdot K_{S_2} \cdot P_{S_2}} + \frac{K_{S_2}^{0.5} \cdot P_{S_2}^{0.5}}{K_{rs2}^{0.5}} + K_{CS_2} \cdot P_{CS_2} + K_{S_2} \cdot P_{S_2} \right]}$$

$$C_{S_2(s)} = K_{S_2} \cdot P_{S_2} \cdot C_T \cdot \frac{1}{\left[1 + \frac{K_{CS_2} \cdot P_{CS_2} \cdot P_{H_2} \cdot K_{rs2}}{K_{rs1} \cdot K_{S_2} \cdot P_{S_2}} + \frac{K_{S_2}^{0.5} \cdot P_{S_2}^{0.5}}{K_{rs2}^{0.5}} + K_{CS_2} \cdot P_{CS_2} + K_{S_2} \cdot P_{S_2} \right]}$$

5. Derivar la ley de velocidad.

Combinando las ecuaciones anteriores, se obtiene que la ley de velocidad correspondiente a la primera de reacción de adsorción es:

$$r_{AD1} = \frac{k_{A1} \cdot C_T}{\left[1 + \frac{K_{CS_2} \cdot P_{CS_2} \cdot P_{H_2} \cdot K_{rs2}}{K_{rs1} \cdot K_{S_2} \cdot P_{S_2}} + \frac{K_{S_2}^{0.5} \cdot P_{S_2}^{0.5}}{K_{rs2}^{0.5}} + K_{CS_2} \cdot P_{CS_2} + K_{S_2} \cdot P_{S_2} \right]} \left[P_{CH_4} - \frac{K_{CS_2} \cdot P_{CS_2} \cdot K_{rs2} \cdot P_{H_2}^2}{K_{CH_4} \cdot K_{rs1} \cdot K_{S_2} \cdot P_{S_2}} \right]$$

Al igualar $r_{AD1} = 0$;

$$K_{e1} = \frac{K_{CH_4} \cdot K_{rs1} \cdot K_{S_2}}{K_{CS_2} \cdot K_{rs2}} = \frac{P_{CS_2} P_{H_2}^2}{P_{CH_4} \cdot P_{S_2}}$$

Describiendo a la reacción: $CH_4 + S_2 \rightleftharpoons CS_2 + 2H_2$, correspondiente a lo establecido por Huang C. y T-Raissi A.^[49]

Así,

$$r_{AD1} = \frac{k_{A1} \cdot C_T}{\left[1 + \frac{K_{CS_2} \cdot P_{CS_2} \cdot P_{H_2} \cdot K_{rs2}}{K_{rs1} \cdot K_{S_2} \cdot P_{S_2}} + \frac{K_{S_2}^{0.5} \cdot P_{S_2}^{0.5}}{K_{rs2}^{0.5}} + K_{CS_2} \cdot P_{CS_2} + K_{S_2} \cdot P_{S_2} \right]} \left[P_{CH_4} - \frac{P_{CS_2} \cdot P_{H_2}^2}{K_{e1}} \right]$$

Sustituyendo:

$$k_{A1} \cdot C_T = k_1$$

$$\left[1 + \frac{K_{CS_2} \cdot P_{CS_2} \cdot P_{H_2} \cdot K_{rs2}}{K_{rs1} \cdot K_{S_2} \cdot P_{S_2}} + \frac{K_{S_2}^{0.5} \cdot P_{S_2}^{0.5}}{K_{rs2}^{0.5}} + K_{CS_2} \cdot P_{CS_2} + K_{S_2} \cdot P_{S_2} \right] = Q_r$$

Finalmente,

$$r_{AD1} = k_1 \left[P_{CH_4} - \frac{P_{CS_2} \cdot P_{H_2}^2}{K_{e1}} \right] \frac{1}{Q_r} \quad (3.23)$$

Desarrollando la velocidad correspondiente a la segunda reacción de adsorción:

$$r_{AD2} = k_{A2} \left(P_{H_2S} \cdot C_V - \frac{C_{S(s)}}{K_{H_2S}} \cdot P_{H_2} \right)$$

Sustituyendo C_V y $C_{S(s)}$ en la ley de la velocidad por cantidades medibles para que la ecuación tenga significado:

$$r_{AD2} = \frac{k_{A2} \cdot C_T}{\left[1 + \frac{K_{CS_2} \cdot P_{CS_2} \cdot P_{H_2} \cdot K_{rs2}}{K_{rs1} \cdot K_{S_2} \cdot P_{S_2}} + \frac{K_{S_2}^{0.5} \cdot P_{S_2}^{0.5}}{K_{rs2}^{0.5}} + K_{CS_2} \cdot P_{CS_2} + K_{S_2} \cdot P_{S_2} \right]} \left[P_{H_2S} - \frac{K_{S_2}^{0.5} \cdot P_{S_2}^{0.5} \cdot P_{H_2}}{K_{H_2S} \cdot K_{rs2}^{0.5}} \right]$$

Al igualar $r_{AD2} = 0$;

$$K_{e2} = \frac{K_{H_2S} \cdot K_{rs2}^{0.5}}{K_{S_2}^{0.5}} = \frac{P_{S_2}^{0.5} \cdot P_{H_2}}{P_{H_2S}}$$

$$r_{AD2} = \frac{k_{A2} \cdot C_T}{\left[1 + \frac{K_{CS_2} \cdot P_{CS_2} \cdot P_{H_2} \cdot K_{rs2}}{K_{rs1} \cdot K_{S_2} \cdot P_{S_2}} + \frac{K_{S_2}^{0.5} \cdot P_{S_2}^{0.5}}{K_{rs2}^{0.5}} + K_{CS_2} \cdot P_{CS_2} + K_{S_2} \cdot P_{S_2} \right]} \left[P_{H_2S} - \frac{P_{S_2}^{0.5} \cdot P_{H_2}}{K_{e2}} \right]$$

Sustituyendo:

$$k_{A2} \cdot C_T = k_2$$

$$\left[1 + \frac{K_{CS_2} \cdot P_{CS_2} \cdot P_{H_2} \cdot K_{rs2}}{K_{rs1} \cdot K_{S_2} \cdot P_{S_2}} + \frac{K_{S_2}^{0.5} \cdot P_{S_2}^{0.5}}{K_{rs2}^{0.5}} + K_{CS_2} \cdot P_{CS_2} + K_{S_2} \cdot P_{S_2} \right] = Q_r$$

Finalmente,

$$r_{AD2} = k_2 \left[P_{H_2S} - \frac{P_{S_2}^{0.5} \cdot P_{H_2}}{K_{e2}} \right] \frac{1}{Q_r} \quad (3.24)$$

3.3.2 Determinación de los parámetros cinéticos y constantes de adsorción

1. Se calcularon la conversión total del metano y conversión del H₂S a S₂ en función de la concentración en moles de entrada y salida de los compuestos.

Los moles se calcularon con la información experimental de composición obtenida a los diferentes valores de temperatura en el intervalo 750 °C a 1050 °C y a los diferentes valores de tiempo de residencia en el intervalo de 0.5 a 1.5 kgcat.h/mol.

2. Para una temperatura, se calcularon los parámetros de ajuste para una función polinomial de conversión vs tiempo de residencia (τ), por medio de Excel

$$x_{CH_4} = a_0 + a_1\tau + a_2\tau^2 + a_3\tau^3$$

y

$$x_{S_2} = b_0 + b_1\tau + b_2\tau^2 + b_3\tau^3$$

3. Con base en las ecuaciones

$$r_{CH_4} = \frac{\partial x_{CH_4}}{\partial \tau} = a_1 + 2a_2\tau + 3a_3\tau^2$$

y

$$r_{S_2} = \frac{\partial x_{S_2}}{\partial \tau} = b_1 + 2b_2\tau + 3b_3\tau^2$$

se obtiene una tabla de valores de velocidad de reacción vs tiempo de residencia para cada temperatura.

4. Puesto que

$$r_{CH_4} = r_{S_1}$$

y

$$r_{S_2} = r_{S_2}$$

Se cuenta ahora con la información necesaria para calcular los valores de las constantes de velocidad cinética k_1 y k_2 así como, los valores de las constantes de equilibrio de adsorción K_{CH_4} , K_{H_2S} , K_{CS_2} y K_{S_2} mediante un procedimiento de cálculo iterativo, suponiendo que dependen sólo de la temperatura. Se utilizó el programa de cómputo Polymath, que permite saber la calidad del ajuste del modelo según los datos experimentales y así comparar modelos.

5. Basados en los resultados obtenidos en el paso 4 para el mejor modelo, se calculan los factores preexponenciales de velocidad de reacción, A_j , donde $j = 1,2$ y los factores preexponenciales de adsorción, A_{adi} , donde $i = CH_4, H_2S, CS_2, S_2$, así como las energías de activación, E_j , y los calores de adsorción, ΔH_i . Para estos cálculos se usan los valores de k_j vs T y K_{adi} vs T , obtenidos en el paso 4 y las expresiones ya conocidas:

$$\ln k_j = \ln A_j - \frac{E_j}{R} \left(\frac{1}{T} \right)$$
$$\ln K_{adi} = \ln A_{adi} - \frac{\Delta H_i}{R} \left(\frac{1}{T} \right)$$

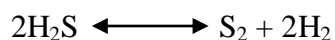
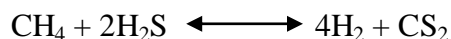
Se grafica $\ln k_j$ o $\ln K_{adi}$ en función de $(1/T)$, según corresponda^[54].

3.4 Simulación del proceso

3.4.1 Diagrama de flujo del proceso

Con base en los resultados experimentales se propuso el diagrama de flujo de un proceso para la producción de hidrógeno gaseoso vía reformación de metano con sulfuro de hidrógeno.

El diagrama de flujo se creó con el apoyo del simulador de procesos Aspen plus y tiene como parte inicial básica un reactor estequiométrico, *Rstoic*, en el cual ocurren las reacciones siguientes:



a 950 °C, 1 atmósfera de presión y con una relación de alimentación $\text{H}_2\text{S}/\text{CH}_4 = 12$. Las conversiones fraccionales son 0.99 y 0.28, respectivamente. Se tomaron de los resultados experimentales y se asignaron como datos del modelo del reactor *Rstoic*.

El diagrama de flujo se construyó tomando como base de cálculo 100 kmol/h de CH_4 . Para este flujo de metano, las conversiones fraccionales dadas y la relación de reactivos necesaria en la alimentación al reactor, se requiere que entren al proceso 690 kmol/h de H_2S . Esta mezcla reactiva se calienta aprovechando la corriente caliente de salida del reactor y se combina con una corriente de H_2S que está recirculando en el proceso y que dará la relación molar de entrada al reactor de 12/1.

La corriente de salida del reactor se enfría mediante otro intercambiador de calor con una corriente fría del proceso y un enfriamiento extra para separar el azufre en fase líquida con una pureza de 99.2 % mol.

Una columna de destilación fraccionada separa el CS₂ formado, con una pureza de 99.3 % mol, como producto de fondo. El producto del domo de la columna está formado básicamente por el hidrógeno producido en el reactor y el sulfuro de hidrógeno que no reacciona y se recircula.

Para la separación del hidrógeno se han propuesto destilación criogénica y el uso de membranas [49]. El procedimiento sugerido en este trabajo es la separación del H₂ y H₂S por absorción del H₂S en una solución acuosa de dietanolamina con la recuperación y recirculación de esa solución en una columna de desorción. La corriente de hidrógeno se obtiene con un flujo de 890.9 kmol/h y una pureza de 99.6 %. La solución de dietanolamina es 25 %mol y se usa en la columna de absorción con un flujo de 6000 kmol/h.

El modelo de simulación creado se muestra en el capítulo de Resultados como la figura 4.25 donde se puede observar que es factible el proceso en la forma propuesta y se proporcionan los balances de materia y energía.

3.4.2 Dimensionamiento del reactor

Se dimensionó el reactor para el régimen de producción de hidrógeno del primer modelo de simulación, como un reactor tubular catalítico usando el simulador de procesos Hysys V8.4 y el modelo *Plug flow reactor*.

Hysys incluye una expresión general para la ecuación de velocidad de una reacción catalítica heterogénea con la siguiente forma:

$$r = \frac{k_f \prod_{i=1}^{\text{reactivos}} C_i^{\alpha_i} - k_r \prod_{j=1}^{\text{productos}} C_j^{\beta_j}}{\left\{1 + \sum_{k=1}^M [K_k \prod_{g=1}^M C_g^{Y_{kg}}]\right\}^n}$$

k_f y k_r son los factores preexponenciales de la ecuación de Arrhenius de velocidad de reacción directa e inversa, K es el factor preexponencial de la ecuación de Arrhenius de velocidad de adsorción y M es el número de reactantes y productos adsorbidos incluyendo los inertes.

Los factores preexponenciales k_f , k_r y K_k se introducen en el simulador Hysys en la forma que lo establece la ecuación de Arrhenius. Por consiguiente, se dieron como datos principales al simulador los valores de los parámetros cinéticos: factores preexponenciales de velocidad de reacción, factores preexponenciales de adsorción, energías de activación, calores de adsorción y constantes de equilibrio obtenidos en los apartados anteriores del estudio y de acuerdo con las expresiones (2.6) y (2.7). Los resultados se presentan y analizan en el capítulo siguiente.

4. Resultados

4.1 Propiedades estructurales de los catalizadores

4.1.1 Difracción de rayos X

Los perfiles de difracción de rayos X a ángulo bajo ($2\theta = 0.5^\circ$ a 5°) de las muestras calcinadas se presentan en las figuras 4.1 y 4.2 y los de ángulo alto ($2\theta = 10^\circ$ a 80°) se presentan en las figuras 4.4 y 4.5.

La figura 4.1 muestra el patrón de difracción de rayos X del soporte mesoporoso SBA-15 después de ser calcinado a 600°C . Se observan 3 picos principales que corresponden a los planos (100), (110) y (200) asociados a una simetría hexagonal $p6mm$ ^[44]. La reflexión intensa en el plano (100) es característico de las estructuras mesoporosas hexagonales de alta simetría, el pico en el plano (110) indica el ordenamiento de poros 2-D y el plano (200) muestra la periodicidad del ordenamiento de los poros. En términos generales, el patrón de difracción muestra un material con una estructura bien definida de arreglo hexagonal 2-D, con un arreglo ordenado y canales largos uniformes en una dimensión, típico del material SBA-15^[44].

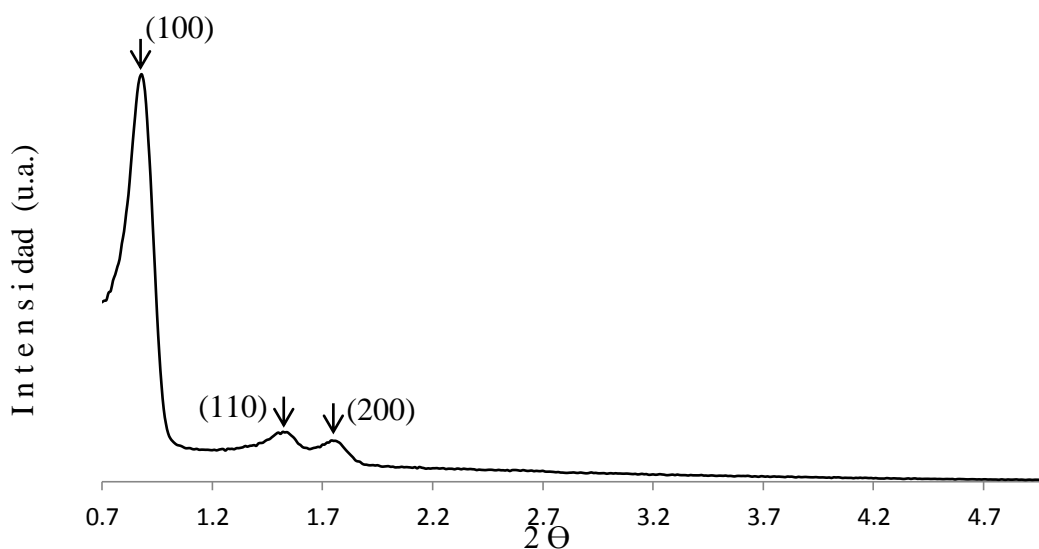


Figura 4.1 Patrón de Difracción de Rayos X del material SBA15.

La figura 4.2 se obtuvo a bajo ángulo de difracción con el fin de dar evidencia de la presencia del SBA-15 en los materiales CrMo/ZrO₂-SBA15 y Mo/ZrO₂-SBA15. Los materiales estudiados presentaron, a 600 °C de calcinación, la reflexión intensa en el plano (100) característico de las estructuras mesoporosas hexagonales de alta simetría. La ausencia del plano (110) y del plano (200) se debe a la adición en su estructura micelar de ZrO₂. Conforme la temperatura de calcinación aumentó, los picos característicos de SBA-15 a bajo ángulo desaparecieron.

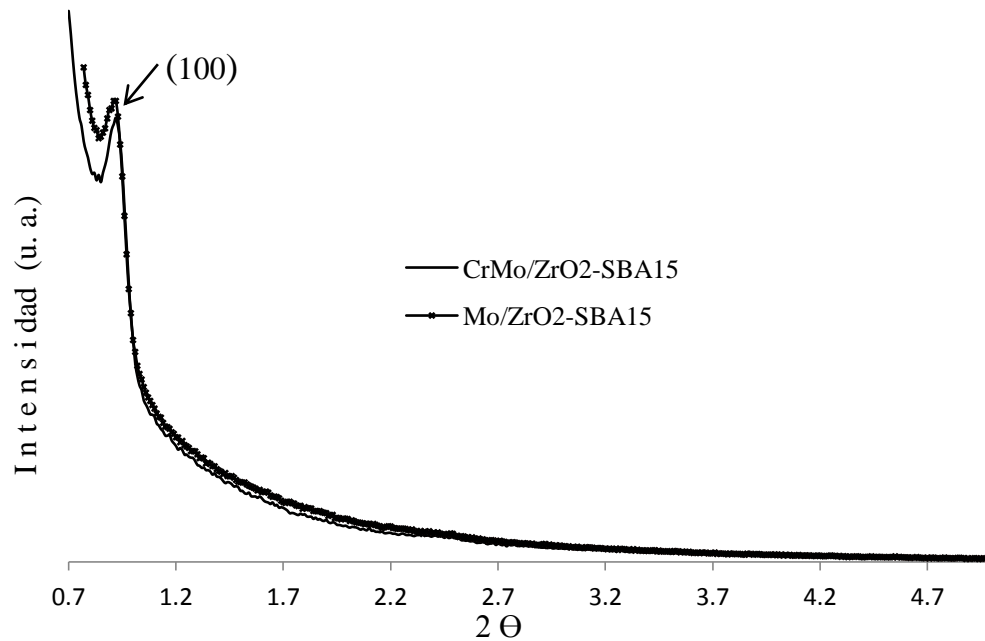


Figura 4.2 Patrones de Difracción de Rayos X a bajo ángulo de los materiales CrMo/ZrO₂-SBA15 y Mo/ZrO₂-SBA15.

Alamilla García R. y colaboradores,^[64] generaron resultados de difracción de rayos X del ZrO₂ sintetizado por el método sol-gel, a temperatura de calcinación de 100, 400, 500, 600 y 800 °C. Las figuras 4.3 y 4.4 presentan los resultados de la investigación donde se exhibe de manera clara el estado de cristalinidad de la ZrO₂ por efecto de la temperatura de calcinación. Mientras que las muestras calcinadas a 400 y 500 °C presentan un difractograma con picos escasos y anchos, típico de sólidos con tamaño de cristal pequeño, los correspondientes a las muestras calcinadas a 600 y 800 °C tienen picos numerosos y estrechos, indicativo de una aglomeración de cristales del material, aumentando por esto el tamaño de cristal, disminuyendo como consecuencia su área superficial (ver tabla 4.1).

El análisis detallado de dichos espectros permite concluir que se trata de una mezcla de dos formas cristalinas diferentes, una minoritaria perteneciente al sistema monoclinico ($2\Theta = 28.2^\circ$, 31.5° y 34°)^[36] y otra mayoritaria perteneciente al sistema tetragonal ($2\Theta = 30.2^\circ$, 35.2° , 50.5° y 60.1°)^[69] en el caso de los materiales calcinados a 400 y 500 °C. Por otro lado, los materiales calcinados a 600 y 800 °C solo presentaron la forma cristalina perteneciente al sistema monoclinico.

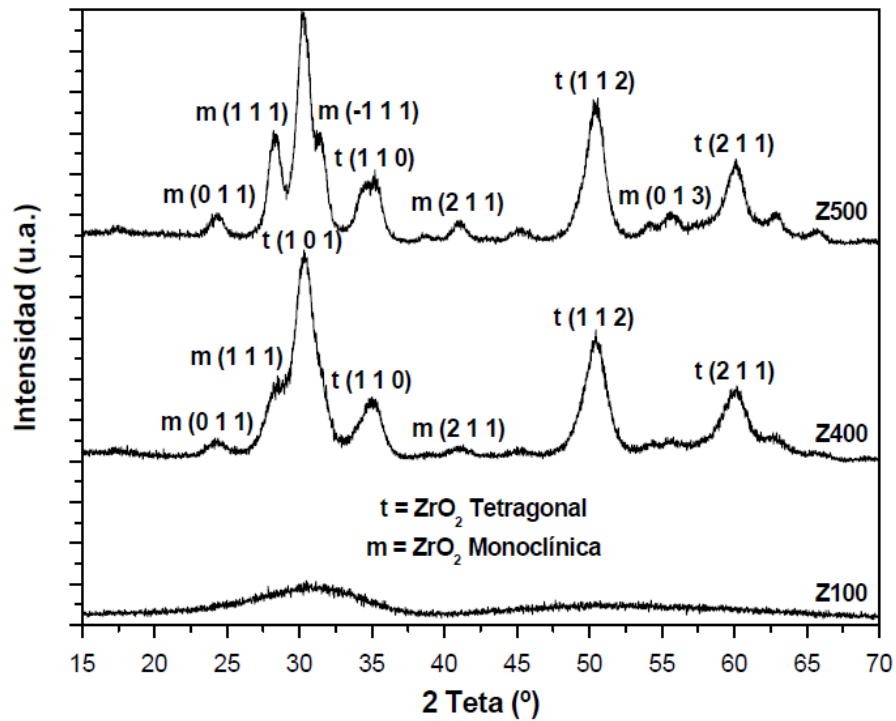


Figura 4.3 Patrones de Difracción de Rayos X del ZrO₂ calcinado a 100°C, 400 y 500°C^[64].

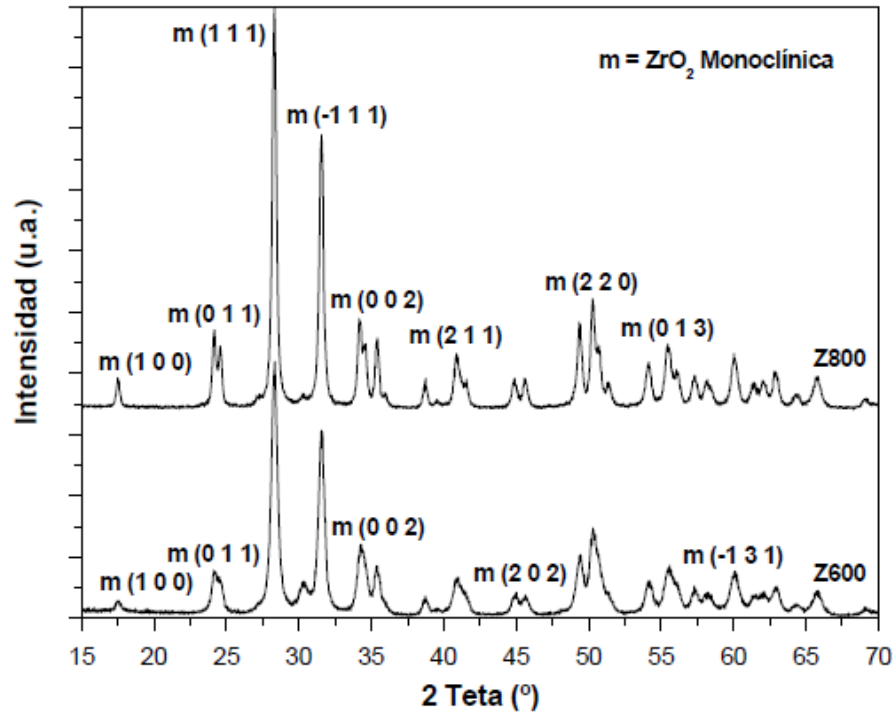


Figura 4.4 Patrones de Difracción de Rayos X del ZrO_2 calcinado a $600^\circ C$ y $800^\circ C$ ^[64].

La figura 4.5 evidencia los picos característicos de los elementos que componen a los materiales $CrMo/ZrO_2-SBA15$ y $Mo/ZrO_2-SBA15$ respectivamente, a ángulo alto y a temperaturas de calcinación en el intervalo de 600 a $800^\circ C$. Los resultados confirman la impregnación de las especies de óxidos de molibdeno y, en su caso, óxidos de cromo. Así, los picos de difracción corresponden a la reflexión de la fase ortorrómbica Mo_4O_{11} ($2\theta = 22.5^\circ, 23.9^\circ$ y 25.7°)^[70], encontrándose picos característicos de la fase monoclinica $Cr_2(MoO_4)_3$ ($2\theta = 21.4^\circ$ y 24.9°)^[71] en el difractograma del catalizador $CrMo/ZrO_2-SBA15$.

El dióxido de circonio (ZrO_2) puro a diferencia de muchos otros cerámicos, tiene tres transformaciones polimórficas: la fase cúbica, estable desde su punto de fusión ($2680^\circ C$) hasta $\sim 2380^\circ C$; a temperaturas inferiores la fase cúbica se transforma en tetragonal que es estable hasta $\sim 1240^\circ C$; y por último, a temperaturas inferiores, hasta temperatura ambiente, la fase estable es la monoclinica^[62]. Es conocida la estabilización de la fase metaestable ZrO_2 tetragonal en el seno de una matriz vítrea conteniendo óxido de silicio IV (SiO_2). En este material compuesto, la presencia de SiO_2 en la matriz tiene un doble efecto: por una parte inhibe la formación de fase

cúbica a favor de la fase tetragonal y por otra parte inhibe la transformación ZrO_2 tetragonal a ZrO_2 monoclinica. Los difractogramas muestran que se logra la estabilización de la forma tetragonal del ZrO_2 a temperaturas de calcinación de 600 °C a consecuencia de la adición de SBA-15, modificando su estructura micelar, brindándole mayor estabilidad térmica y química, manteniendo, a diferencia del ZrO_2 pura, un tamaño de cristal pequeño (ver figura 4.11). Conforme la temperatura aumenta, los picos característicos de SBA-15 a bajo ángulo desaparecen y la estructura SiO_2 monoclinico se modifica a silicato de circonio ($ZrSiO_4$). Al alcanzar la temperatura de 800 °C los picos de $ZrSiO_4$ ($2\theta = 23.1^\circ, 23.9^\circ$ y 24.4°)^[72] ganan intensidad y aparece con él la fase monoclinica de ZrO_2 , rompiendo la estabilidad lograda, aumentando en consecuencia el tamaño del cristal (ver figura 4.13).

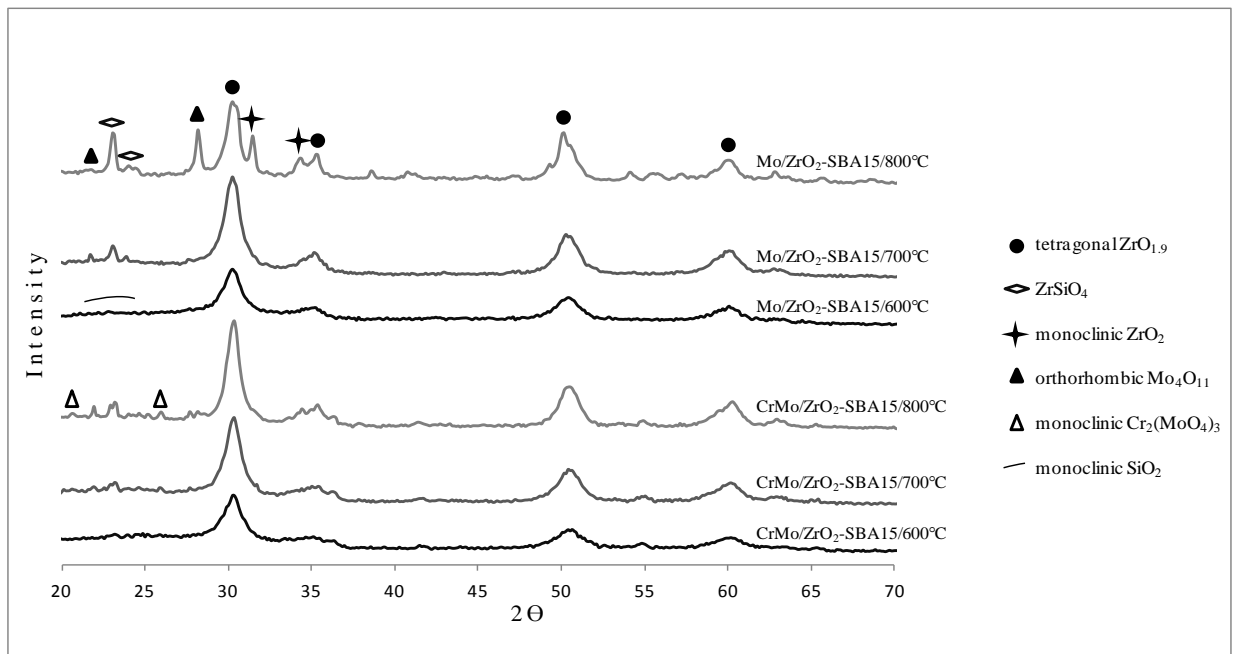


Figura 4.5 Patrones de Difracción de Rayos X de los materiales Mo/ZrO₂-SBA15 y CrMo/ZrO₂-SBA15 a diferentes temperaturas de calcinación.

De manera similar, la figura 4.6 muestra los picos característicos de los elementos que componen a los materiales CrMo/La₂O₃-ZrO₂ y Mo/La₂O₃-ZrO₂.

A diferencia del soporte mesoporoso ZrO₂-SBA15, en éste se observa que aún bajo la presencia de ZrO₂ monoclinico no ocurren cambios de fases que modifiquen la estructura del soporte al

incrementar la temperatura, tampoco muestran formación de nuevos compuestos y/o colapso de estructuras. Esto confirma que la adición de La_2O_3 ($2\theta = 50.1^\circ$ y 59.3°)^[48] brinda al soporte constante estabilidad térmica y mecánica ante variaciones de temperatura^[62]. Sin embargo, es necesario recordar que la presencia de picos estrechos presentes en la figura 4.6 es indicativo de una aglomeración de cristales del material, aumentando por esto el tamaño de cristal, disminuyendo como consecuencia su área superficial (ver tabla 4.1).

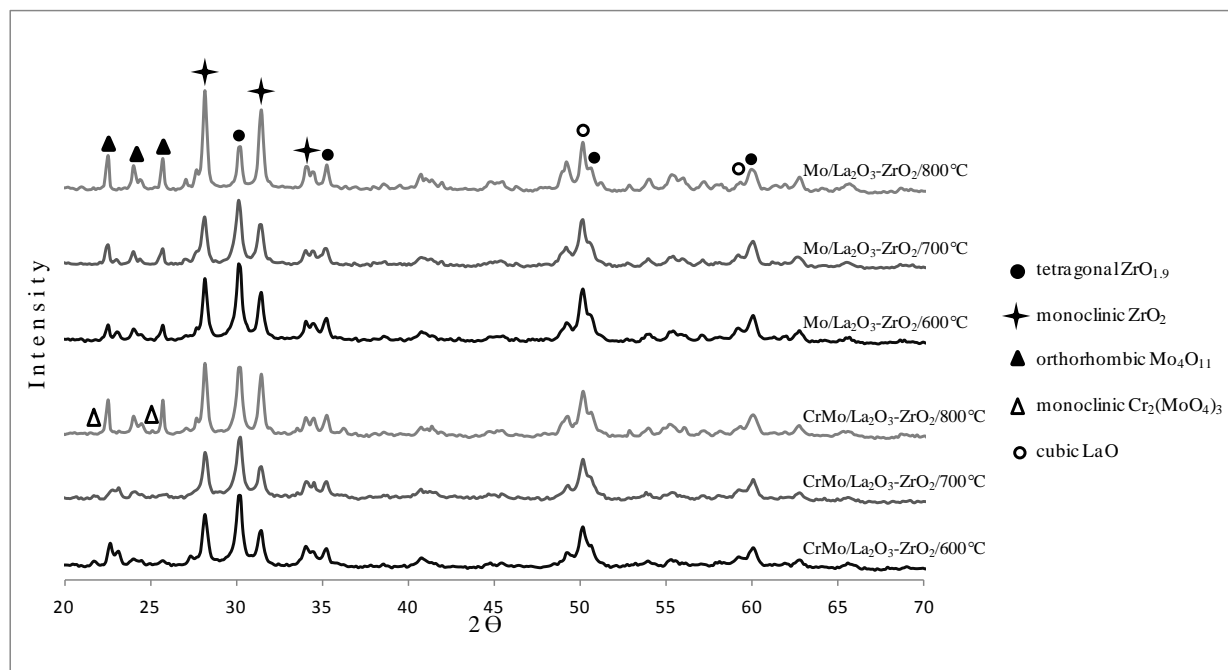


Figura 4.6 Patrones de Difracción de Rayos X de los materiales $\text{Mo/La}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ y $\text{CrMo/La}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ a diferentes temperaturas de calcinación.

4.1.2 Propiedades texturales

El análisis por fisiorción de nitrógeno generó los resultados mostrados en la tabla 4.1 acerca de las propiedades texturales de los materiales sinterizados; estos son catalogados como mesoporosos, según el criterio de la Unión Internacional de Química Pura y Aplicada (IUPAC), debido a que los diámetros de poro se encuentran en el intervalo 20 – 500 Å calculados según el método de Barrett–Joyner–Halenda (BJH)^[63]. El área específica obtenida para la estructura mesoporosa tipo SBA15 es alta ($\sim 800 \text{ m}^2/\text{g}$), una característica de este tipo de catalizadores. Se confirma, además, uno de los principales problemas del óxido de circonio para su uso como

soporte en la catálisis heterogénea, esto es sus bajas áreas específicas ($\sim 18 \text{ m}^2/\text{g}$) disminuyendo drásticamente durante la calcinación, debido a los procesos de sinterización que ocurren en el material, coincidiendo con la disminución en el volumen de poro y aumento de sus diámetros promedios^[64].

Los catalizadores CrMo/ZrO₂-SBA15 y Mo/ZrO₂-SBA15 hacen notoria la ventaja estructural del SBA-15 en la modificación del soporte ZrO₂, aumentando su baja área específica, confirmándose un incremento en el volumen de poro y una disminución del diámetro de poro. Sin embargo, al aumentar la temperatura de calcinación (800°C) se observó una caída de más del 75 % del área específica, confirmando la pérdida de la estructura SBA15, consecuente con la modificación de la estructura de SiO₂ monoclínico a silicato de circonio (ZrSiO₄), mostrado en el difractograma de rayos X de la figura 4.5. Dicha inestabilidad mecánica del soporte genera aumentos de ~ 400 a 800 % del diámetro de poro, para los materiales CrMo/ZrO₂-SBA15 y Mo/ZrO₂-SBA15 respectivamente.

Las áreas específicas (m^2/g) obtenidas para CrMo/La₂O₃-ZrO₂ y Mo/La₂O₃-ZrO₂ son características de estos tipos de catalizadores. Won Kim y col.^[28] mencionan el hecho de que la incorporación de metales de transición, especialmente metales nobles, a la ZrO₂ le provee una mayor actividad y estabilidad del catalizador; adicionalmente confirman mediante resultados experimentales que la impregnación del segundo metal en el soporte de ZrO₂ modificado incentiva considerablemente la sinterización a menor temperatura^[28, 48]. Se muestra bajo impacto en la modificación de la medida del diámetro de poro (<5 %) al incrementar la temperatura de calcinación a 800 °C, el volumen de ambos materiales disminuyó al ~ 35 %, reflejándose en la reducción el área específica al ~ 50 %.

Tabla 4.1 Propiedades texturales de materiales sinterizados

Material	Temperatura de calcinación (°C)	Área específica(m ² /g)	Volumen de poro (cm ³ /g)	Diámetro de poro (Å)
SBA15	600	834	0.94	51
	800	---	---	---
ZrO ₂ ^[64]	600	18	0.05	107
	800	9	0.04	175
Mo/ZrO ₂ -SBA15	600	240	0.30	37
	800	39	0.22	307
CrMo/ZrO ₂ -SBA15	600	198	0.26	40
	800	50	0.23	175
Mo/La ₂ O ₃ -ZrO ₂	600	10	0.032	100
	800	5	0.021	95
CrMo/La ₂ O ₃ -ZrO ₂	600	14	0.042	118
	800	6	0.027	123

En figura 4.7a se observan las isotermas de adsorción – desorción del soporte catalítico SBA-15. Las isotermas, al igual que las obtenidas de los materiales CrMo/ZrO₂-SBA15 y Mo/ZrO₂-SBA15 a 600°C (figura 4.9a), representan isotermas de adsorción tipo IV, característica de materiales mesoporosos con un comportamiento de histéresis tipo H1 que es propia de materiales con partículas cruzadas por canales casi cilíndricos o hechas por agregados o aglomerados de partículas esferoidales con poros de forma y tamaño uniforme, con distribuciones de poro estrechas. Es importante resaltar que la tendencia de comportamiento obtenido de los materiales CrMo/ZrO₂-SBA15 y Mo/ZrO₂-SBA15 a 600 °C se atribuye a las propiedades texturales aportadas por la SBA-15 presente en los materiales.

Por otra parte, la isoterma de adsorción de los catalizadores CrMo/ZrO₂-SBA15 y Mo/ZrO₂-SBA15 a 800 °C (figura 4.9a) corresponden al tipo III, es convexa hacia el eje de abscisas para todo el intervalo de presión relativa. Este tipo de isoterma se presenta en materiales macroporosos o no porosos, cuando existe poca afinidad entre el adsorbato y el adsorbente. Por tanto, al ser las

interacciones adsorbato-adsorbente menores, no se observa el efecto de un campo de fuerzas a bajas presiones relativas. Estas presentan un comportamiento de histéresis tipo H3, que se relaciona con estructuras de poros indefinidos, en forma de láminas paralelas, agregados de partículas en forma de cuñas o placas con hendiduras, en forma de poros, de tamaño y forma no uniforme, como se corrobora en la distribución del diámetro de poro (figura 4.9b). Estos cambios de propiedades estructurales de los catalizadores CrMo/ZrO₂-SBA15 y Mo/ZrO₂-SBA15 al incrementar la temperatura de calcinación confirma nuevamente la desintegración del SBA15 a 800 °C.

La figura 4.7b representa la curva de distribución de diámetro de poro del SBA15 pura obtenida por medio de la técnica de adsorción física de nitrógeno, donde se puede observar una distribución unimodal con un diámetro de poro principal o predominante de 5.15 nm. La figura 4.9b muestra de igual manera distribuciones unimodales de diámetro de poros de los catalizadores CrMo/ZrO₂-SBA15 y Mo/ZrO₂-SBA15 a 600 y 800 °C. El desplazamiento a la derecha (valores mayores) del diámetro del poro principal a 800 °C confirma que al incrementar la temperatura de calcinación los materiales pasan de ser mesoporosos a materiales macroporosos de tamaños de poro no uniforme (amplia distribución de poros).

La figura 4.8 obtenida por Alamilla García R. y colaboradores,^[64] presenta isothermas de tipo IV para la circonia calcinada a 500 y 600 °C característica de materiales mesoporosos con un comportamiento de histéresis tipo H2 para 500 °C e histéresis tipo H3 para 600 °C, reflejando este último la presencia de grandes mesoporos.

Por su parte, la distribución porosa muestra un perfil muy homogéneo con máximos en la región mesoporosa, la cual se desplaza hacia la derecha en función de la temperatura de calcinación. El material circonia calcinado a 800 °C es el único que muestra un comportamiento diferente, presentando una isoterma del tipo III. La distribución de poro no es muy uniforme y lo mismo presenta mesoporos que macroporos.

Los catalizadores CrMo/La₂O₃-ZrO₂ y Mo/La₂O₃-ZrO₂ calcinados a 600 y 800 °C (figura 4.10a), también presentan isothermas de adsorción correspondientes al tipo III según la clasificación de la

IUPAC, característica de sólidos macroporosos con un comportamiento de histéresis tipo H3, reflejando la presencia de grandes macroporos.

La distribución porosa, figura 4.10b, muestra un tamaño de poro no uniforme (amplia distribución de poros), distribución bimodal a 600 °C de los catalizadores CrMo/La₂O₃-ZrO₂ y Mo/La₂O₃-ZrO₂ y trimodal a 800 °C posiblemente por el fenómeno de sinterización, encontrándose en todos los casos el diámetro de poro principal en la región macroporosa, el cual se desplazan hacia la derecha en función de la temperatura de calcinación.

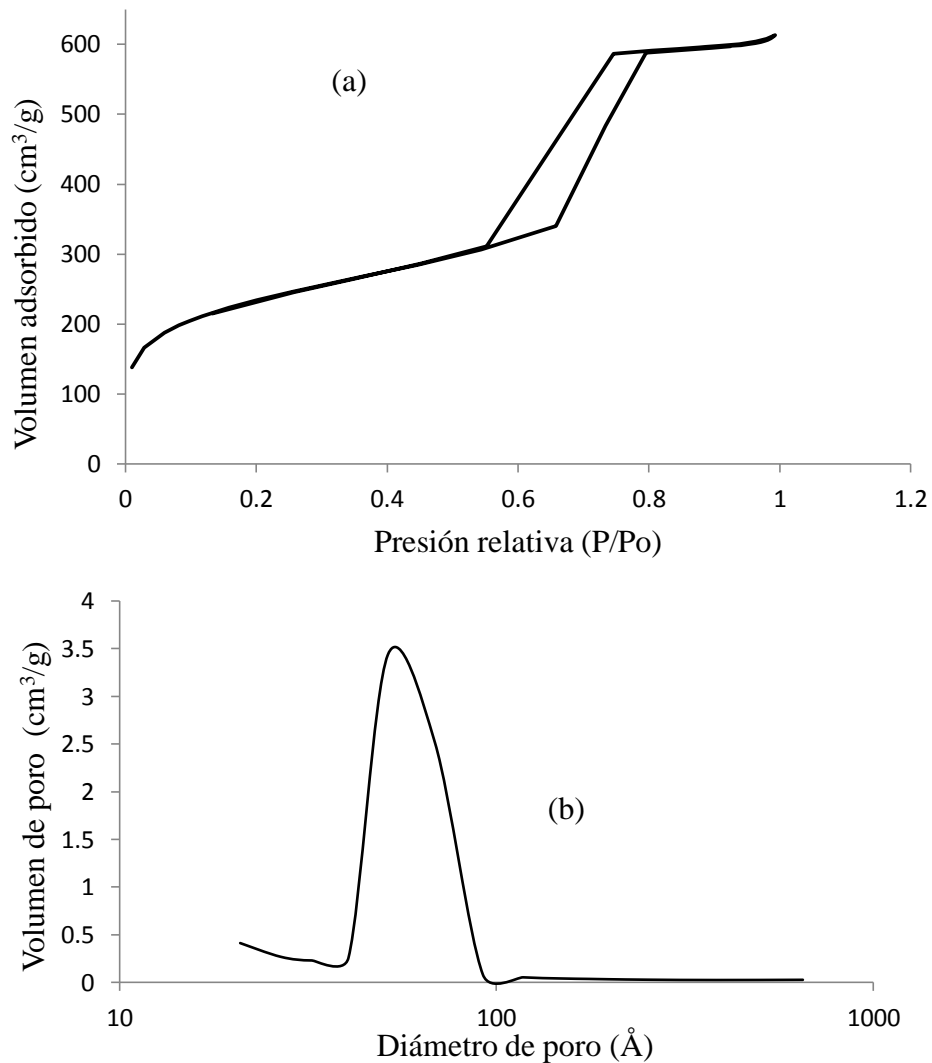


Figura 4.7 (a) Isotherma de adsorción-desorción de Nitrógeno y (b) distribución del tamaño de poro del material SBA-15.

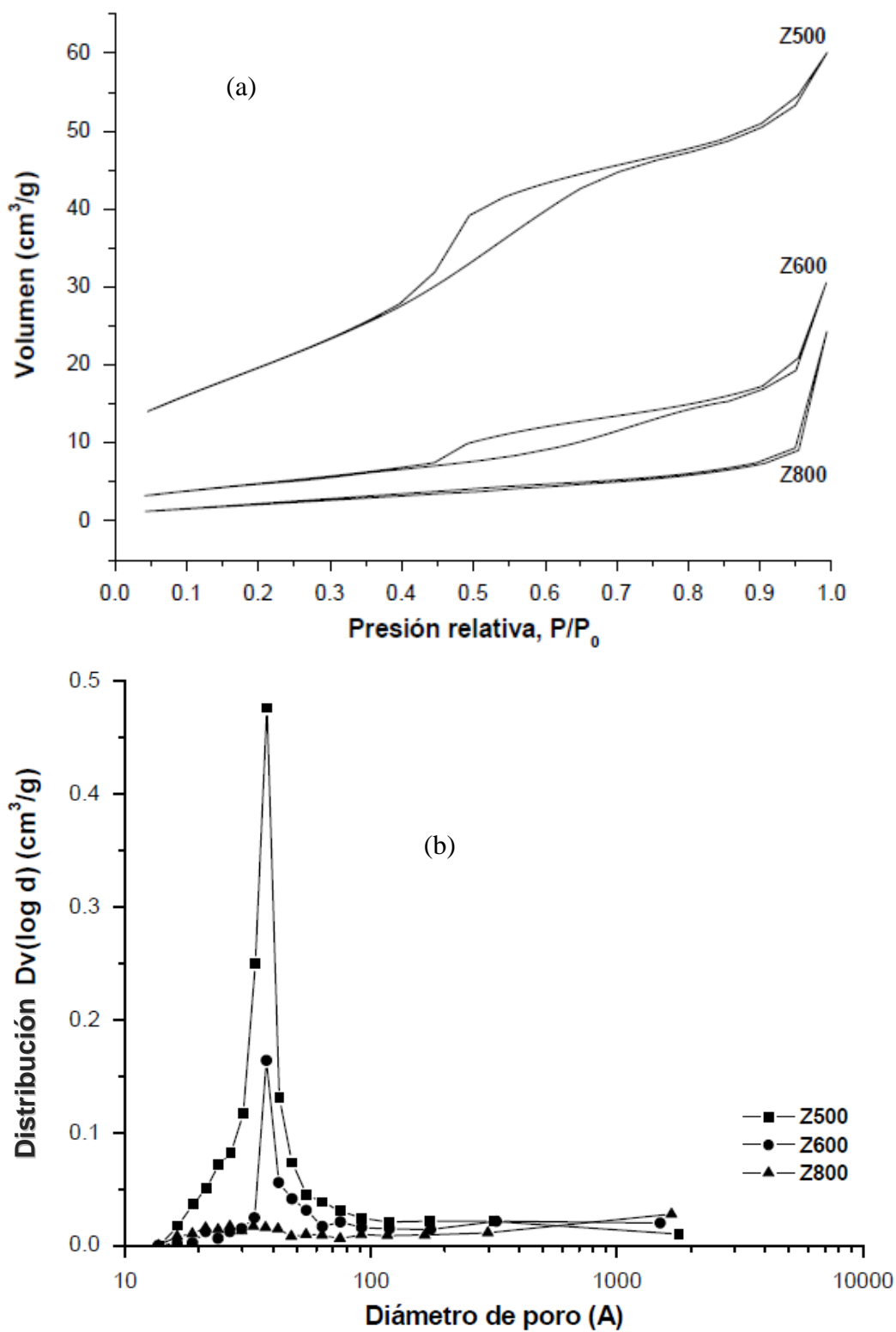


Figura 4.8 (a) Isothermas de adsorción-desorción de Nitrógeno y (b) distribución del tamaño de poro del material ZrO₂^[64].

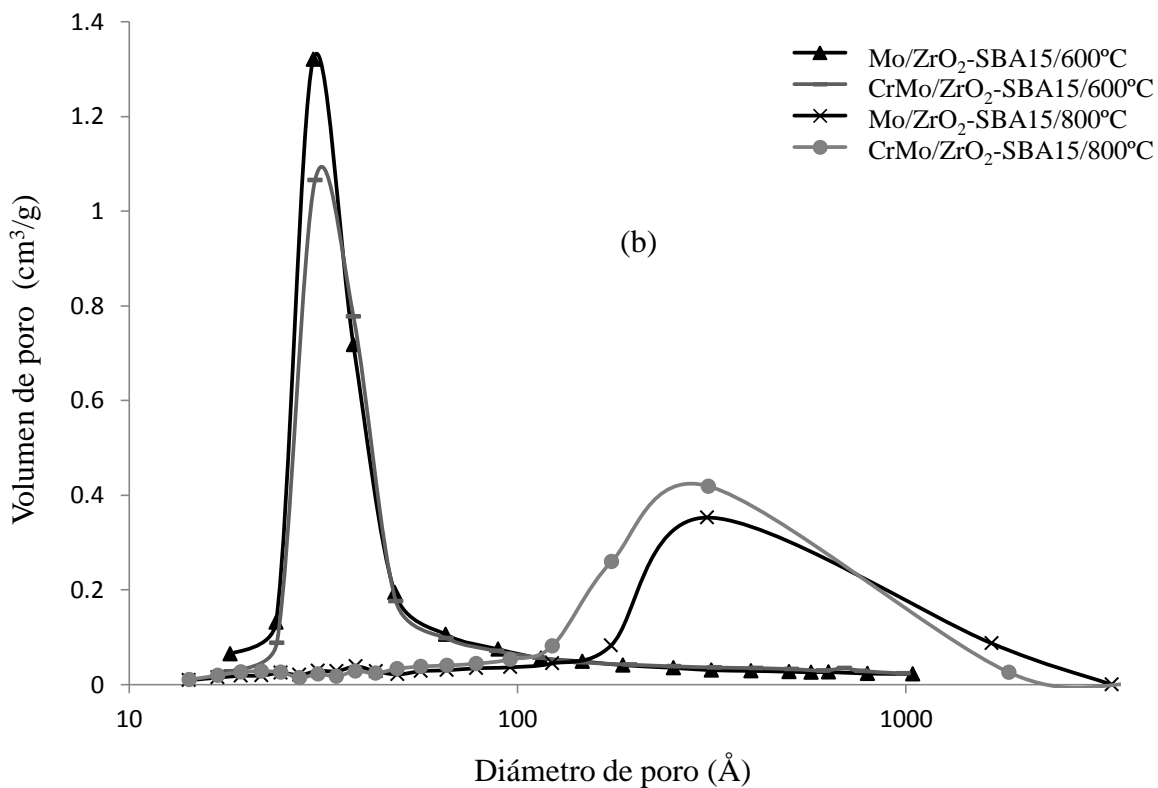
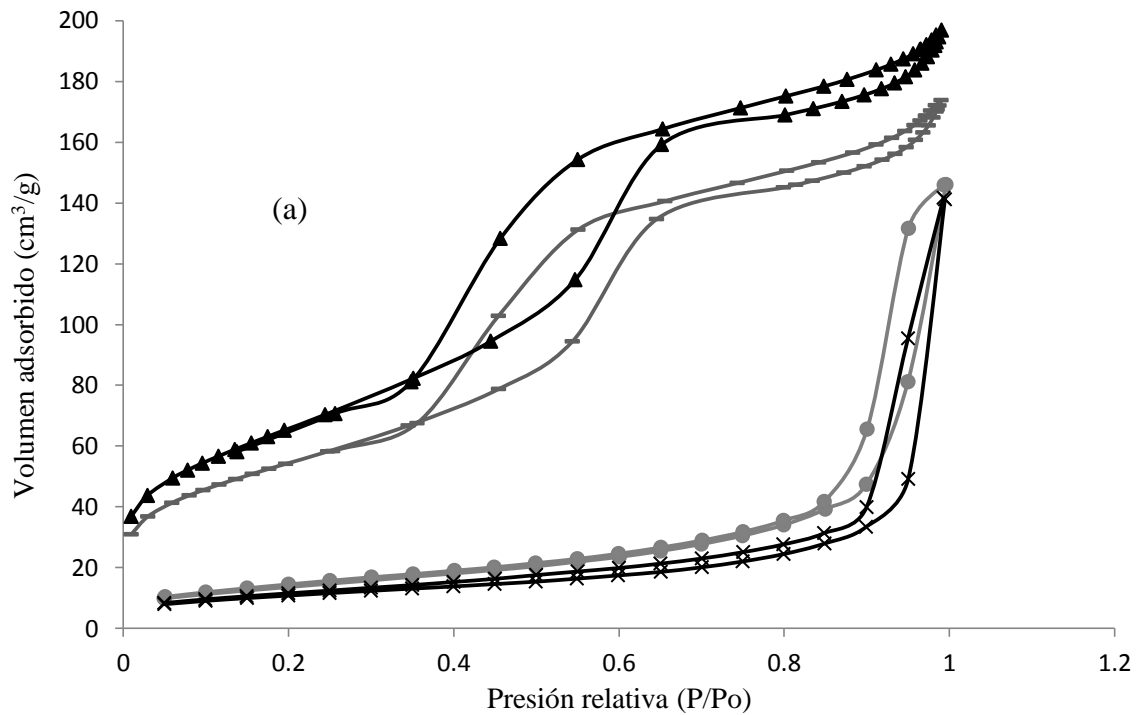


Figura 4.9 (a) Isothermas de adsorción-desorción de Nitrógeno y (b) distribución del tamaño de poro de los materiales Mo/ZrO₂-SBA15 y CrMo/ZrO₂-SBA15.

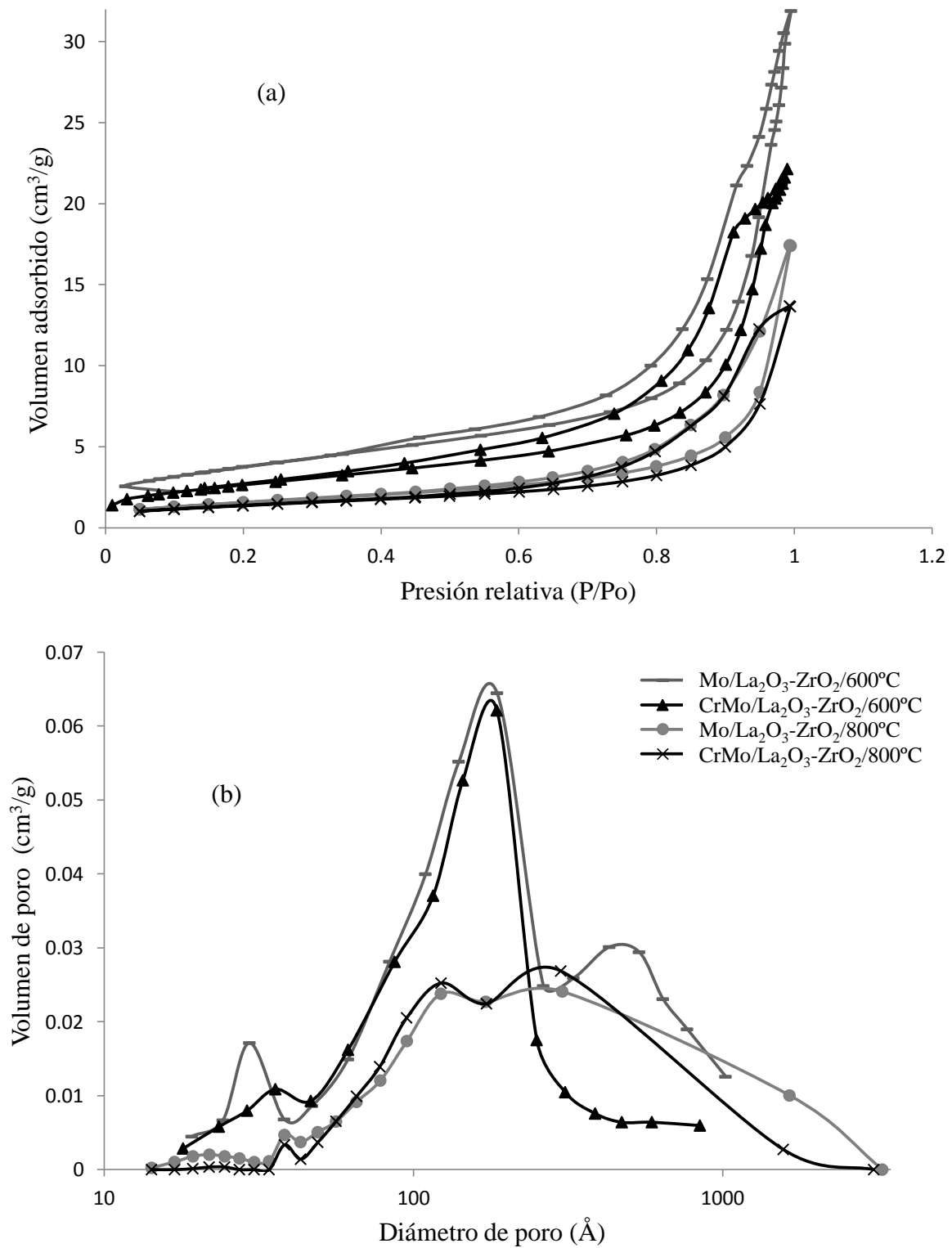


Figura 4.10 (a) Isothermas de adsorción-desorción de Nitrógeno y (b) diámetro de poro característico de los materiales Mo /La₂O₃-ZrO₂ y CrMo/La₂O₃-ZrO₂.

4.1.3 Microscopía electrónica de transmisión de electrones con barrido (STEM)

La figura 4.11 muestra la micrografía STEM representativa del material Mo/ZrO₂-SBA15 a 600°C; en (a) el campo oscuro a 65,000X confirma que el material está formado por numerosas partículas o agregados de partículas esferoidales; en (c), en el campo claro a 550,000X se puede observar la distribución uniforme de tamaño de partícula con un valor promedio de 9nm; en (d), mapeo químico por STEM-EDS, con una incertidumbre estimada cerca del ± 25 % de los valores medidos, se observa que existe una buena distribución de los constituyentes del material a pesar de la baja densidad de puntos adquirida, 18 % Zr (rojo), 18 % Si (verde), 11% Mo (azul) y 53 % O (negro). La figura 4.12 muestra el espectro resultante del análisis químico elemental EDS, confirmando la identificación de los elementos constituyentes del catalizador Mo/ZrO₂-SBA15.

La figura 4.13 muestra la micrografía STEM representativa del material Mo/ZrO₂-SBA15 a 800°C; en (a) y (b), en los campos oscuro y claro, se puede observar la localización de los componentes y su distribución en los aglomerados del material; en (c) los electrones secundarios muestran agregados de partículas en placas con hendiduras en forma de poros de forma y tamaño no uniforme (27 a 30 nm); en (d), mapeo químico por STEM-EDS, se observa una baja densidad de puntos a causa del bajo número de cuentas procesadas generando una incertidumbre estimada cerca del ± 25 % de los valores medidos; el análisis presenta una buena distribución, representativa de los constituyentes del material: 16 % Zr (rojo), 26 % Si (verde), 3% Mo (azul) y 56 % O (negro). Se muestra un tamaño de partícula aleatorio de 520nm y bajo porcentual de Mo (centros activos). La figura 4.14 muestra el espectro resultante del análisis químico elemental EDS, confirmando la identificación de los elementos constituyentes del catalizador Mo/ZrO₂-SBA15.

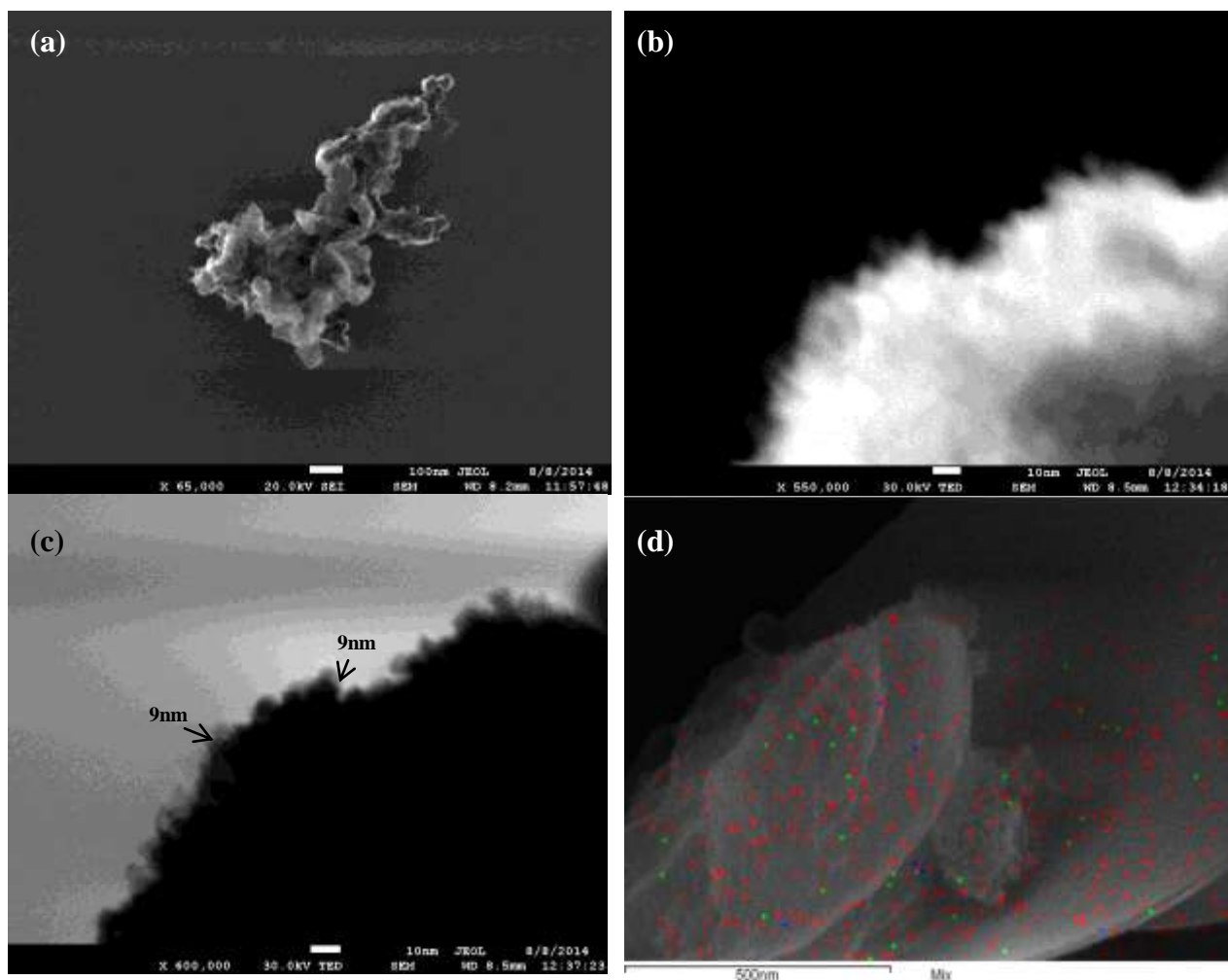


Figura 4.11 Micrografía STEM representativa del material Mo/ZrO₂-SBA15 a 600°C, (a) campo oscuro a 65,000X, (b) campo oscuro a 550,000X, (c) campo claro y (d) mapeo químico por STEM-EDS.

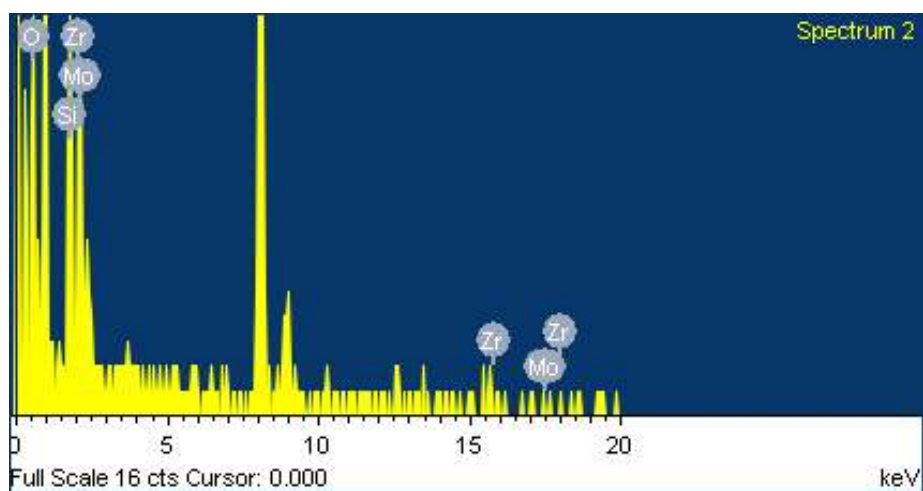


Figura 4.12 Análisis químico elemental representativo del material Mo/ZrO₂-SBA15 a 600°C

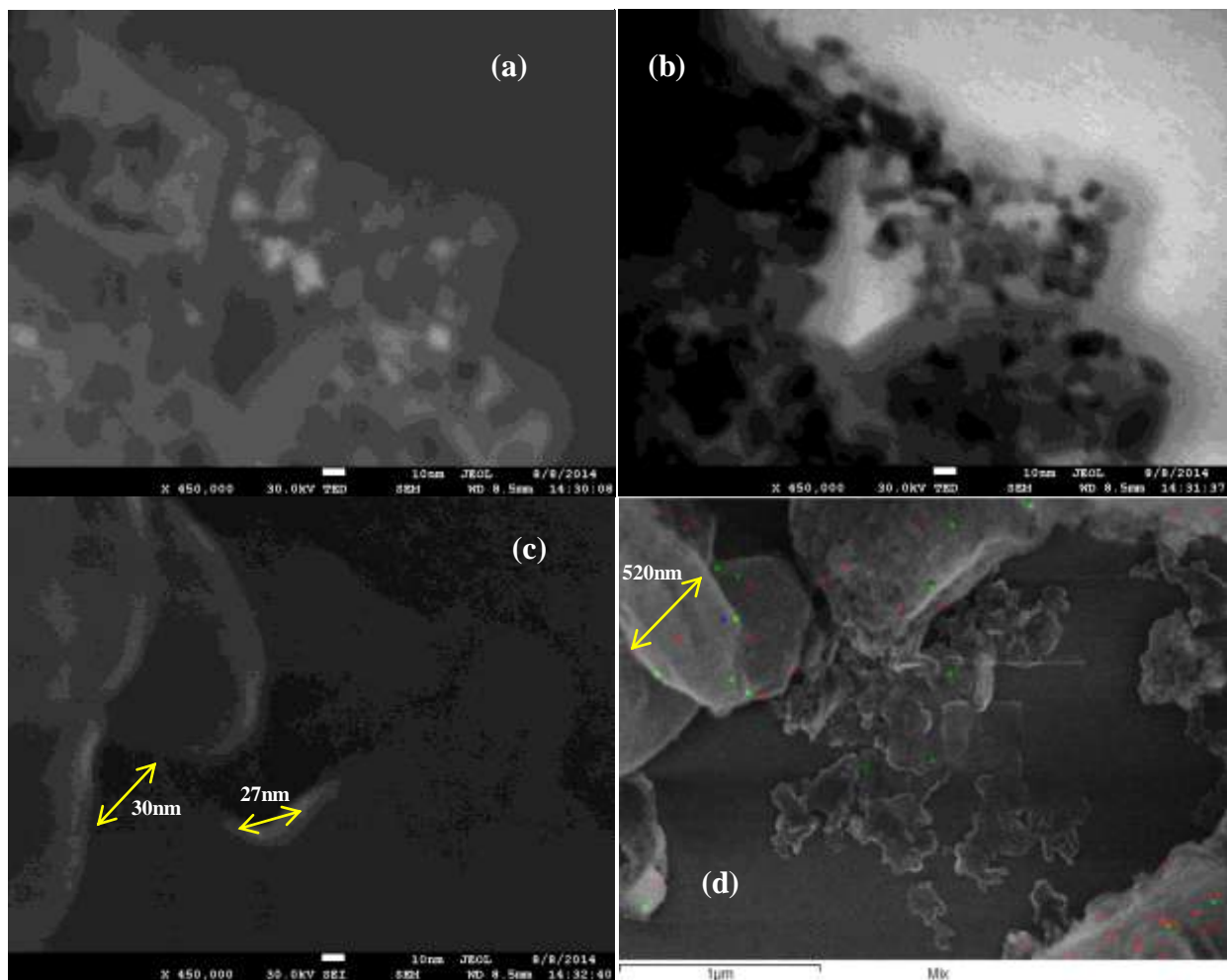


Figura 4.13 Micrografía STEM representativa del Mo/ZrO₂-SBA15 a 800°C, (a) campo oscuro, (b) campo claro, (c) electrones secundarios y (d) mapeo químico por STEM-EDS.

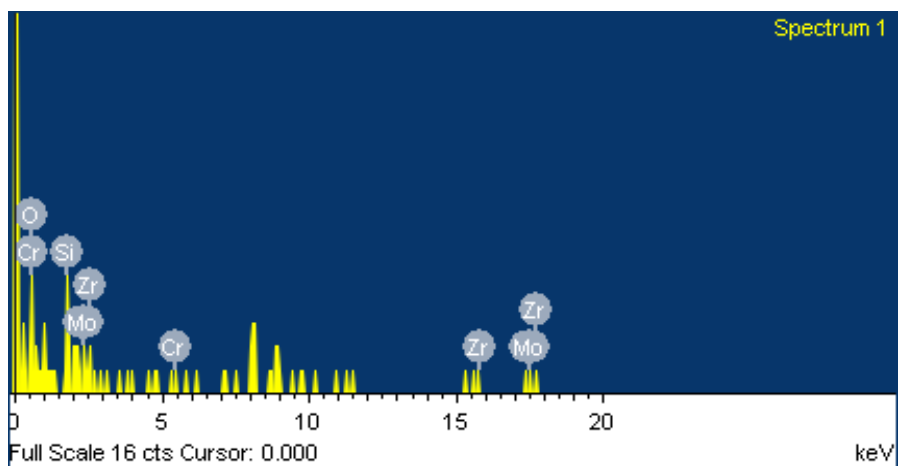


Figura 4.14 Análisis químico elemental EDS representativo del material Mo/ZrO₂-SBA15 a 800°C.

La figura 4.15 muestra la micrografía STEM representativa del material CrMo/ZrO₂-SBA15 a 800°C; en (a) y (b), en los campos oscuro y claro, se puede observar la localización de los componentes y su distribución en el aglomerado del material; en (c) el campo oscuro 50,000X muestra un ejemplo representativo de agregado de partícula en placa con hendidura de poro localizado de tamaño 20 nm; en (d), mapeo químico por STEM-EDS, al igual que la figura 4.13, se observa una baja densidad de puntos a causa del bajo número de cuentas procesadas generando una incertidumbre estimada cerca del $\pm 25\%$ de los valores medidos; el análisis presenta una buena distribución, representativa de los constituyentes del material: 12 % Zr (rojo), 12 % Si (verde), 8% Mo (azul), 2 % Cr (amarillo) y 66 % O (negro). Se muestra un tamaño de partícula aleatorio de 352nm. La figura 4.16 muestra el espectro resultante del análisis químico elemental EDS, confirmando la identificación de los elementos constituyentes del catalizador CrMo/ZrO₂-SBA15.

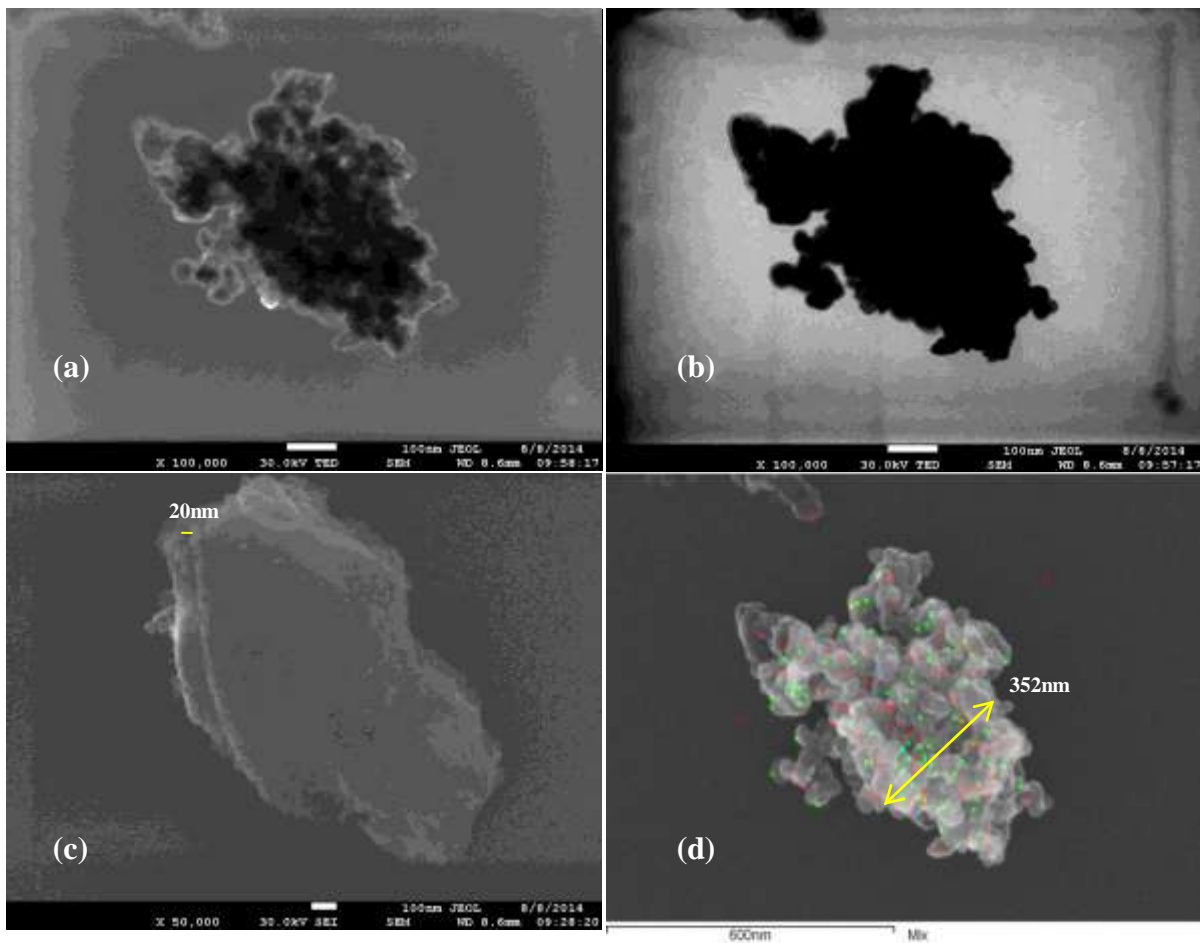


Figura 4.15 Micrografía STEM representativa del CrMo/ZrO₂-SBA15 a 800°C, (a) campo oscuro 100,000X, (b) campo claro, (c) campo oscuro 50,000X y (d) mapeo químico por STEM-EDS.

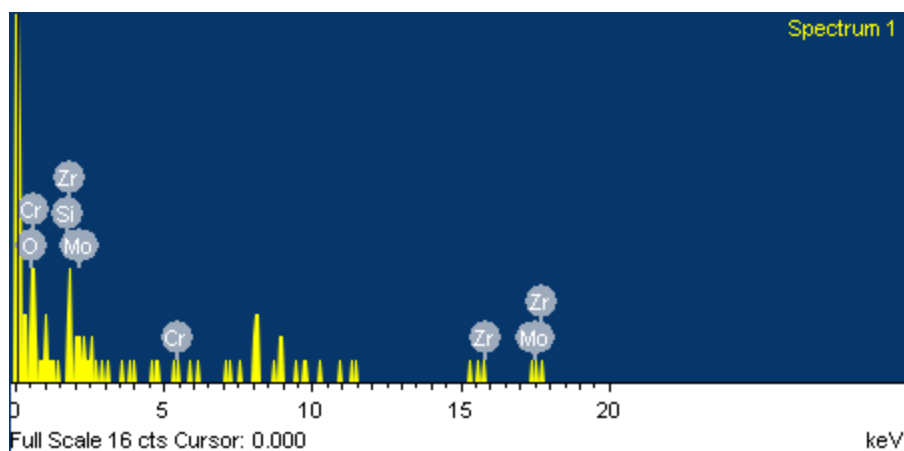


Figura 4.16 Análisis químico elemental EDS representativo del material CrMo/ZrO₂-SBA15 a 800 °C.

La figura 4.17 muestra la micrografía STEM representativa del material Mo/La₂O₃-ZrO₂ a 800 °C; en (a) y (b), en los campos oscuro y claro, se puede observar un denso aglomerado de partícula en placa y la localización de los componentes en las partículas superficiales menos densas; en (c) el campo claro a 250,000X muestra ejemplos representativos de estructuras de poros indefinidos en forma de láminas paralelas de tamaño 10 a 13 nm; en (d), mapeo químico por STEM-EDS, con una incertidumbre estimada cerca del $\pm 13\%$ de los valores medidos, se observa la existencia de una buena distribución y densidad de puntos de los constituyentes del material, 41 % Zr (rojo), 2 % La (azul), 5% Mo (verde), y 52 % O (negro). La figura 4.18 muestra el espectro resultante del análisis químico elemental EDS, confirmando la identificación de los elementos constituyentes del catalizador Mo/La₂O₃-ZrO₂.

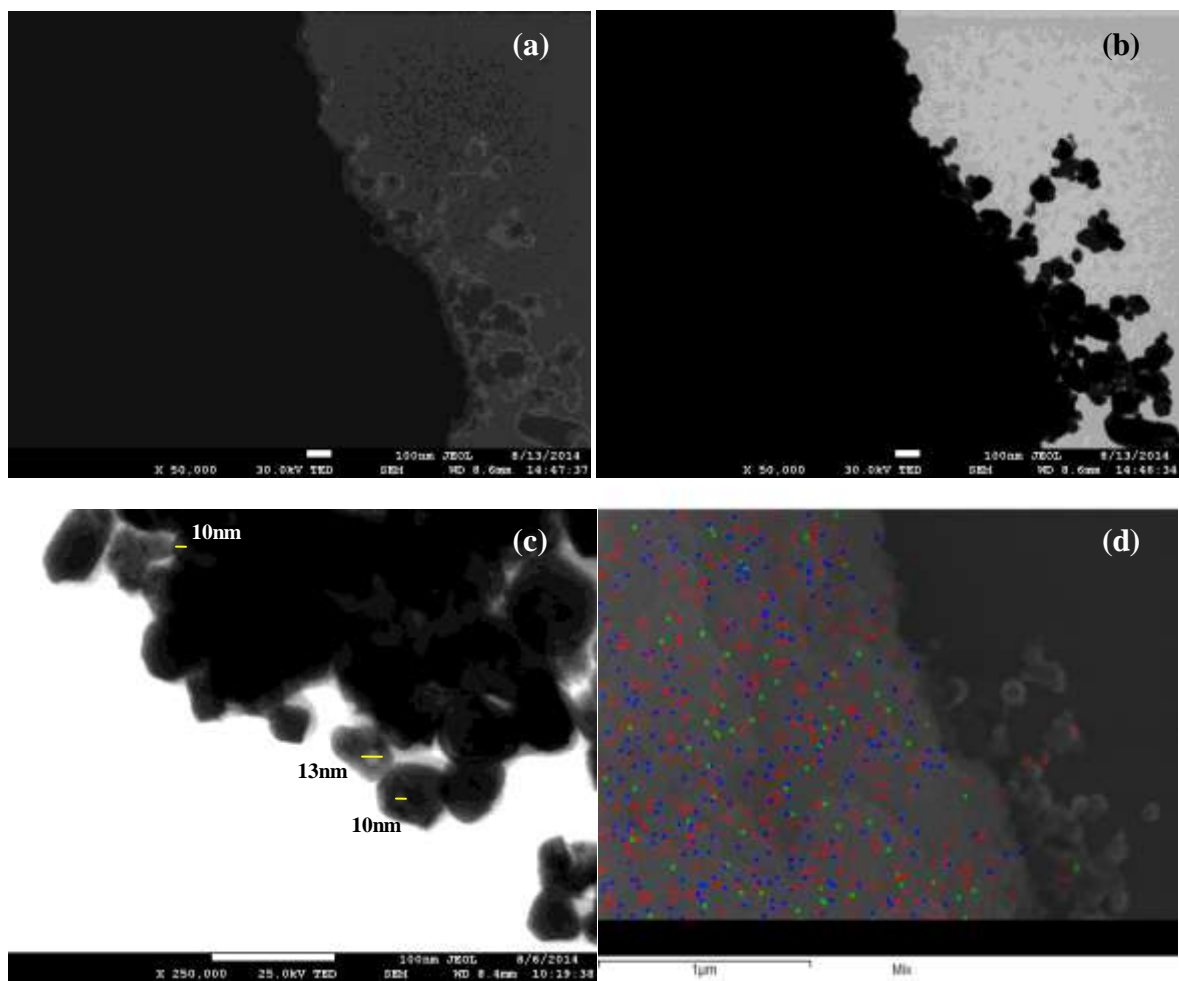


Figura 4.17 Micrografía STEM representativa del material $\text{Mo/La}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ a 800°C , (a) campo oscuro, (b) campo claro 50,000X, (c) campo claro 250,000 y (d) mapeo químico por STEM-EDS.

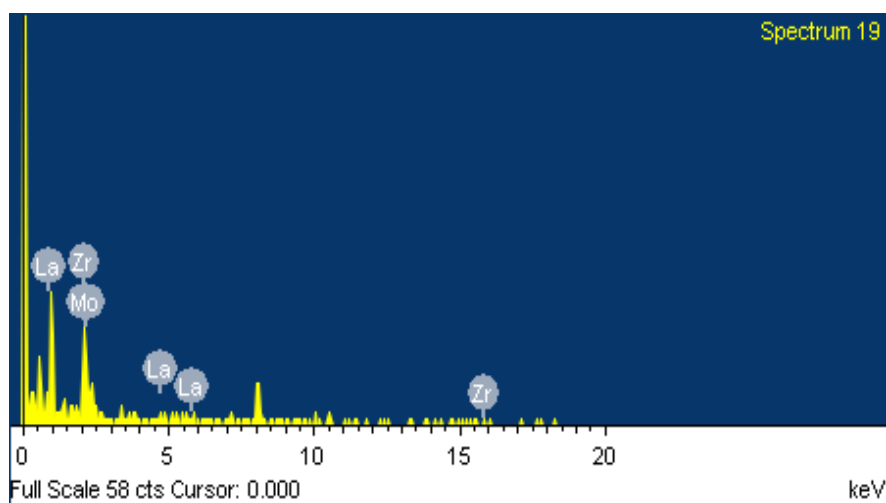


Figura 4.18 Análisis químico elemental EDS representativo del material $\text{Mo/La}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ a 800°C .

La figura 4.19 muestra la micrografía STEM representativa del material CrMo/La₂O₃-ZrO₂ a 800°C; en (a) y (b) en los campos oscuro y claro, se pueden observar ejemplos representativos de estructuras de poros indefinidos en forma de láminas paralelas de tamaño 12 a 15 nm; en (c) los electrones secundarios muestran agregados de partículas en placas de tamaño 100 a 140nm; en (d), mapeo químico por STEM-EDS, con una incertidumbre estimada cerca del ± 13 % de los valores medidos, se observa una buena densidad de puntos de los constituyentes del material con mala distribución al encontrarse los metales (sitios activos) concentrados en zonas puntales y no distribuidos en la superficie del catalizador, 21 % Zr (verde), 4 % La (negro), 9 % Mo (azul), 8 % Cr (rojo) y 58 % O (negro). La figura 4.20 muestra el espectro resultante del análisis químico elemental EDS, confirmando la identificación de los elementos constituyentes del catalizador CrMo/La₂O₃-ZrO₂.

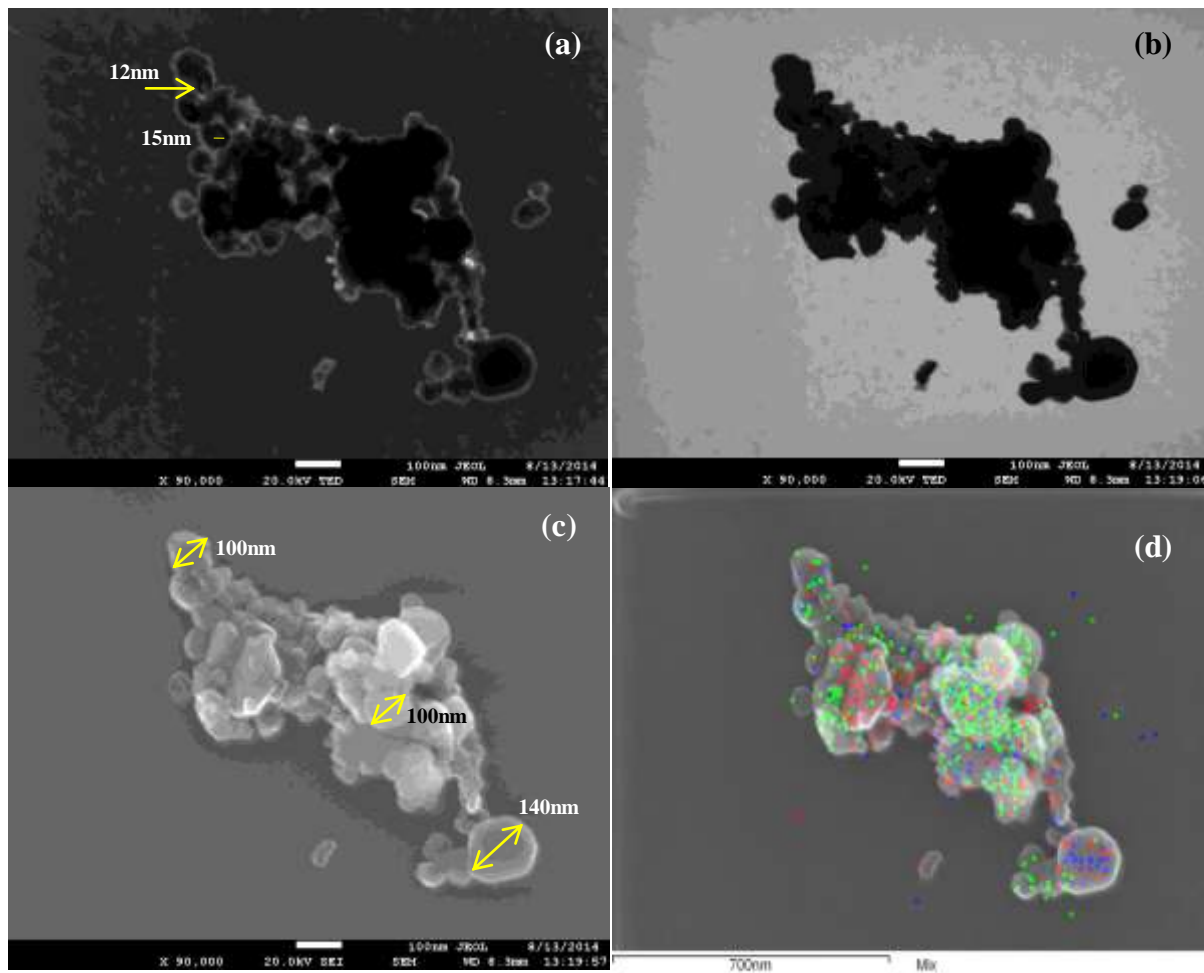


Figura 4.19 Micrografía STEM representativa del material CrMo/La₂O₃-ZrO₂ a 800°C, (a) campo oscuro, (b) campo claro, (c) electrones secundarios y (d) mapeo químico por STEM-EDS.

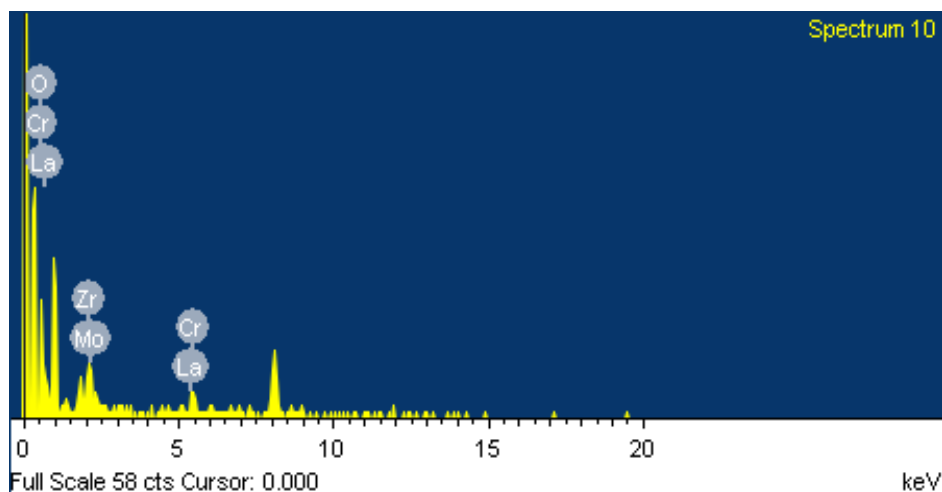


Figura 4.20 Análisis químico elemental EDS representativo del material CrMo/La₂O₃-ZrO₂ a 800°C.

Las técnicas de termogravimetría y espectroscopía de infrarrojo con reflectancia difusa se emplearon, en la caracterización de los catalizadores después de la reacción y los resultados se verán en la sección 4.3.

4.2 Evaluación catalítica

Los resultados obtenidos de la evaluación de los catalizadores en el proceso de reformación de metano (CH₄) con sulfuro de hidrógeno (H₂S) en planta piloto se muestran de la figura 4.21 a la 4.28.

La reformación del metano con sulfuro de hidrógeno (R1) se desarrolla en conjunto con la descomposición térmica del H₂S (R2) y la pirólisis del metano (R3):



Los catalizadores sintetizados se clasifican como bifuncionales: tanto el soporte, como la fase soportada activan distintos pasos elementales de la reacción química, siguiendo esquemas catalíticos distintos.

En el caso de los metales soportados, la reacción tiene lugar inicialmente en el metal, originándose un intermediario que posteriormente se transforma por la acción del soporte. El disulfuro de molibdeno (MoS_2), obtenido de la etapa de sulfuración durante el desarrollo de la evaluación catalítica previo a la etapa de reacción, ha demostrado ser un catalizador con basta efectividad en la descomposición del sulfuro de hidrógeno llegando a conversiones mayores de 95% a temperaturas por arriba de los $600\text{ }^\circ\text{C}$ ^[15]. La figura 4.24 describe la conversión de H_2S en R2, se observan altos porcentuales en el intervalo de 92 a 99 %; correspondiendo los de menor magnitud a los materiales $\text{CrMo/La}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ y $\text{CrMo/ZrO}_2\text{-SBA15}$ a consecuencia de que el Cr_2S_3 sólo es efectivo para la descomposición catalítica del sulfuro de hidrógeno a temperaturas menores de $600\text{ }^\circ\text{C}$. La acción de estas sales metálicas se fundamenta en la presencia de átomos coordinados de forma incompleta que contienen orbitales *d* disponibles.

Los soportes $\text{ZrO}_2\text{-SBA15}$ y $\text{La}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$, carentes de electrones libres, dan lugar durante el proceso catalítico a intermediarios iónicos de tipo ión carbonio, necesarios para que la desintegración de hidrocarburos se lleve a efecto. Está totalmente demostrada la presencia de centros activos ácidos en la superficie de estos sólidos^[28, 48, 64].

Los silicatos mesoporosos son materiales inertes ya que no poseen propiedades ácido-base y/o redox. Las figuras 4.21 a 4.24 confirman este hecho al obtenerse menores conversiones promedio de CH_4 en R1 y R3 y de H_2S en R1 a la temperatura de $600\text{ }^\circ\text{C}$ para los materiales $\text{CrMo/ZrO}_2\text{-SBA15}$ y $\text{Mo/ZrO}_2\text{-SBA15}$, en los cuales, los perfiles de difracción de rayos X a bajo ángulo evidencian la presencia del SBA-15. Es necesario observar que conforme la temperatura aumenta, se refleja un incremento considerable de conversiones en R1 y R3 para dichos materiales, la causa refiere a la desaparición de los picos característicos de SBA-15 y la consecuente modificación de la estructura SiO_2 monoclinico a silicato de circonio.

El comportamiento catalítico mostrado para estos tipos de catalizadores sugiere concluir que la presencia de una estructura mesoporosa hexagonal de alta simetría no beneficia al desempeño catalítico, la descomposición de la estructura SiO_2 monoclinico a silicato de circonio a temperaturas por arriba de los $800\text{ }^\circ\text{C}$ lleva consigo el cambio de estructura mesoporosa a estructura macroporosa, reflejándose en un aumento del diámetro de poro en el intervalo de ~400 a $800\text{ }\mu\text{m}$ obtenido del análisis de sus propiedades texturales (ver tabla 4.1). Estas modificaciones brindan al catalizador mayor actividad catalítica, aún con el comportamiento de histéresis H3 que presentan los catalizadores a esta temperatura, los metales presentan buena dispersión superficial en los aglomerados (ver figuras 4.13 y 4.15) entrando en contacto directo con los gases reactantes.

Hay que tomar en cuenta que el difractograma a bajo ángulo de los materiales $\text{CrMo/ZrO}_2\text{-SBA15}$ y $\text{Mo/ZrO}_2\text{-SBA15}$ (figura 4.2) define que la estructura no contiene microporos dentro de las paredes de los mesoporos primarios, anulando la formación de redes de poros conectados en 2D debido al injerto del ZrO_2 , afectando su actividad.

En promedio, se logran máximas conversiones a tiempos cortos de reacción (~10 h) alcanzando, en forma general, la estabilidad a $800\text{ }^\circ\text{C}$. Máximas conversiones en R3 (95 – 100 %) se presentan a tiempos de reacción mayores de 15 horas y una temperatura de $850\text{ }^\circ\text{C}$, bajo estas mismas condiciones de operación la selectividad hacia la formación de carbono decrece significativamente (figura 4.27), por lo tanto se produce una mayor cantidad de H_2 . Análisis termodinámicos han mostrado que la formación de carbón se evita trabajando con la misma relación de alimentación utilizada a temperaturas en el rango de $950\text{ a }1000\text{ }^\circ\text{C}$ ^[49].

La distinción de eficiencia de materiales confirma la característica del La_2O_3 el cual provee una mayor actividad y estabilidad estructural al ZrO_2 . A pesar de que el catalizador $\text{CrMo/La}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ logró la mayor conversión de CH_4 en R1, en comparación con el resto de los materiales, no logra alcanzar el estado de equilibrio conforme transcurre el tiempo de reacción, sumando a esto la mala distribución de los metales (sitios activos) concentrados en zonas puntales y no distribuidos en la superficie del catalizador (figura 4.19), lo hace un material catalíticamente inestable.

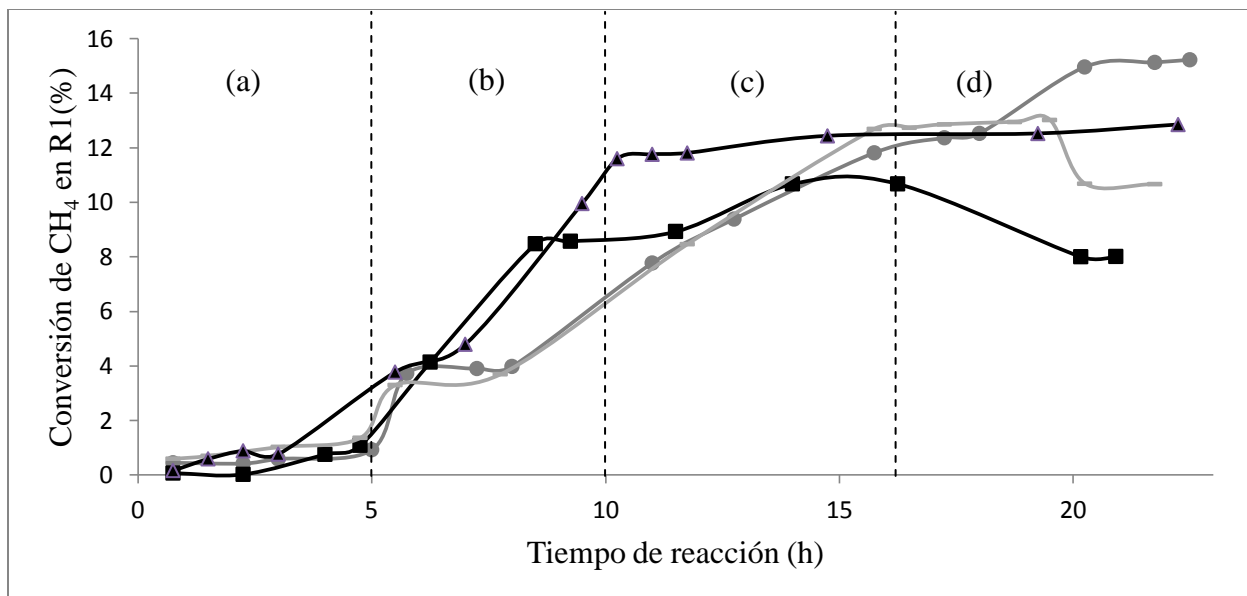


Figura 4.21 Conversión de CH₄ en R1 con relación molar CH₄:H₂S de 1:12 a (a) 600°C, (b) 700°C, (c) 800°C y (d) 850°C de los materiales: ■ Mo/La₂O₃-ZrO₂, ● CrMo/La₂O₃-ZrO₂, ▲ Mo/ZrO₂-SBA15 y ⊠ CrMo/ZrO₂-SBA15.

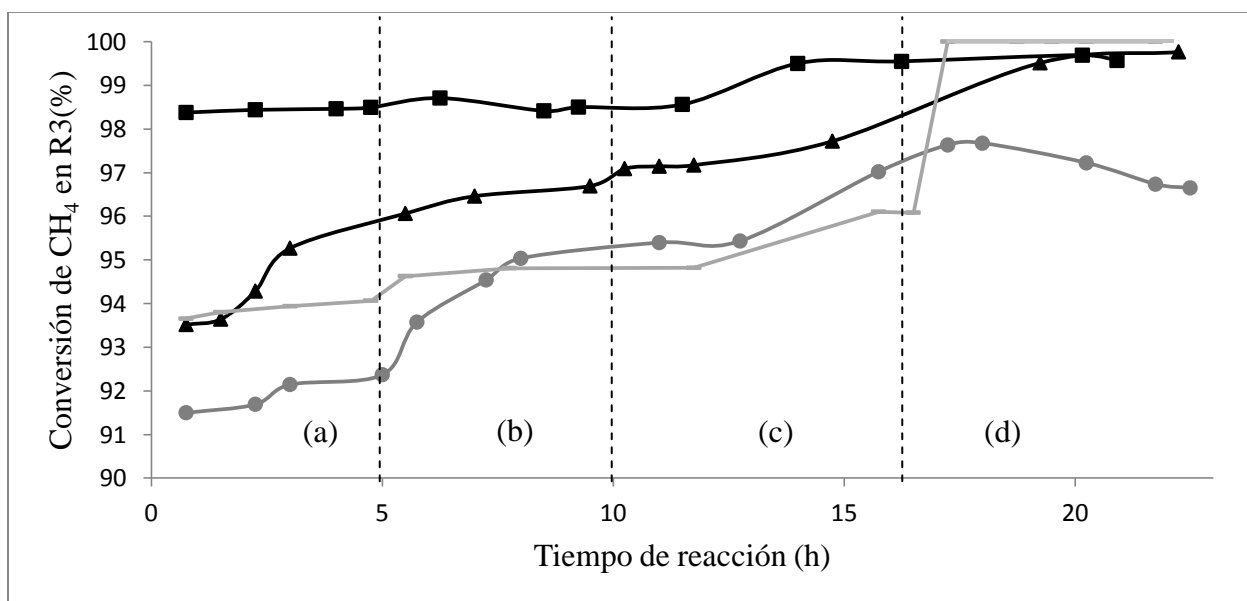


Figura 4.22 Conversión de CH₄ en R3 con relación molar CH₄:H₂S de 1:12 a (a) 600°C, (b) 700°C, (c) 800°C y (d) 850°C de los materiales: ■ Mo/La₂O₃-ZrO₂, ● CrMo/La₂O₃-ZrO₂, ▲ Mo/ZrO₂-SBA15 y ⊠ CrMo/ZrO₂-SBA15.

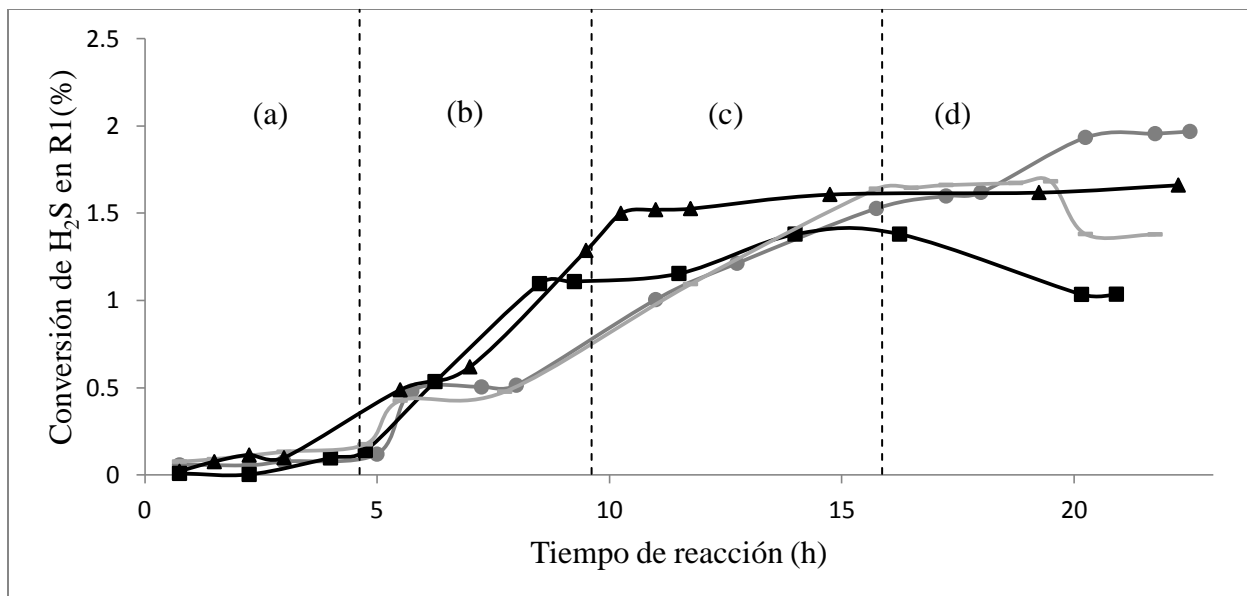


Figura 4.23 Conversión de H₂S en R1 con relación molar CH₄:H₂S de 1:12 a (a) 600°C, (b) 700°C, (c) 800°C y (d) 850°C de los materiales: \blacksquare Mo/La₂O₃-ZrO₂, \bullet CrMo/La₂O₃-ZrO₂, \blacktriangle Mo/ZrO₂-SBA15 y $\text{---}\text{---}$ CrMo/ZrO₂-SBA15.

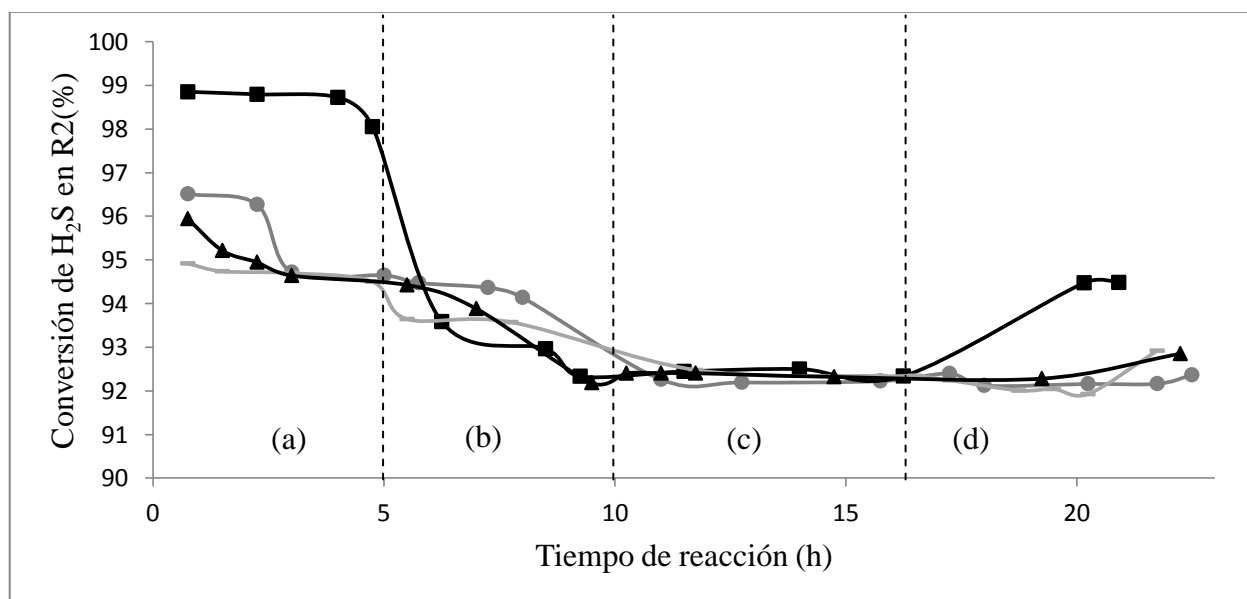


Figura 4.24 Conversión de H₂S en R2 con relación molar CH₄:H₂S de 1:12 a (a) 600°C, (b) 700°C, (c) 800°C y (d) 850°C de los materiales: \blacksquare Mo/La₂O₃-ZrO₂, \bullet CrMo/La₂O₃-ZrO₂, \blacktriangle Mo/ZrO₂-SBA15 y $\text{---}\text{---}$ CrMo/ZrO₂-SBA15.

En las figuras 4.25 y 4.26 se observan el porcentaje de selectividad a CS₂ (16 %) y de producción de hidrógeno (64 %). El porcentaje de selectividad a CS₂ se incrementa conforme aumenta el tiempo de reacción, en forma proporcional a la adición de energía. El soporte Mo/La₂O₃-ZrO₂ presentó los porcentuales máximos de producción de hidrógeno correspondiente a la efectividad del MoS₂ en la descomposición del sulfuro de hidrógeno. Por otro lado, el soporte Mo/ZrO₂-SBA15 presentó a menor tiempo de reacción y temperatura selectividades máximas hacia CS₂ con alta estabilidad como consecuencia de su capacidad en la generación de intermediarios de tipo ión carbonio, necesarios para que la desintegración de hidrocarburo se lleve a efecto.

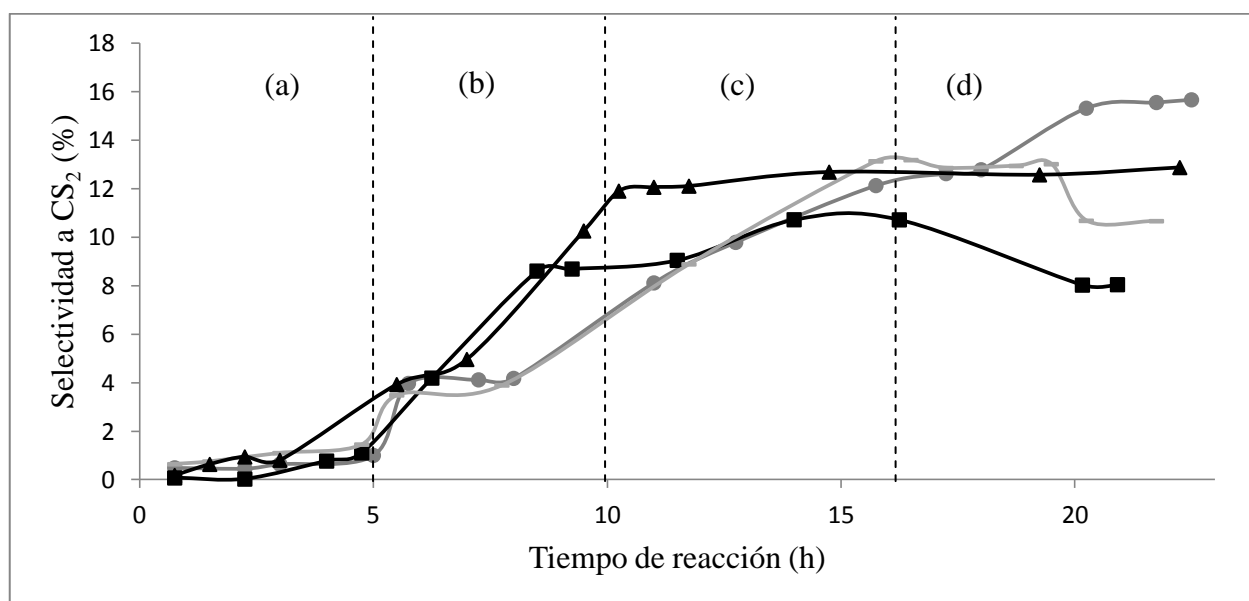


Figura 4.25 Selectividad a CS₂ con relación molar CH₄:H₂S de 1:12 a (a) 600°C, (b) 700°C, (c) 800°C y (d) 850°C de los materiales: ■ Mo/La₂O₃-ZrO₂, ● CrMo/La₂O₃-ZrO₂, ▲ Mo/ZrO₂-SBA15 y + CrMo/ZrO₂-SBA15.

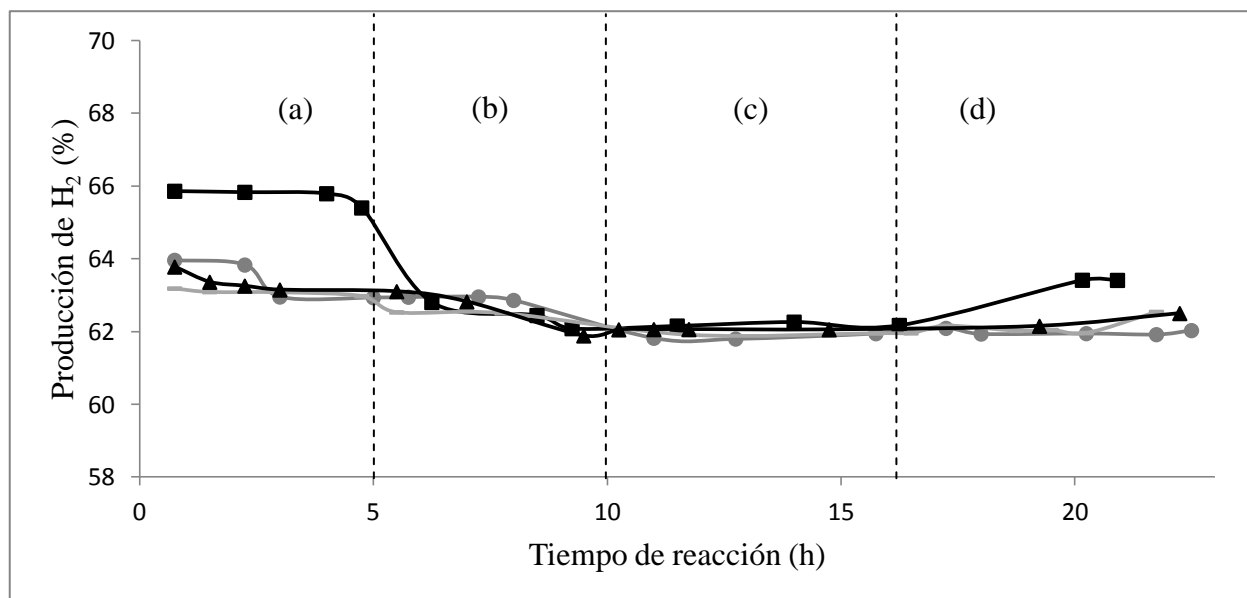


Figura 4.26 Producción de H₂ con relación molar CH₄:H₂S de 1:12 a (a) 600°C, (b) 700°C, (c) 800°C y (d) 850°C de los materiales: ■ Mo/La₂O₃-ZrO₂, ● CrMo/La₂O₃-ZrO₂, ▲ Mo/ZrO₂-SBA15 y + CrMo/ZrO₂-SBA15.

Por último, las figuras 4.27 y 4.28 muestran la selectividad de las reacciones de conversión del CH₄ a C y del H₂S a S₂, respectivamente.

Alta selectividad hacia carbono se presentan en las primeras horas de reacción a una temperatura de 600 °C, condiciones en las que el metano se desintegra catalíticamente sin reformarse (ver figuras 4.21 y 4.22); conforme el tiempo de reacción y la temperatura se incrementan, la selectividad a C disminuye notablemente hasta alcanzar 82 % como límite inferior. También, se logra alta selectividad del H₂S a S₂, es importante ya que actúa como intermediario en la reformación del metano con sulfuro de hidrógeno.

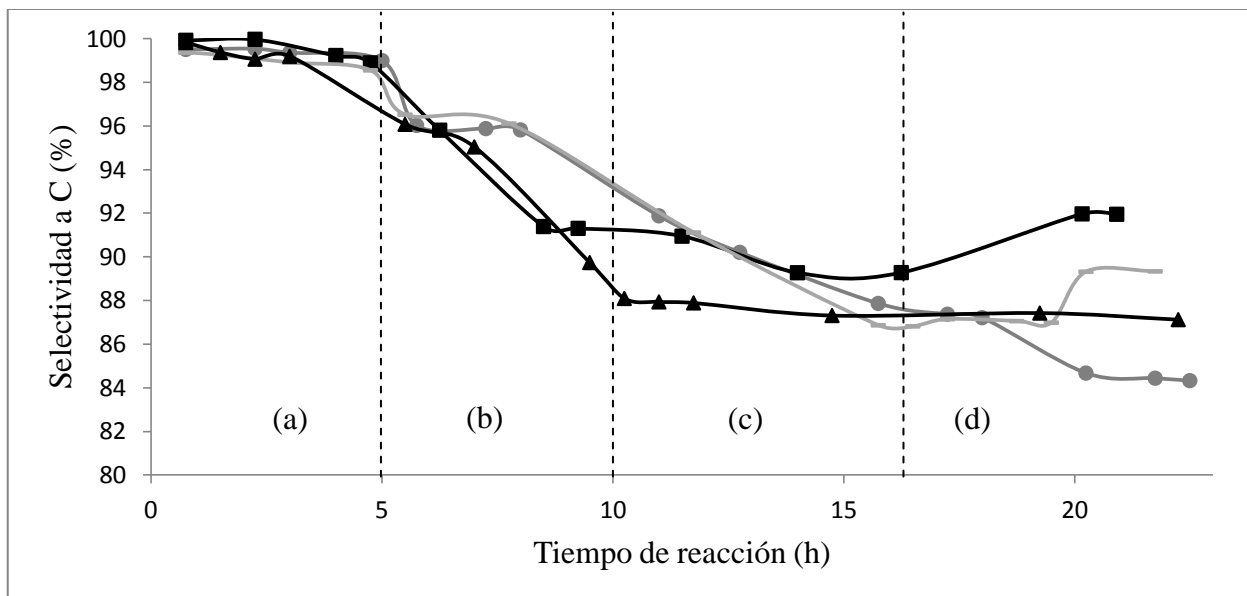


Figura 4.27 Selectividad a C con relación molar $\text{CH}_4:\text{H}_2\text{S}$ de 1:12 a (a) 600°C , (b) 700°C , (c) 800°C y (d) 850°C de los materiales: \blacksquare Mo/La₂O₃-ZrO₂, \bullet CrMo/La₂O₃-ZrO₂, \blacktriangle Mo/ZrO₂-SBA15 y \blacklozenge CrMo/ZrO₂-SBA15.

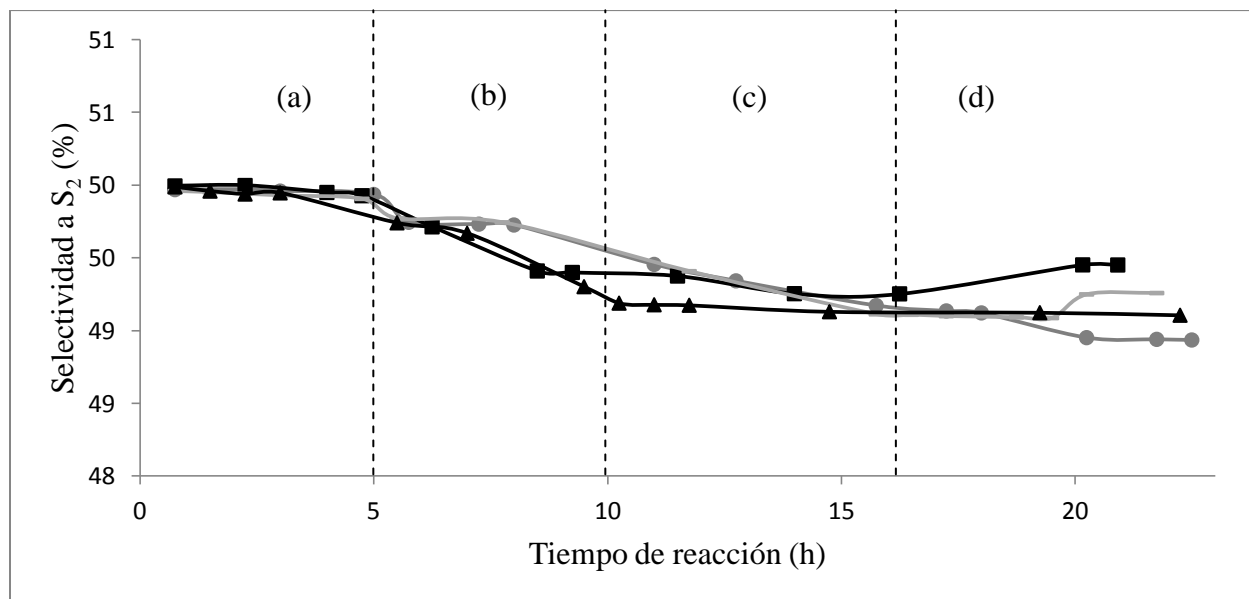


Figura 4.28 Selectividad a S₂ con relación molar $\text{CH}_4:\text{H}_2\text{S}$ de 1:12 a (a) 600°C , (b) 700°C , (c) 800°C y (d) 850°C de los materiales: \blacksquare Mo/La₂O₃-ZrO₂, \bullet CrMo/La₂O₃-ZrO₂, \blacktriangle Mo/ZrO₂-SBA15 y \blacklozenge CrMo/ZrO₂-SBA15.

Como resultados generales de la evaluación catalítica, se puede decir que de los cuatro catalizadores investigados, el Mo/La₂O₃-ZrO₂ es el mejor, obteniendo con él, la más alta producción de hidrógeno ~64 %.

Como aspecto positivo están las conversiones altas de CH₄ y H₂S en el sistema reactivo global, lo cual se traduce en importante producción de H₂ y S₂ a temperaturas no altas, a pesar de que todos los catalizadores estudiados coinciden en presentar isothermas de adsorción tipo III e histéresis tipo H3 a 800 °C, característicos de materiales macroporosos o no porosos (agregados de partículas laminares), infiriéndose que la reacción se lleva a cabo en la superficie del catalizador sin verse afectado por el tamaño y/o tipo de poro.

Sin embargo, en el bajo intervalo de temperaturas que se estudió, las conversiones de metano en la reacción 1 y la selectividad a CS₂ en esa reacción son bajas. Además, hay una alta selectividad a carbono con las consecuencias negativas sobre el catalizador.

Por lo anterior, en la siguiente etapa experimental, en la cual el objetivo principal es estudiar la cinética del sistema reactivo, se tomó la decisión de manejar un intervalo de temperaturas mayor, utilizando el catalizador que resultó ser el mejor en el análisis anterior.

Con el propósito de establecer con mejores bases el nuevo intervalo de temperaturas, se hizo un análisis termodinámico cuyos resultados se describen en la sección 4.4.

4.3 Caracterización de los catalizadores después de reacción (AR)

4.3.1 Difracción de rayos X

Las figuras 4.29 y 4.30 muestran la comparación de difractogramas obtenidos antes de reacción (BR) y después de reacción (AR) de los materiales CrMo/ZrO₂-SBA15, Mo/ZrO₂-SBA15 y CrMo/La₂O₃-ZrO₂, Mo/La₂O₃-ZrO₂, respectivamente. En ambas se observan la aparición de nuevos elementos a causa de la descomposición térmica del H₂S y la conversión del metano sobre los metales de transición generando sulfuros y carburos, respectivamente. Algunos picos

característicos de la ZrO_2 se mantuvieron presentes después de reacción, con una visible disminución de intensidad. En la sección 4.1, del presente documento, se mencionó que la impregnación de un segundo metal en el soporte de ZrO_2 modificado incentiva considerablemente la sinterización a menor temperatura^[28, 48], brindándole fuerza y resistencia al catalizador. Este hecho se constata al observar picos con mayor intensidad y frecuencia en los patrones de difracción después de reacción de aquellos catalizadores impregnados con cromo; sin embargo, es mayor la presencia de carburos disminuyendo así la actividad catalítica.

Con base en lo anterior y con el fin de evidenciar la presencia de depósitos de carbono y sulfuros metálicos como centros activos en el catalizador $Mo/La_2O_3-ZrO_2$ después de someterlo a reacción y correlacionar su grado de aparición con el rango de temperaturas utilizados, se analizó la estabilidad térmica del mismo después de su desempeño en la etapa de evaluación catalítica llevado a cabo en un intervalo de temperaturas de reacción de 600 a 850 °C ($Mo/La_2O_3-ZrO_2/AR$ -evaluación catalítica) y después de su desempeño en la etapa de estudio de la cinética del sistema reactivo llevado a cabo en un intervalo de temperaturas de reacción de 750 - 1050 °C ($Mo/La_2O_3-ZrO_2/AR$ -cinética química).

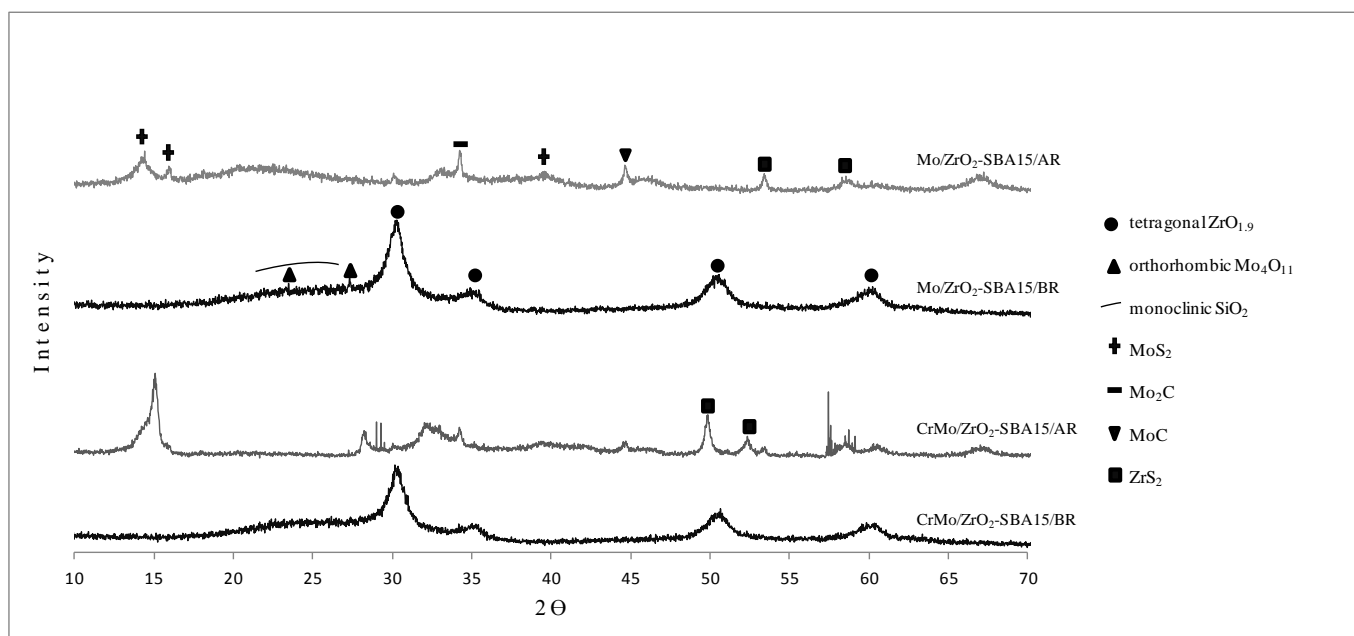


Figura 4.29 Patrones de Difracción de Rayos X de los materiales Mo/ZrO_2 -SBA15 y $CrMo/ZrO_2$ -SBA15 antes de reacción (BR) y después de reacción (AR).

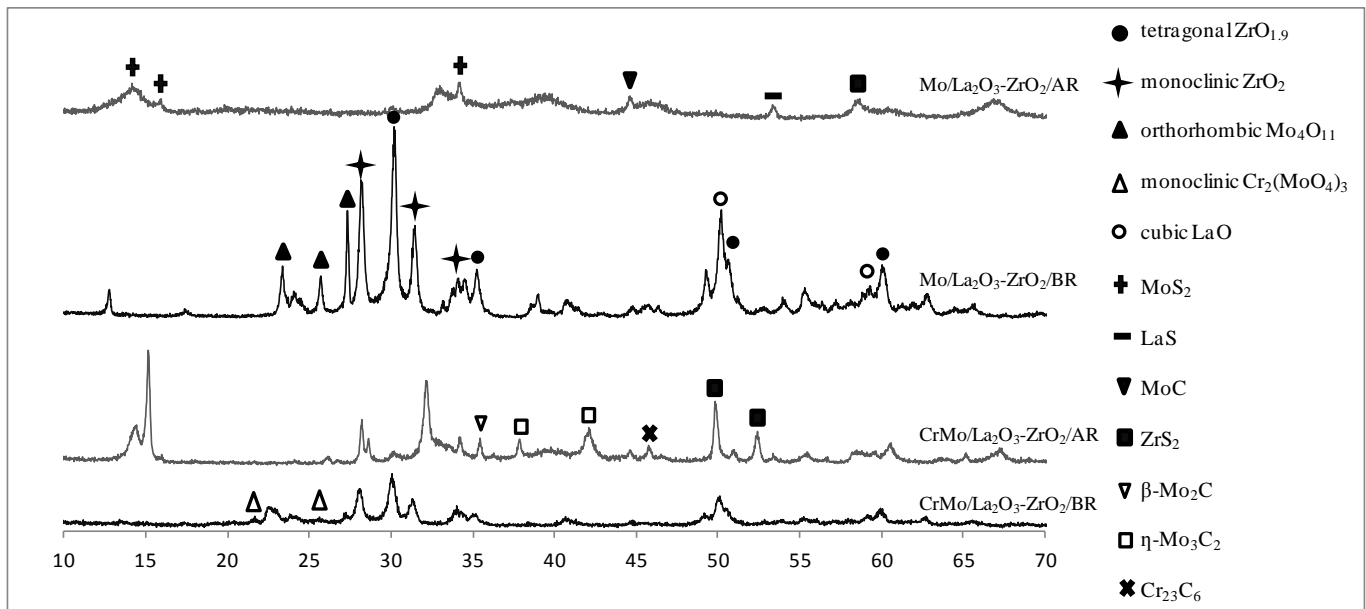


Figura 4.30 Patrones de Difracción de Rayos X de los materiales Mo/La₂O₃-ZrO₂ y CrMo/La₂O₃-ZrO₂ antes de reacción (BR) y después de reacción (AR).

4.3.2 Análisis termogravimétrico (TGA – DSC)

En la figura 4.31 se muestran los termogramas correspondientes al perfil (a) TGA-DTG y (b) DSC en atmósfera de aire desde temperatura ambiente hasta 1000 °C del material Mo/La₂O₃-ZrO₂/AR-evaluación catalítica. El porcentaje de masa final obtenido fue de 82 %, valor corregido por el porcentaje de masa perdido debido a los gases y humedad adsorbidos del medio ambiente de alrededor de un 5 % reflejado con una endoterma de deshidratación en el perfil DSC en el intervalo de temperaturas de ~60 a 120 °C.

A temperaturas cercanas a los 340 °C se presenta el pico exotérmico característico de la oxidación del MoC^[65-66], contribuyendo a una pérdida de masa del 1.5 %. La intensidad del pico refiere a un proceso de rápida oxidación. Los tres siguientes picos exotérmicos mostrados en el perfil DSC (~545 a 650 °C) se deben a la disociación de los sulfuros de metales presentes en el catalizador MoS₂, ZrS₂ y LaS respectivamente^[65, 68]. Dado que el análisis se realiza en una atmósfera oxidante, el azufre liberado durante las disociaciones es oxidado a SO₂^[68], reflejándose en una pérdida de peso total de ~8 %. Por último, se presenta una pérdida de masa de ~10 %

correspondiente a un proceso endotérmico con forma característica de la descomposición del material.

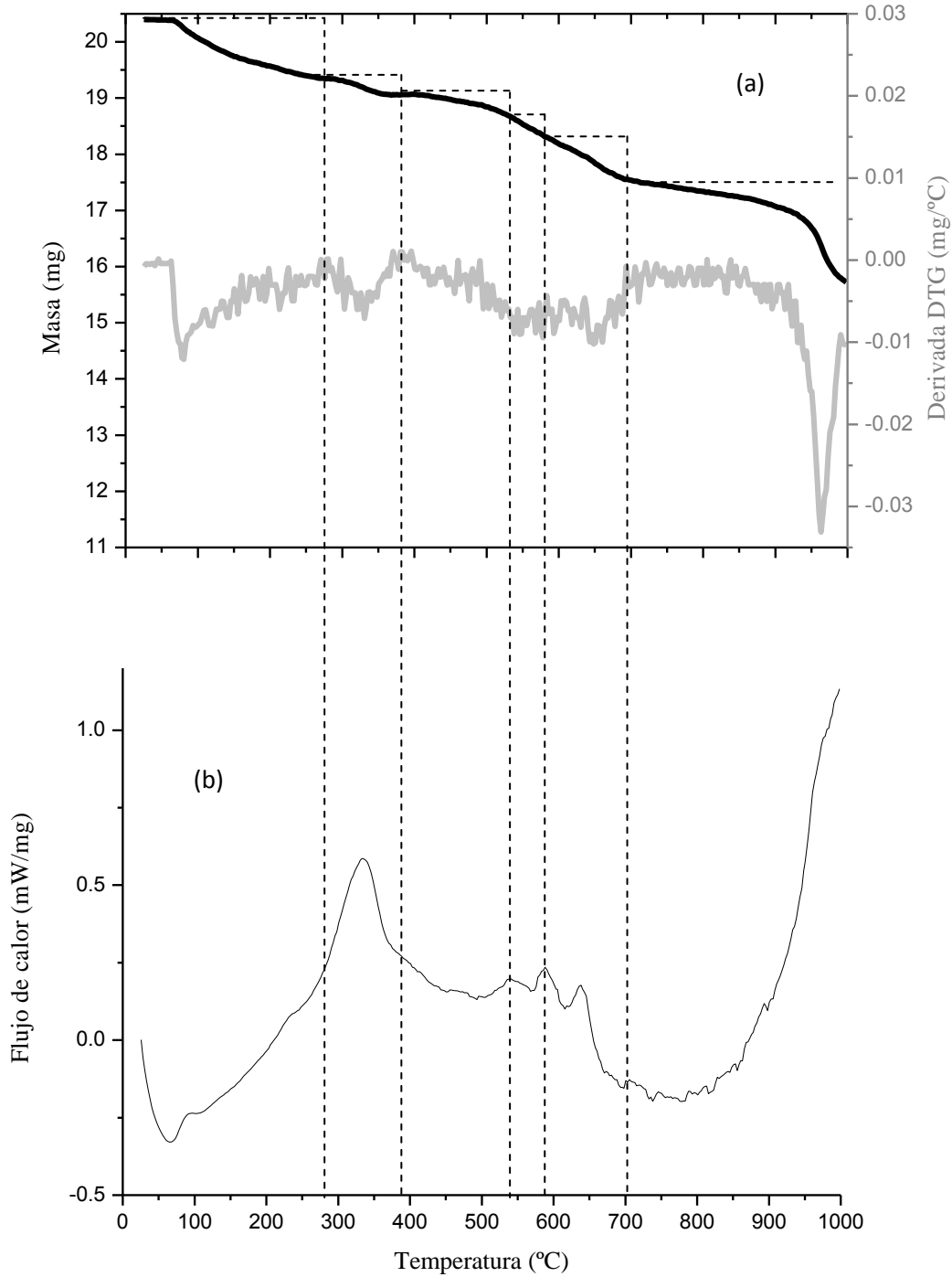


Figura 4.31 Perfil (a)TGA-DTG y (b)DSC en atmósfera de aire, desde temperatura ambiente hasta 1000°C, del material Mo/La₂O₃-ZrO₂ después de reacción (AR – evaluación catalítica).

En la figura 4.32 se muestran los termogramas correspondientes al perfil (a) TGA-DTG y (b) DSC en atmósfera de aire desde temperatura ambiente hasta 1000°C del material Mo/La₂O₃-ZrO₂/AR-cinética química. El porcentaje de masa final obtenido fue de 87 %, valor corregido por el porcentaje de masa perdido debido a los gases y humedad adsorbidos del medio ambiente de alrededor de un 1.2 % reflejado con una endoterma de deshidratación en el perfil DSC en el intervalo de temperaturas de ~60 a 120 °C.

A temperaturas cercanas a los 235 °C se presenta el pico exotérmico característico de la oxidación del MoC^[65-66], contribuyendo a una pérdida de masa del 3.3 %. Los tres siguientes picos exotérmicos mostrados en el perfil DSC (~350 a 580 °C) se deben de igual manera a la disociación de los sulfuros de metales presentes en el catalizador MoS₂, ZrS₂ y LaS respectivamente. Dado que el análisis se realiza en una atmósfera oxidante, el azufre liberado durante las disociaciones es oxidado a SO₂, reflejándose en una pérdida de peso total de ~4.6 %. Por último, se presenta una pérdida de masa de ~6 % correspondiente a un proceso endotérmico con forma característica de la descomposición del material.

Las pérdidas de masa totales fueron 18 y 13 % para los materiales Mo/La₂O₃-ZrO₂/AR-evaluación catalítica y Mo/La₂O₃-ZrO₂/AR-cinética química, respectivamente. Se puede interpretar, de acuerdo a Huang C. y T-Raissi A.^[49], que la obtención de un menor porcentual de pérdida de peso para el Mo/La₂O₃-ZrO₂/AR-cinética química se debe a que a temperaturas de reacción de 950 °C o mayores, bajo las condiciones de operación utilizadas en la reacción, la formación de carbón decrece considerablemente, logrando mayor actividad y estabilidad térmica del catalizador.

El desempeño catalítico en la etapa de estudio de la cinética del sistema reactivo llevado a cabo en un intervalo de temperaturas de reacción de 750 - 1050 °C (Mo/La₂O₃-ZrO₂/AR-cinética química) generó mayores conversiones de la reformación del metano con sulfuro de hidrógeno, aumentando la producción de azufre y como consecuencia de los sulfuros metálicos en la superficie del catalizador. Cuando se aumenta la cantidad de sulfuros metálicos disminuye sistemáticamente el valor de la temperatura de combustión para carbono y azufre, denotando una mayor presencia de fases lábiles y presumiblemente más activas.

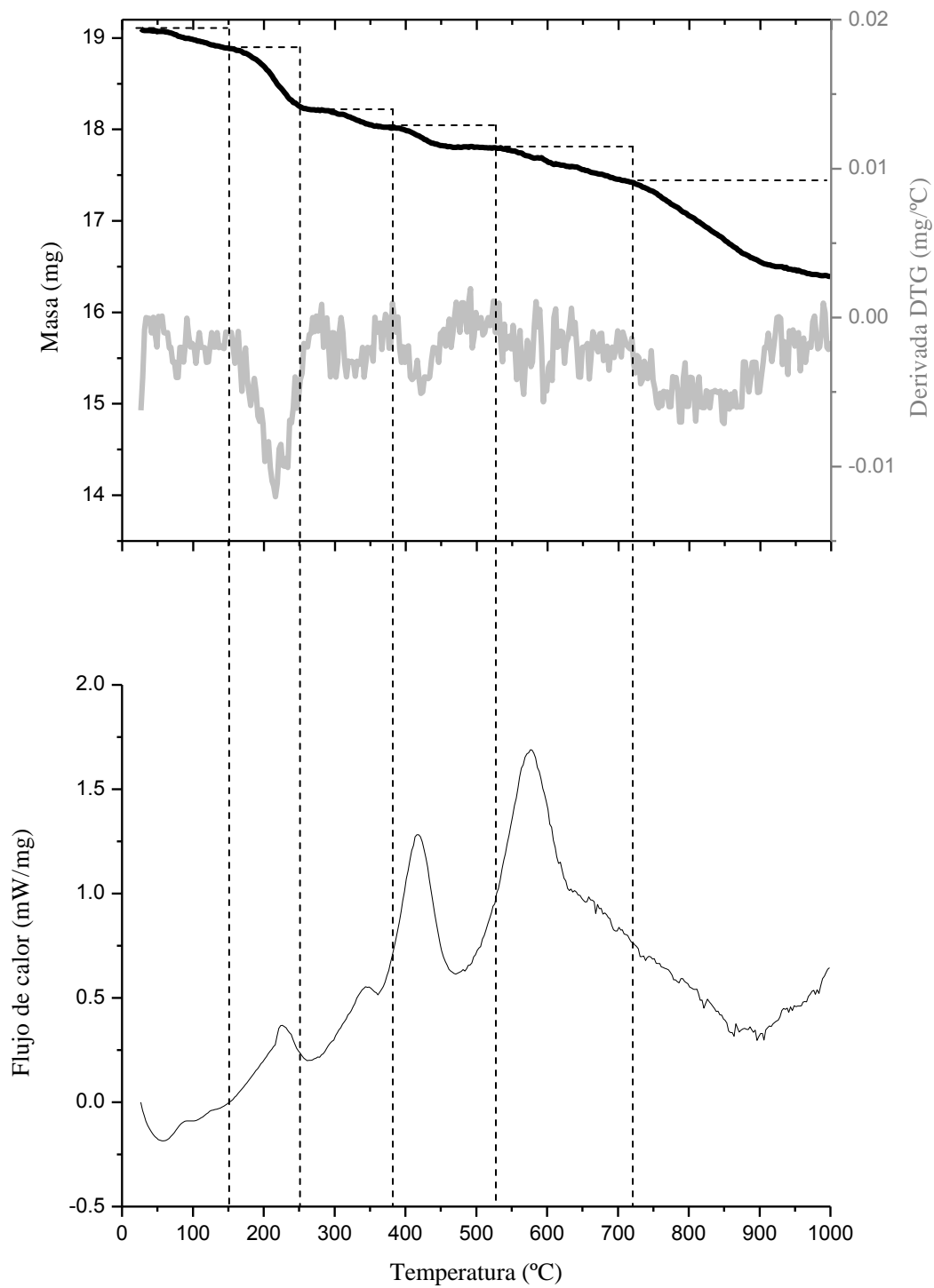


Figura 4.32 Perfil (a)TGA-DTG y (b)DSC en atmósfera de aire, desde temperatura ambiente hasta 1000°C, del material Mo/La₂O₃-ZrO₂ después de reacción (AR – cinética química).

4.3.3 Espectroscopía de infrarrojo con reflectancia difusa DRIFTS

La figura 4.33 confirma los resultados discutidos en el apartado 4.3.1, con los espectrogramas de infrarrojo del Mo/La₂O₃-ZrO₂ antes de reacción (BR) y después de reacción (Mo/La₂O₃-ZrO₂/AR-evaluación catalítica y Mo/La₂O₃-ZrO₂/AR-cinética química) a 400, 600 y 900 °C. Se detecta la liberación de las moléculas de SO₂ y CO₂ a temperaturas menores para el caso del Mo/La₂O₃-ZrO₂/AR-cinética química, ver tabla 4.2 para la identificación de bandas características. Esto sugiere mayor facilidad de regeneración del catalizador, evitando la desactivación del catalizador por ensuciamiento debido al depósito de residuos carbonosos que queden retenidos fuertemente en la superficie del catalizador.

Dado que se utilizó la técnica de pastillas de KBr para la manipulación de las muestras sólidas, los espectros resultantes presentan bandas a 3.45 y 1.64 cm⁻¹ debidas a la humedad absorbida^[67].

Tabla 4.2 Moléculas identificadas en los espectros de infrarrojo del Mo/La₂O₃-ZrO₂ antes de reacción (BR) y después de reacción (AR) a 400, 600 y 900 °C.

Molécula	Posición (cm ⁻¹)
Dióxido de carbono (CO ₂)	2349.3 720.5 667.3
Dióxido de azufre (SO ₂)	1308-1340 1135-1180
Vapor de agua (H ₂ O)	3710

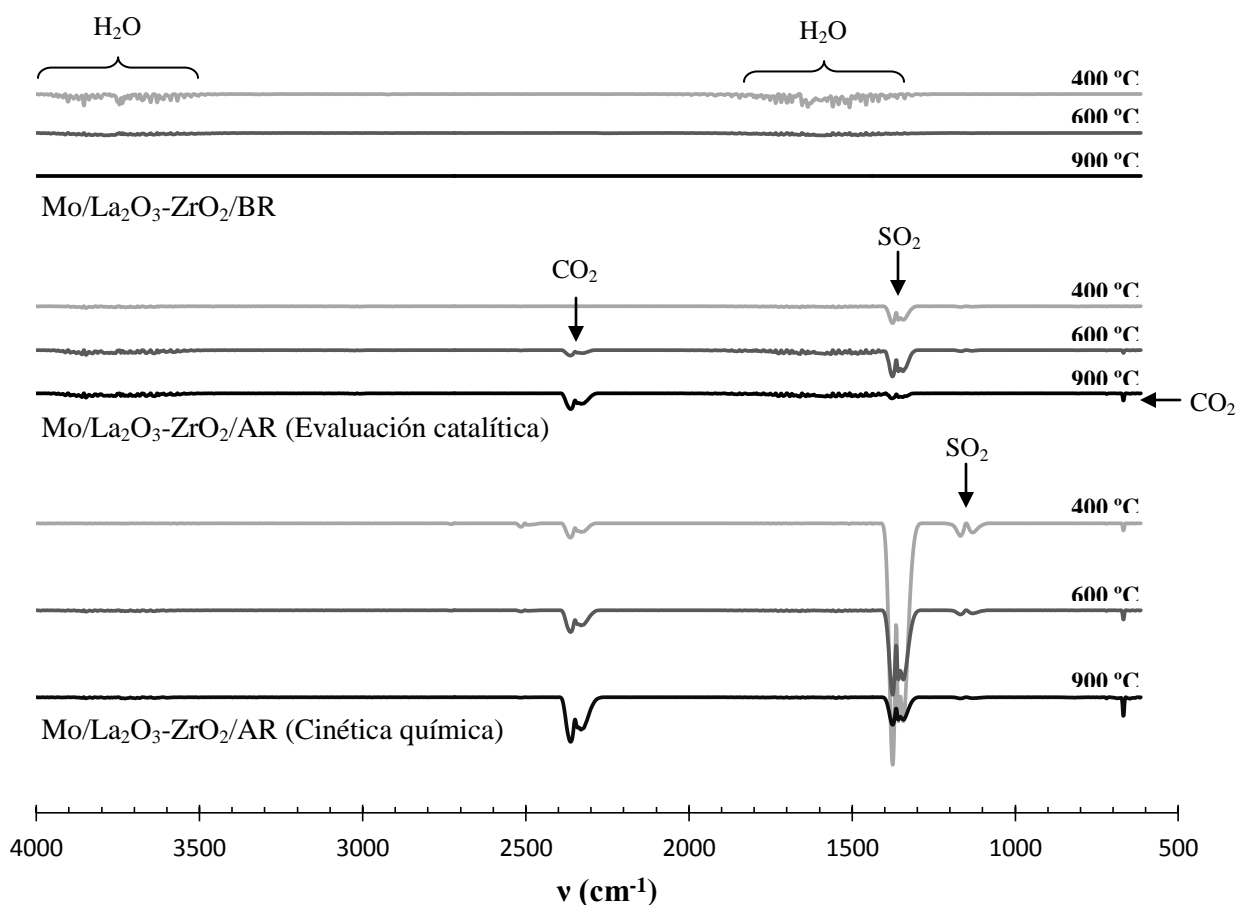


Figura 4.33 Espectros de infrarrojo del Mo/La₂O₃-ZrO₂ antes de reacción (BR) y después de reacción (AR) a 400, 600 y 900 °C.

4.3.4 Microscopía electrónica de transmisión de electrones con barrido (STEM)

La figura 4.34 muestra la micrografía STEM representativa del material Mo/La₂O₃-ZrO₂ después de reacción (AR – evaluación catalítica), en (a), en el campo oscuro, se pueden observar ejemplos representativos de las franjas características de cristalitas de MoS₂. Las longitudes de las partículas de MoS₂ fueron ~35nm y formado por dos capas. Adicionalmente a esto, se observa la localización de los componentes en las partículas superficiales menos densas y en (b), mapeo químico por STEM-EDS, se observa en el área seleccionada de la muestra de estudio la existencia de depósitos de carbono (rojo) en el catalizador, no fue posible obtener un análisis cuantitativo representativo de los elementos constituyentes dado que las rejillas están hechas de carbón e interfiere en gran medida a la medición, como se evidencia en la figura reconociendo con pixeles rojos la parte donde el catalizador se encuentra ausente. La figura 4.35 muestra el espectro

resultante del análisis químico elemental EDS, con una incertidumbre estimada cerca del $\pm 23\%$ de los valores medidos, confirmando la identificación de los elementos constituyentes del catalizador $\text{CrMo/La}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ después de reacción (AR – evaluación catalítica), se excluyó al carbono para evitar lecturas erróneas.

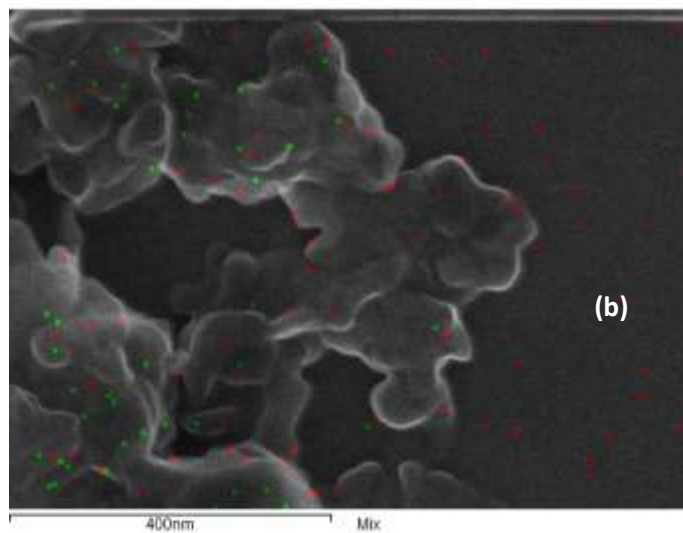
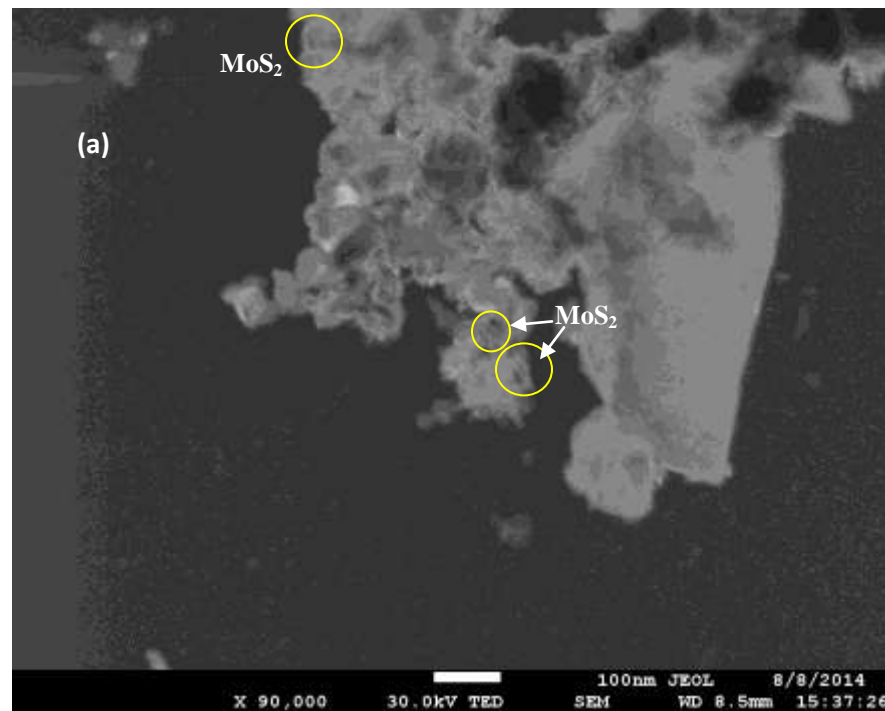


Figura 4.34 Micrografía STEM representativa del $\text{Mo/La}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ después de reacción (AR – evaluación catalítica), (a) campo oscuro y (b) electrones secundarios (presencia de C).

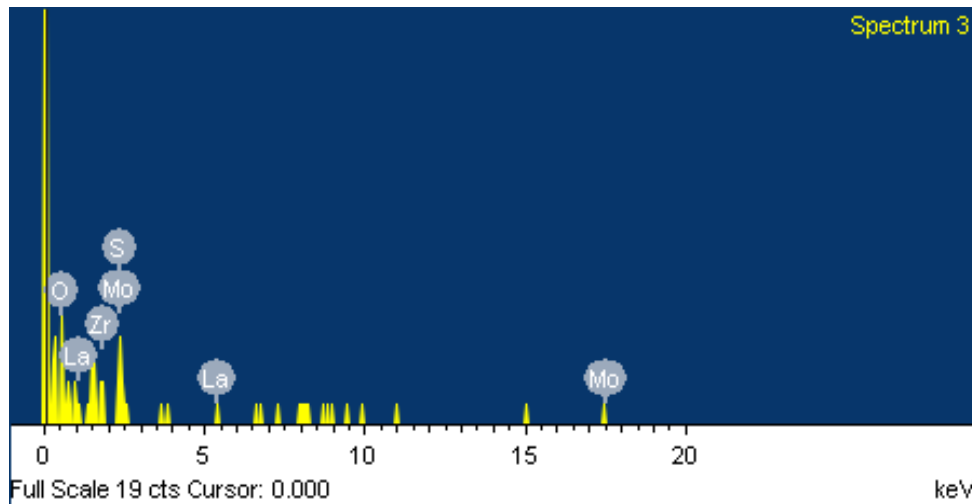


Figura 4.35 Análisis químico elemental EDS representativo del material Mo/La₂O₃-ZrO₂ después de reacción (AR – evaluación catalítica).

4.4 Termodinámica de la reformación del metano con sulfuro de hidrógeno

Se tomaron en cuenta dos reacciones independientes para el estudio del equilibrio químico, considerando que como las temperaturas son altas, se puede suponer que la pirolisis del metano es no significativa^[49]

(1) La reacción CH₄-H₂S;

(2) La descomposición del H₂S;



La tabla 4.3 muestra los datos termodinámicos de las sustancias químicas que toman parte de estas dos reacciones.

Tabla 4.3 Datos termodinámicos de las sustancias químicas involucradas

Gas	a T=25 °C	C _p =a+bT+cT ² +dT ³ J/molK				a T=25 °C	a T=25 °C
	ΔH ^f J/mol	a	bx10 ³	cx10 ⁶	dx10 ⁹	ΔG ^f J/mol	S° J/mol K
CH ₄	-74900	19.25	5.21E-02	1.20E-05	-1.13E-08	-50870	186.27
H ₂ S	-20180	31.94	1.44E-03	2.43E-05	-1.18E-08	-33080	205.77
H ₂	0	27.14	9.27E-03	-1.38E-05	7.65E-09	0	130.5
CS ₂	117100	27.44	8.13E-02	-7.67E-05	2.67E-08	66950	237.78
S ₂	129788	35.9	1.26E-03	---	---	79700	228.03

Las constantes de equilibrio fueron calculadas en un intervalo de temperaturas de 600 a 1050 °C. En la tabla 4.4 se muestra a la reformación del metano con H₂S (R1) como una reacción termodinámicamente favorable al alcanzar temperaturas del orden de los 950 °C, determinando valores de las constantes de equilibrio mayores a la unidad. Lo que se observa en la tabla 4.5 confirma esta aseveración al obtenerse valores de ΔG° negativos a esa temperatura, por lo tanto, los productos son favorecidos sobre los reactivos en el equilibrio para R1.

Por el contrario, la descomposición de H₂S (R2), se ve desfavorecida termodinámicamente al resultar constantes de equilibrio con valores muy por debajo de la unidad a temperaturas de 600-700 °C, incrementándose al aumentar la temperatura, logrando alcanzar valores de ΔG° negativos hasta temperaturas mayores de 1550 °C.

Tabla 4.4 Constantes de equilibrio a diferentes temperaturas de reacción

Constantes de equilibrio	Temperaturas (°C)					
	600	700	800	850	950	1050
K1	4.461E-05	1.704E-03	3.369E-02	1.234E-01	1.212	8.502
K2	3.486E-06	4.501E-05	3.634E-04	8.999E-04	4.429E-03	1.718E-02

De acuerdo con la tabla 4.4, y los valores positivos de ΔH° y ΔS° resultantes en todo el intervalo de temperaturas (ver tabla 4.5), ambas reacciones se desarrollan espontáneamente a altas temperaturas. A bajas temperaturas, las reacciones son espontáneas en dirección inversa.

Por lo anterior se tomó la decisión de investigar un intervalo de temperaturas de 750 °C a 1050 °C en la siguiente etapa del proyecto.

Tabla 4.5 Valores que afectan a ΔG° en la relación $\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ$

		Temperaturas (°C)					
		600	700	800	850	950	1050
ΔH° J/mol	R1	256283.94	258270.21	259765.71	260383.71	261498.96	262678.61
	R2	180284.30	181034.57	181574.35	181791.17	182183.17	182622.57
ΔS° J/mol K	R1	210.01	212.17	213.63	214.20	215.15	216.07
	R2	98.07	98.88	99.41	99.61	99.95	100.29
ΔG° J/mol	R1	72712.81	51570.16	30248.71	19539.17	-1956.18	-23543.41
	R2	91215.41	80969.02	70656.49	65482.83	55108.81	44701.72

Con el propósito de hacer una comparación entre lo esperado termodinámicamente y lo observado en el proceso catalítico dentro del intervalo de temperatura bajo ya estudiado, se calcularon las conversiones de los reactivos y rendimientos de los productos al equilibrio del sistema de estudio en función de la temperatura y relaciones molares de alimentación y se muestran en las figuras 4.36 - 4.40. El factor de mayor influencia para la conversión del CH₄ es la temperatura, logrando conversiones de 100 % a temperaturas mayores de 850 °C para una relación molar de alimentación 1:12 (ver la figura 4.36).

Estequiométricamente un mol de CH₄ producirá un mol de CS₂, la figura 4.37 muestra valores que no corresponden a esta teoría. Se obtienen al equilibrio rendimientos alejados del 100 %, llegando a un máximo de 80 % a 850 °C y relación molar de alimentación 1:12.

Estos resultados sugieren que la reacción de la pirolisis del CH_4 se lleva a cabo simultáneamente con la reacción de reformación y de la descomposición del H_2S . Siendo esta una observación precautoria de la posible formación de carbón sólido en la superficie el catalizador, causando su desactivación, es conveniente analizar de acuerdo con la figura 4.37 que conforme aumenta la cantidad de H_2S en la alimentación menor es la selectividad del CH_4 hacia carbono.

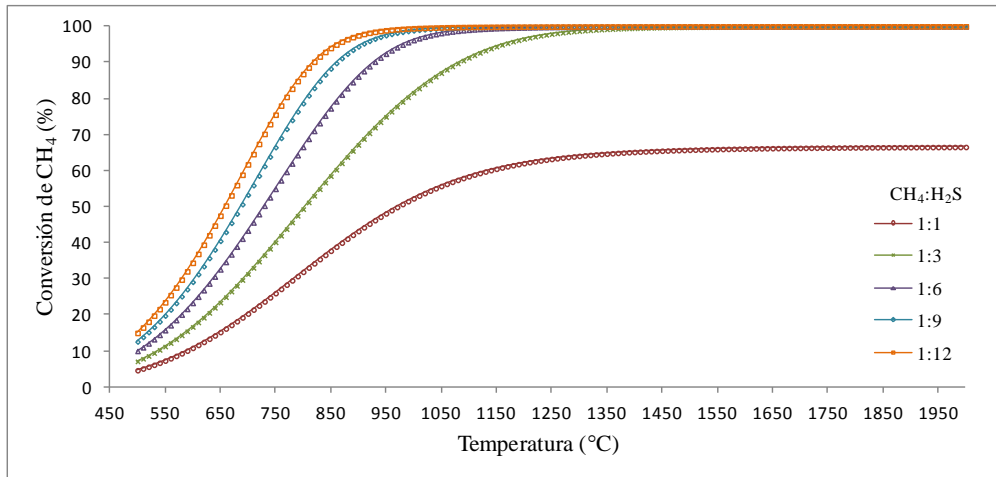


Figura 4.36 Conversión del CH_4 a varias temperaturas y relaciones molares de alimentación.

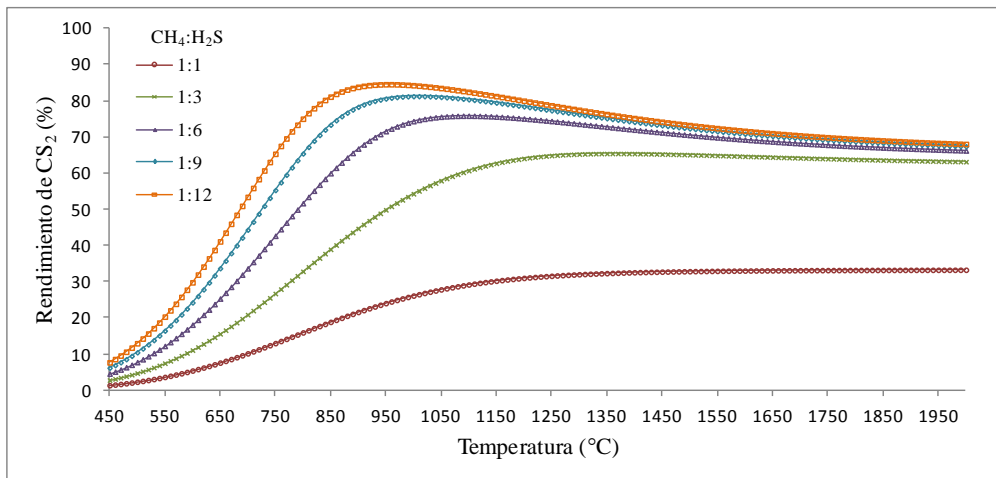


Figura 4.37 Rendimiento de CS_2 como una función de la temperatura y relaciones molares de alimentación.

Los valores de las constantes de equilibrio de R2 (descomposición del H_2S) son relativamente bajos en comparación con aquellos obtenidos para R1. La K_2 aumenta su valor conforme se incrementa la temperatura. Ejemplo preciso de este fenómeno se muestra en la figura 4.40 donde a temperaturas mayores de $850\text{ }^\circ\text{C}$ aparecen los primeros porcentuales del rendimiento de S_2 , alcanzando un máximo de 50% correspondiente a una relación molar de alimentación $1:12$. Sin embargo, la generación de S_2 a altas temperaturas es en su estado gaseoso afectando al mínimo el catalizador.

Las figuras 4.38 y 4.39 muestran los más bajos porcentuales de rendimiento de H_2 y conversiones en H_2S para la alimentación $1:12$. Sin embargo, la relación $1:12$ es útil porque propicia las conversiones altas de la reacción principal y porque el H_2S en exceso puede servir como un fluido de trabajo en un proceso de producción de H_2 siendo recirculado.

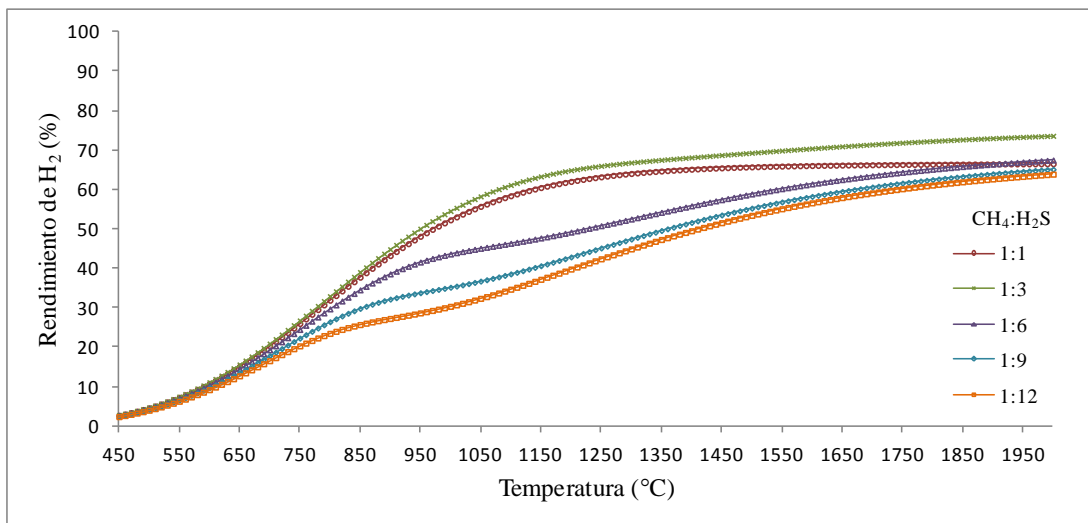


Figura 4.38 Rendimiento de H_2 como una función de la temperatura y relaciones molares de alimentación.

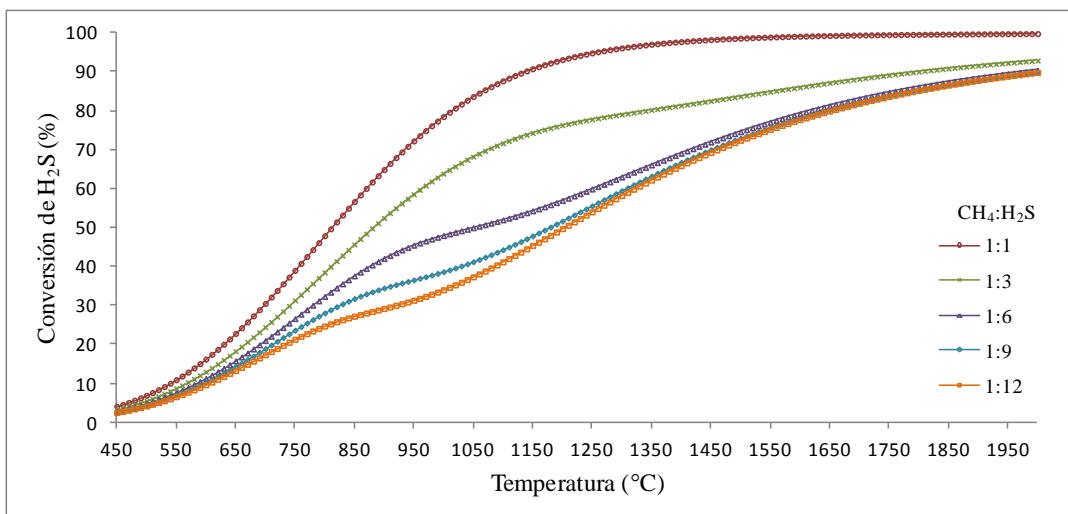


Figura 4.39 Conversión de H₂S como una función de la temperatura y relaciones molares de alimentación.

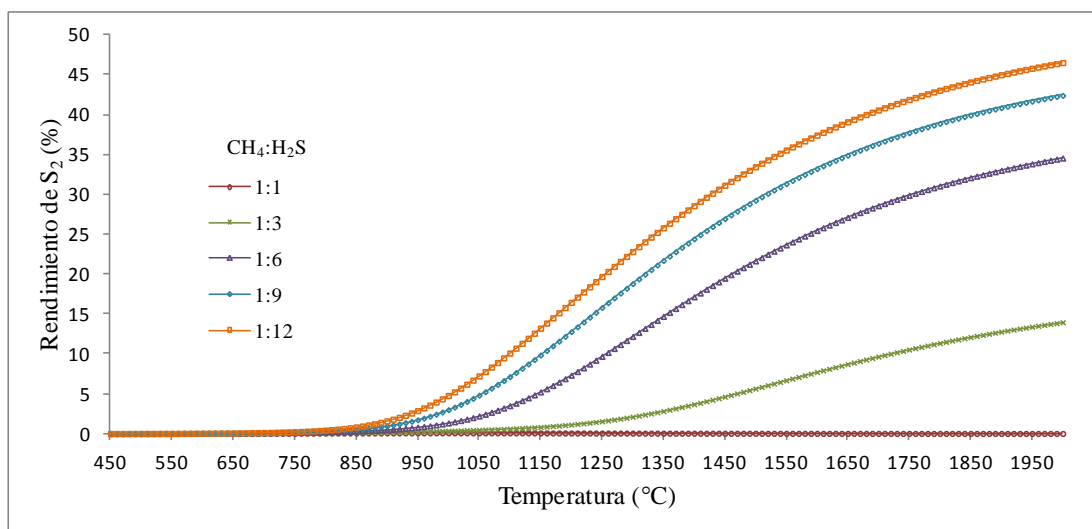


Figura 4.40 Rendimiento de S₂ como una función de la temperatura y relaciones molares de alimentación.

Un análisis comparativo entre los resultados experimentales de la reacción heterogénea con Mo/La₂O₃-ZrO₂ como catalizador y los valores respectivos obtenidos del equilibrio termodinámico; se muestra en la tabla 4.6.

Se observan las ventajas de un proceso catalítico. Con el uso del catalizador, se logró alcanzar las máximas conversiones de los reactivos y rendimientos de los productos a temperaturas considerablemente menores que las obtenidas en el equilibrio termodinámico (figuras 4.36 - 4.40); un ahorro de 200 grados centígrados para el caso del CH₄ y 1000 grados centígrados en la producción de H₂, conversión de H₂S y rendimiento de S₂.

Los resultados experimentales del rendimiento de CS₂ están alejados del equilibrio, esto debido a la alta selectividad del catalizador hacia la descomposición del sulfuro de hidrógeno y la formación de carbono en el intervalo de temperaturas propuestas.

Tabla 4.6 Comparación del desempeño termodinámico con el desempeño catalítico: catalizador Mo/La₂O₃-ZrO₂

Conversiones y rendimientos (%)										
	Reacción catalítica					Equilibrio termodinámico				
T (°C)	CH ₄	CS ₂	H ₂ S	H ₂	S ₂	CH ₄	CS ₂	H ₂ S	H ₂	S ₂
600	98.6	1.1	98.05	65.4	50	34.39	29.79	9.61	9.2	0.0392
700	98.8	8.4	93.04	62.47	49.41	61.69	53.41	17.31	16.55	0.1308
800	99.4	10.6	92.6	62.26	49.25	86.77	75.03	24.67	23.48	0.4305
850	99.6	8.8	94.5	63.4	49.2	93.98	81.12	27.21	25.72	0.8251

4.5 Estimación de los parámetros cinéticos

Se realizaron pruebas experimentales adicionales variando flujos molares de entrada con Mo/La₂O₃-ZrO₂ como catalizador, a causa de que mostró mejor desempeño catalítico, logrando alta selectividad hacia hidrógeno. Con los resultados del análisis termodinámico se estableció un nuevo intervalo de temperatura: 750 - 1050 °C, se incrementó la masa del catalizador a 3 g y se mantuvieron constantes el resto de los parámetros de operación. Los valores de flujos molares de alimentación utilizados se muestran en la tabla 3.3.

La velocidad global de la conversión de metano y la velocidad de conversión de sulfuro de hidrógeno a S₂ en el proceso de reformación a diferentes condiciones de entrada de gas pueden ser determinadas a partir de los datos experimentales. Primeramente, se obtienen las gráficas de la conversión total del metano (x_{CH_4}) y conversión del H₂S a S₂ (x_{S_2}) contra el tiempo de residencia, τ , figuras 4.41 y 4.42.

$$x_{CH_4} = \frac{\text{moles de } CH_4 \text{ que entran} - \text{moles de } CH_4 \text{ que salen}}{\text{moles de } CH_4 \text{ que entran}}$$

$$x_{S_2} = \frac{\text{moles de } S_2 \text{ que salen}}{\text{moles de } H_2S \text{ que entran}}$$

$$\tau = m_{cat}/F_{CH_4}^E$$

m_{cat} = masa del catalizador

$F_{CH_4}^E$ = flujo molar de entrada del metano

Las figuras 4.41 y 4.42 muestran un incremento de conversión conforme aumenta el tiempo de residencia a temperatura constante; como la masa del catalizador se mantiene constante durante todo el tiempo de reacción, este comportamiento se debe a la variación de los flujos molares de entrada del metano. Es decir, a menores flujos de alimentación, mayores son los tiempos de residencia y las conversiones obtenidas. Adicionalmente a lo anterior, se observa que a mayor temperatura las conversiones aumentan, disminuyendo a su vez la diferencia entre los valores de las conversiones a medida que aumenta τ .

Las figuras 4.43 y 4.44 muestran las relaciones entre la conversión total del metano y el tiempo de residencia, y entre la conversión del sulfuro de hidrógeno a S₂ y el tiempo de residencia si se expresan analíticamente bajo la forma de una función polinomial de tercer grado:

$$x_{CH_4} = a_0 + a_1\tau + a_2\tau^2 + a_3\tau^3$$

$$x_{S_2} = b_0 + b_1\tau + b_2\tau^2 + b_3\tau^3$$

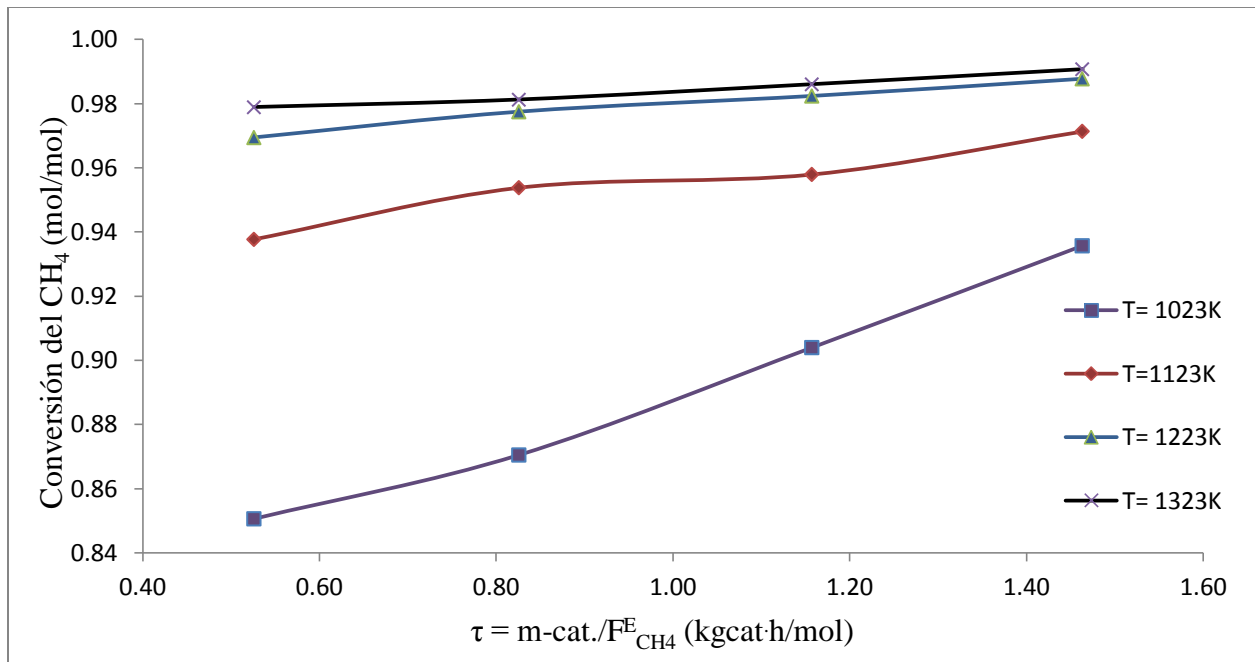


Figura 4.41 Conversión total de CH₄ vs tiempo de residencia a diferentes temperaturas, con una relación de flujo CH₄:H₂S (1:12) y Mo/La₂O₃-ZrO₂ como catalizador.

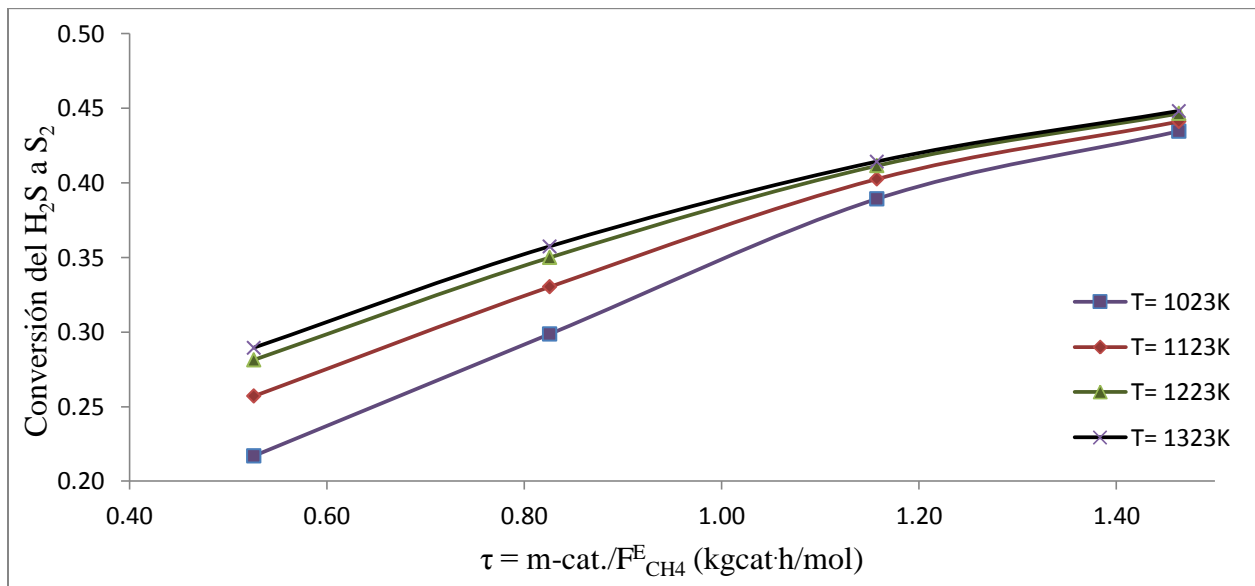


Figura 4.42 Conversión total de H₂S a S₂ vs tiempo de residencia a diferentes temperaturas, con una relación de flujo CH₄:H₂S (1:12) y Mo/La₂O₃-ZrO₂ como catalizador.

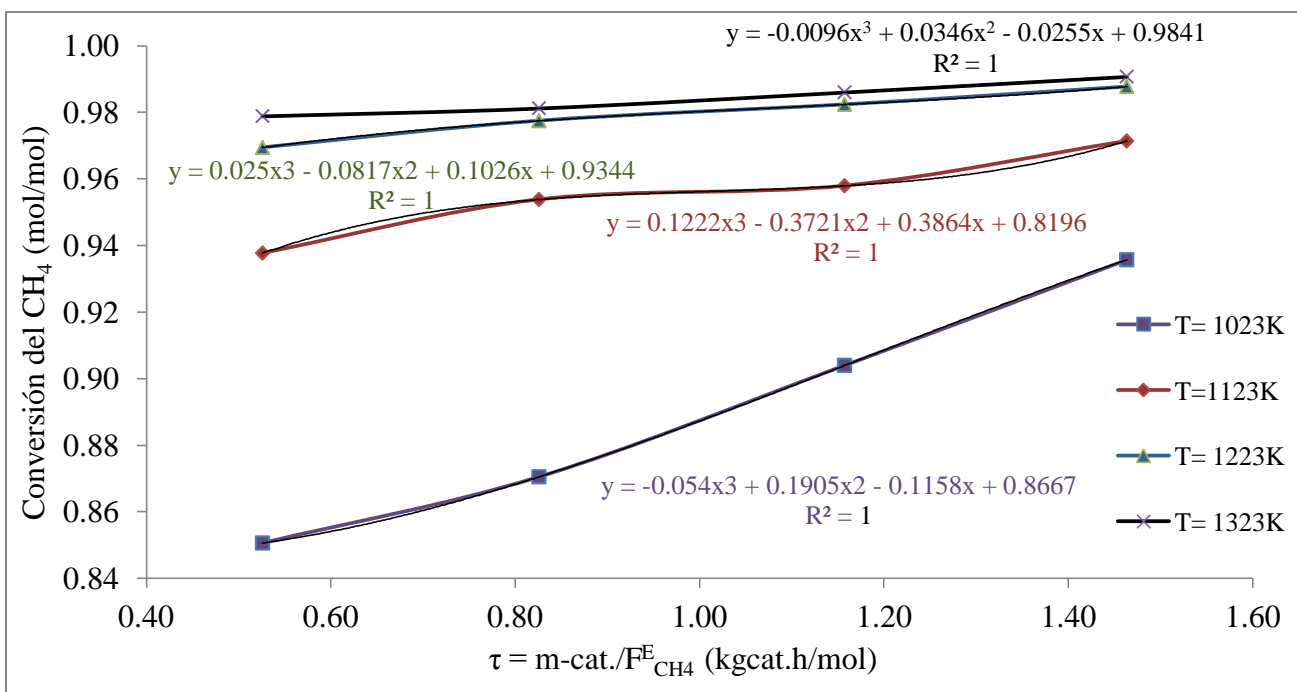


Figura 4.43 Funciones polinomiales que describen la relación entre la conversión total de CH₄ y el tiempo de residencia a diferentes temperaturas, con una relación de flujo CH₄:H₂S (1:12) y Mo/La₂O₃-ZrO₂ como catalizador.

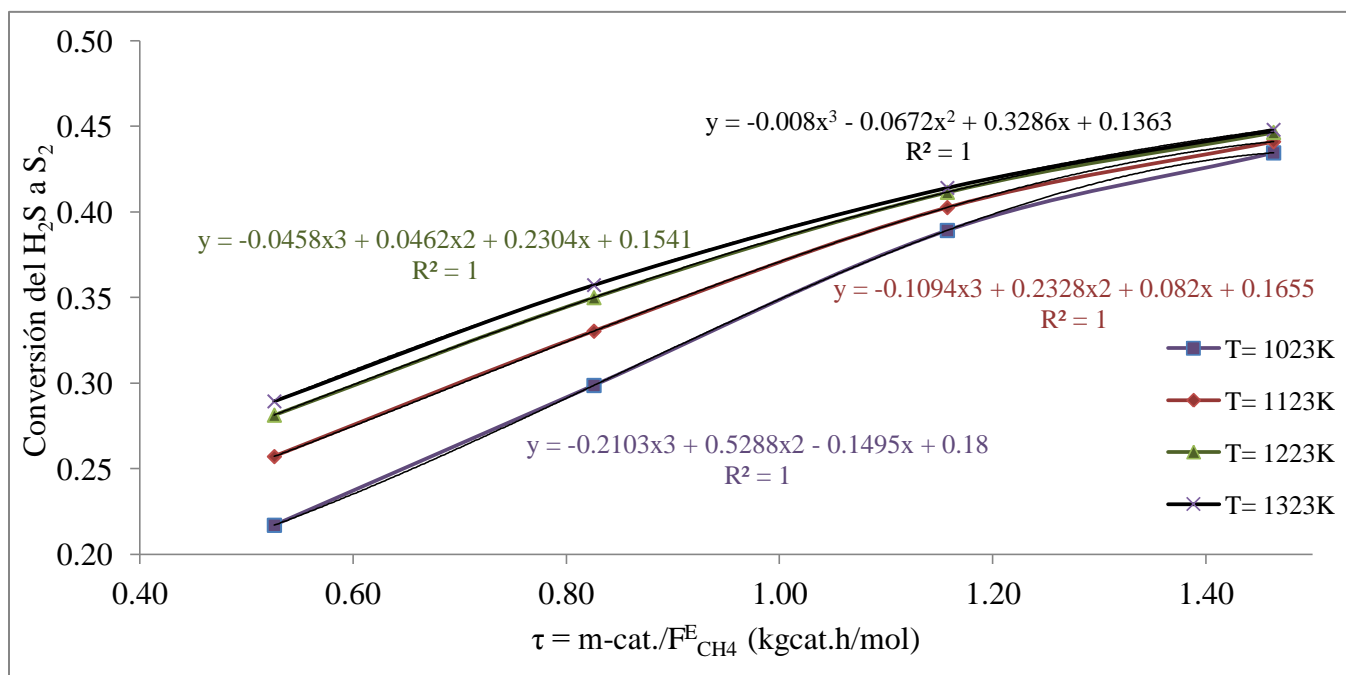


Figura 4.44 Funciones polinomiales que describen la relación entre la conversión total de H₂S a S₂ y el tiempo de residencia a diferentes temperaturas, con una relación de flujo CH₄:H₂S (1:12) y Mo/La₂O₃-ZrO₂ como catalizador.

Finalmente, se determina la velocidad de la conversión total de metano y la conversión de sulfuro de hidrógeno a S₂ a diferentes condiciones de entrada, derivando estas funciones con respecto al tiempo de residencia:

$$r_{CH_4} = \frac{\partial x_{CH_4}}{\partial \tau} = a_1 + 2a_2\tau + 3a_3\tau^2$$

donde;

Temperatura (K)	a ₁	a ₂	a ₃
1023	-0.1158	0.1905	-0.054
1123	0.3864	-0.3721	0.1222
1223	0.1026	-0.0817	0.025
1323	-0.0255	0.0346	-0.0096

$$r_{S_2} = \frac{\partial x_{S_2}}{\partial \tau} = b_1 + 2b_2\tau + 3b_3\tau^2$$

donde;

Temperatura (K)	b ₁	b ₂	b ₃
1023	-0.1495	0.5288	-0.2103
1123	0.082	0.2328	-0.1094
1223	0.2304	0.0462	-0.0458
1323	0.3286	-0.0672	-0.008

El mecanismo de reacción y el paso limitante de la velocidad de la reformación catalítica del metano con sulfuro de hidrógeno se determinaron comparando las leyes de velocidad propuestas en la sección 3.3.1 con los datos experimentales:

$$r_{CH_4} = r_{S_1} = r_{AD1} = r_{D1}$$

$$r_{S_2} = r_{S2} = r_{AD2} = r_{D2}$$

Se pueden ahora probar los modelos cinéticos propuestos porque ya se cuenta con una tabla de velocidad de reacción vs tiempo de residencia para cada temperatura. Las presiones parciales de los compuestos a un dado valor del tiempo de residencia se calcularon con la ecuación

$P_i = (n_i / n_T)P$ donde n_i son los moles de la especie i y n_T los moles totales. Ambos n_i y n_T , se calcularon en función de las conversiones fraccionales x_{CH_4} y x_{S_2} al valor dado de τ .

a) Suponiendo como paso limitante de la velocidad las reacciones superficiales, las expresiones de velocidad de reacción son las ecuaciones (3.16) y (3.17) derivadas en el capítulo 3.

$$r_{S1} = k_1 \left[\frac{P_{CH_4} P_{H_2S}^2}{P_{H_2}^3} - \frac{P_{CS_2} \cdot P_{H_2}}{K_{e1}} \right] \frac{1}{Q_r^3}$$

$$r_{S2} = k_2 \left[\frac{P_{H_2S}^2}{P_{H_2}^2} - \frac{P_{S_2}}{K_{e2}} \right] \frac{1}{Q_r^2}$$

donde

$$\left[1 + \frac{K_{CH_4} \cdot P_{CH_4}}{P_{H_2}} + \frac{K_{H_2S} \cdot P_{H_2S}}{P_{H_2}} + K_{CS_2} \cdot P_{CS_2} + K_{S_2} \cdot P_{S_2} \right] = Q_r$$

b) Suponiendo como paso limitante de la velocidad la adsorción del metano y sulfuro de hidrógeno sobre la superficie, las expresiones de velocidad de reacción son las ecuaciones (3.23) y (3.24) derivadas en el capítulo 3.

$$r_{AD1} = k_1 \left[P_{CH_4} - \frac{P_{CS_2} \cdot P_{H_2}^2}{K_{e1}} \right] \frac{1}{Q_r}$$

$$r_{AD2} = k_2 \left[P_{H_2S} - \frac{P_{S_2}^{0.5} \cdot P_{H_2}}{K_{e2}} \right] \frac{1}{Q_r}$$

donde

$$\left[1 + \frac{K_{CS_2} \cdot P_{CS_2} \cdot P_{H_2} \cdot K_{rs2}}{K_{rs1} \cdot K_{S_2} \cdot P_{S_2}} + \frac{K_{S_2}^{0.5} \cdot P_{S_2}^{0.5}}{K_{rs2}^{0.5}} + K_{CS_2} \cdot P_{CS_2} + K_{S_2} \cdot P_{S_2} \right] = Q_r$$

c) Finalmente, suponiendo como paso limitante de la velocidad la desorción del disulfuro de carbono y azufre diatómico de la superficie.

$$r_{D1} = k_1 \left[\frac{P_{CH_4} \cdot P_{H_2S}^2}{P_{H_2}^4} - \frac{P_{CS_2}}{K_{e1}} \right] \frac{1}{Q_r}$$

$$r_{D2} = k_2 \left[\frac{P_{H_2S}^2}{P_{H_2}^2} - \frac{P_{S_2}}{K_{e2}} \right] \frac{1}{Q_r}$$

donde

$$\left[1 + \frac{K_{CH_4} \cdot P_{CH_4}}{P_{H_2}} + \frac{K_{H_2S} \cdot P_{H_2S}}{P_{H_2}} + \frac{K_{CH_4} \cdot P_{CH_4} \cdot K_{H_2S}^2 \cdot P_{H_2S}^2 \cdot K_{rs1}}{P_{H_2}^4} + \frac{K_{H_2S}^2 \cdot P_{H_2S}^2 \cdot K_{rs2}}{P_{H_2}^2} \right] = Q_r$$

Se logra resolver los valores de las constantes de velocidad cinética k_1 y k_2 así como, los valores de las constantes de equilibrio de adsorción K_{CH_4} , K_{H_2S} , K_{CS_2} y K_{S_2} , para cada modelo de velocidad propuesta, con ayuda del software Polymath por medio de regresiones de ecuaciones no lineales, utilizando el algoritmo Levenberg-Marquardt (LM).

La tabla 4.7 muestra los valores de la varianza y Rmsd (Root mean square deviation) resultantes. Estos indicadores son utilizados para la comparación de varios modelos representando la misma variable dependiente y de este modo, poder realizar una discriminación entre ellos.

El modelo con la más pequeña varianza y Rmsd representa los datos de mayor precisión. Para el caso de estudio, la reacción superficial genera los valores más pequeños. Existe una buena concordancia, lo que implica que el mecanismo propuesto es correcto y el paso limitante de la velocidad es la reacción superficial.

Tabla 4.7 Varianzas y Rmsd de los modelos resueltos, utilizando el algoritmo Levenberg-Marquardt

Temperatura K	Reacción superficial		Adsorción		Desorción	
	Varianza	Rmsd	Varianza	Rmsd	Varianza	Rmsd
1023	0.5141	0.1179	0.2160	0.0765	0.0290	0.0281
1123	0.0426	0.0340	12.010	0.5762	0.0885	0.0489
1223	0.1588	0.0650	0.5994	0.1273	0.1634	0.0665
1323	0.0055	0.0122	0.0170	0.0215	0.2147	0.0762

Una vez que se concluye cual es el modelo cinético que mejor ajusta los datos experimentales, ya se cuenta con los parámetros cinéticos. La tabla 4.8 muestra los valores de las constantes de velocidad cinética k_1 y k_2 y constantes de equilibrio de adsorción K_{CH_4} , K_{H_2S} , K_{CS_2} y K_{S_2} obtenidas, tomando a las reacciones superficiales como paso limitante de la velocidad.

Tabla 4.8 Valores de las constantes de velocidad cinética y constantes de equilibrio de adsorción en función de la temperatura.

Constantes	Temperaturas (K)			
	1023	1123	1223	1323
k_1	139.66	244.56	550.27	581.42
k_2	267.40	329.53	586.82	588.82
K_{CS_2}	71.27	33.29	7.88	6.90
K_{S_2}	6.05	11.00	4.05	3.50
K_{CH_4}	102.00	102.00	102.00	102.00
K_{H_2S}	2.83	3.73	1.62	1.50

Con base en los resultados mostrados en la tabla 4.8, se calcularon los factores preexponenciales de velocidad de reacción, A_j , donde $j = 1, 2$ y los factores preexponenciales de adsorción, A_{ad_i} , donde $i = CH_4, H_2S, CS_2, S_2$, así como las energías de activación, E_j , y los calores de adsorción, ΔH_i .

Para estos cálculos se usaron los resultados de la tabla 4.8 y las ecuaciones ya conocidas

$$\ln k_j = \ln A_j - \frac{E_j}{R} \left(\frac{1}{T} \right)$$

$$\ln K_{adi} = \ln A_{adi} - \frac{\Delta H_i}{R} \left(\frac{1}{T} \right)$$

Se graficó $\ln k_j$ o $\ln K_{adi}$ en función de $(1/T)$; según correspondiera. Los resultados se muestran en la tabla 4.9.

Tabla 4.9 Parámetros cinéticos y constantes de adsorción

Reacción	A(mol/kgcat.h)	E (Kilo Joule/mol)
R1	129,832.44	57.91
R2	13,164.78	33.3

Especie	Aad (bar ⁻¹)	ΔH (Kilo Joule/mol)
CS ₂	0.00095	-95.6
S ₂	0.3063	-27.9
CH ₄	101.99 bar	-0.0005285
H ₂ S	0.1012 bar	-29.9

4.6 Modelos de simulación

4.6.1 Diagrama de flujo del proceso

Se utilizó el simulador de procesos Aspen plus, versión 11.1. y se creó el diagrama de flujo de proceso que se muestra en la figura 4.45. Los valores de las principales variables en las corrientes importantes de entrada y salida del diagrama de flujo propuesto se observan en la tabla 4.10:

Tabla 4.10 Resultados de las corrientes principales del diagrama de flujo

Compuesto	CH ₄	H ₂ S	H ₂	CS ₂	S ₂
Flujo molar (kmol/h)	100.0	690.0	890.9	94.5	485.3
Fracción molar	1.0	1.0	0.996	0.993	0.992
Temperatura (°C)	25.0	25.0	26.3	46.4	150.0
Presión (at.)	1.0	1.0	10.0	1.0	1.0
Fracción de vapor	1.0	1.0	1.0	0.0	0.0

Se pueden observar purzas mayores de 99 % en los productos y una cantidad alta de hidrógeno puesto que se produce en las dos reacciones involucradas.

Entre las observaciones importantes a mencionar con respecto a la construcción del modelo de simulación están las siguientes:

1. La modelación del reactor se hizo con el módulo de equipo *Rstoic*. Entre los principales datos están el valor de temperatura de 1000 °C, la conversión de CH₄ de 99 % para la reacción principal y la conversión de H₂S de 28 % para la reacción secundaria, de acuerdo con lo que se observa en los diagramas correspondientes, figuras 4.36 y 4.39, que se obtuvieron en el apartado del análisis termodinámico.
2. Se utilizaron dos modelos termodinámicos: *Electrolito NRTL*, para la columna de absorción, y *BPSIdeal* para el resto del diagrama de flujo.
3. Fue necesaria la inclusión de una corriente de purga en el diagrama de flujo para cumplir el estado estacionario en el proceso. La purga tiene un flujo muy pequeño de 0.525 kmol/h.
4. La columna de absorción opera a una presión de 10 atm. para mejorar la separación.

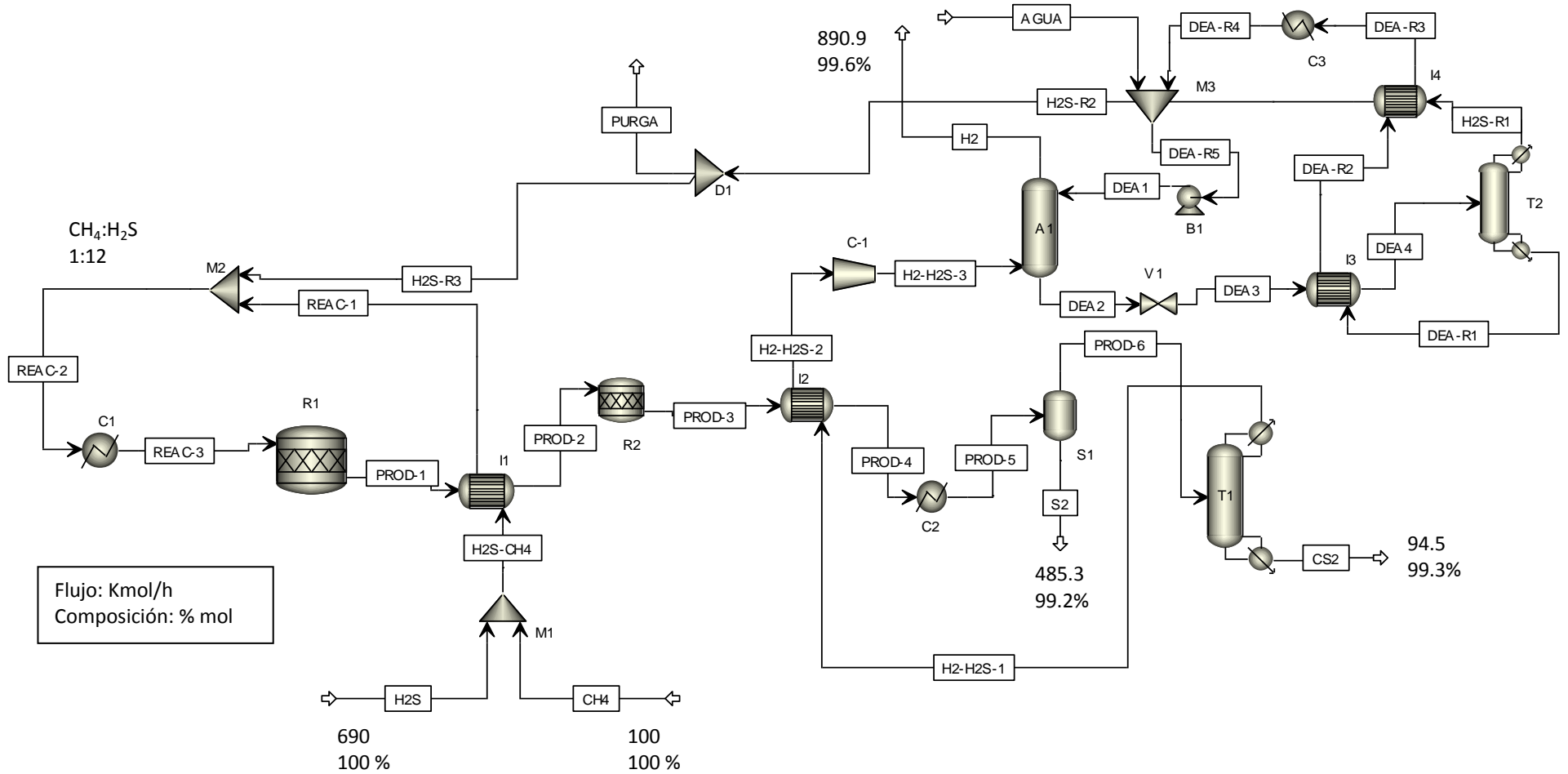


Figura 4.45. Diagrama de flujo del proceso de producción de hidrógeno gaseoso vía H₂SMR y separación por absorción del H₂S en dietanolamina.

4.6.2 Dimensionamiento del reactor

Con los resultados de la simulación anterior, que significa la resolución de los balances de materia y energía de todos los equipos, se podría ahora continuar con el diseño de los equipos. Puesto que uno de los principales equipos que integran el diagrama de flujo es el reactor y que la presente investigación está enfocada al sistema reactivo que se ha estado describiendo, se dimensionó este equipo con un modelo *Plug flow reactor (PFR)* del simulador Hysys versión V8.4.

La variación de los flujos de los compuestos con la longitud del reactor se observa en la figura 4.46. Se puede ver que todos los valores de flujos alcanzan la estabilización en tres metros de longitud de reactor.

Los resultados obtenidos de las dimensiones son:

Diámetro: 30 centímetros

Longitud: 3 metros

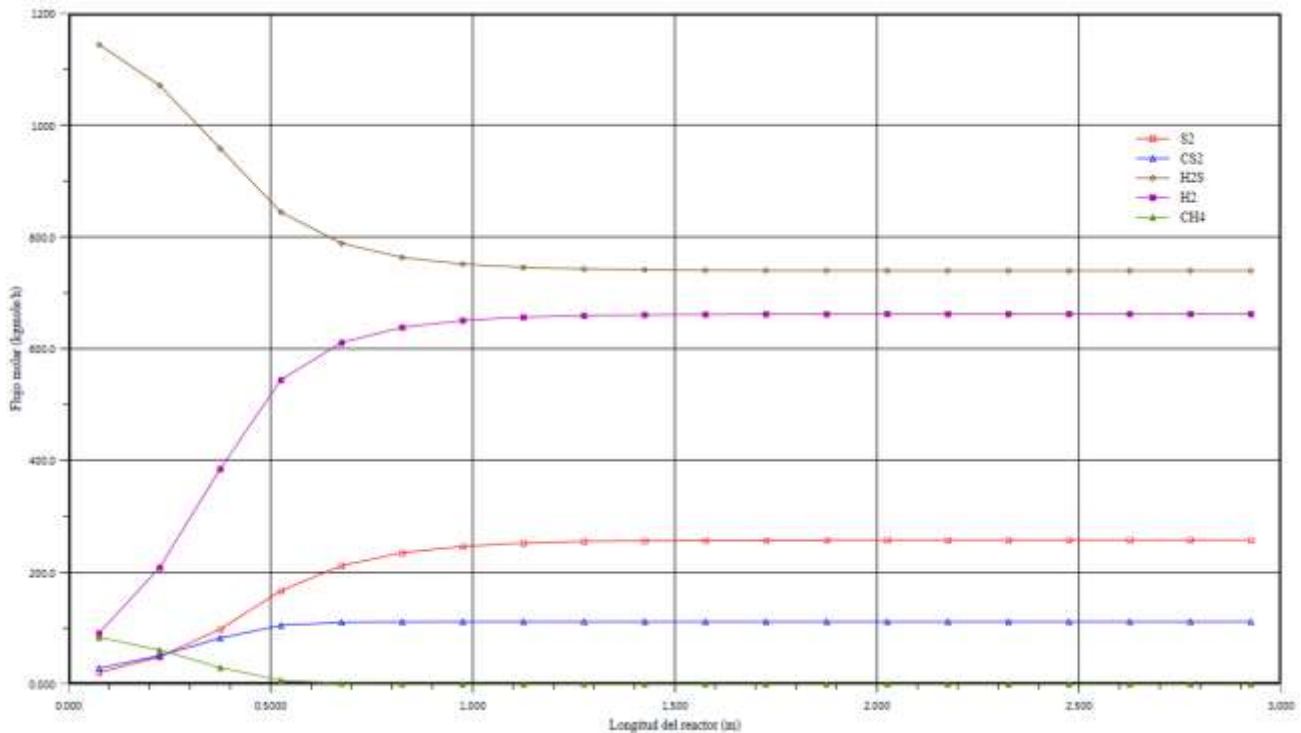


Figura 4.46 Variación de los flujos de los compuestos de la reformación del CH_4 con H_2S en función de la longitud del reactor por medio del simulador Hysys.

Entre los resultados que se obtienen en la corrida con el simulador Hysys están las conversiones. Se obtuvieron 99 % para la primera reacción y 21.5 % para la segunda. Debido a este valor de conversión de la segunda reacción, los flujos de los productos H_2 y S_2 observados en la figura 4.46 son menores que los reportados en la sección anterior donde se dio como dato de conversión 28 % a la segunda reacción. Tal vez como margen de seguridad sería aconsejable considerar que la conversión de la segunda reacción es en realidad 21.5 %. Los valores de purezas altas de productos y las dimensiones del reactor calculadas no sufren modificación significativa.

5. Conclusiones

En relación con el objetivo general de esta investigación: en el estudio de la cinética y termodinámica de la reacción catalítica de reformación del metano con sulfuro de hidrógeno para la producción de hidrógeno, se confirmó el modelo cinético propuesto con la reacción superficial como paso limitante de la velocidad; el catalizador que resultó ser el mejor fue Mo/La₂O₃-ZrO₂. De la simulación se generó una propuesta de proceso de producción de hidrógeno y se obtuvieron las dimensiones del reactor tubular.

Cuatro catalizadores fueron sintetizados: Mo/La₂O₃-ZrO₂, Mo/ZrO₂-SBA15, CrMo/La₂O₃-ZrO₂ y CrMo/ZrO₂-SBA15. Las diferentes técnicas de caracterización que se utilizaron en la evaluación de sus propiedades llevaron a concluir que:

La adición del soporte mesoporoso SBA15 a la ZrO₂ aumentó su baja área específica y porosidad sin embargo el SBA15 colapsó a temperaturas de 800 °C, transformando a la estructura SiO₂ monoclinico a silicato de circonio aumentando el tamaño de poro alrededor de 400 a 800 %, disminuyendo como consecuencia su área superficial.

La modificación de la ZrO₂ con La₂O₃ aumentó la estabilidad química y estructural. Al someterlo en proceso de calcinación de 600 a 800 °C no presentó cambios en fases cristalinas de las partículas metálicas que lo constituyen, mostrando bajo impacto en la modificación de la medida del diámetro de poro (< 5%), disminución del área específica consecuencia mayoritariamente de la disminución del volumen de poro.

A pesar de que a 800 °C todos son materiales macroporosos aglomerados en forma de láminas de poros indefinidos la mayoría presentó una buena distribución de los metales, no identificándose sinterización de los materiales. La excepción se encontró en el material CrMo/La₂O₃-ZrO₂, presentando aglomeraciones de metales en zonas puntuales y no distribuidos en la superficie.

La evaluación catalítica en planta piloto de los cuatro catalizadores, con el sistema reactivo operando en el intervalo de temperaturas de 600 a 850 °C, llevó a la conclusión de que el

catalizador Mo/La₂O₃-ZrO₂ es el mejor, presentó estabilidad química, estructural y una buena distribución de los constituyentes, obteniendo con él, la más alta producción de hidrógeno ~64%.

Los catalizadores estudiados presentaron isothermas de adsorción tipo III e histéresis tipo H3 a 800 °C, característicos de materiales macroporosos o no porosos (agregados de partículas laminares), infiriéndose que la reacción se llevó a cabo en la superficie del catalizador sin verse afectado por el tamaño y/o tipo de poro.

No es conveniente manejar temperaturas bajas porque la conversión de metano en la reacción principal es baja y la selectividad a la producción de carbono es alta, reduciendo la actividad del catalizador. Por esta razón, en las siguientes etapas del proyecto se utilizó un intervalo mayor de temperaturas, el cual se decidió con base en un análisis termodinámico y en valores de temperatura sugeridos en investigaciones anteriores.

Una nueva serie de valores experimentales de conversiones fueron obtenidos usando el catalizador Mo/La₂O₃- ZrO₂, operando en el intervalo de temperaturas 750 a 1050 °C y variando el flujo de alimentación de metano. Modelos cinéticos fueron propuestos para el sistema reactivo generados al considerar las diferentes posibilidades de paso limitante de la velocidad y con base en un mecanismo de reacción probable.

Con lo anterior, y apoyándose en el programa de cómputo Polymath para el ajuste de los datos experimentales, se concluyó que el mejor de los modelos propuestos es el que considera como paso limitante de la velocidad las reacciones superficiales. Como resultado de la regresión se obtuvieron los valores de los parámetros cinéticos.

Al construir el diagrama de flujo del proceso con el simulador Aspen Plus, se observó que es posible obtener y separar con purezas altas los tres productos del sistema reactivo y controlando la pureza del producto principal con base en una separación del sulfuro de hidrógeno por medio de absorción en dietanolamina.

Las dimensiones obtenidas para el equipo básico del proceso, que es el reactor tubular, fueron razonables para los flujos usados en el proceso: tres metros de longitud y treinta centímetros de diámetro.

Bibliografía

- [1].Subdirección de Gas Natural. *PEMEX Gas y Petroquímica Básica*. Obtenido de <http://www.gas.pemex.com.mx/pgpb/Productos%20y%20Servicios/Gas%20Natural/>, (2012).
- [2].Del Rosal Díaz, R. La refinación en México: Presente y Futuro. *XLIX Convención Nacional IMIQ*, (2009).
- [3].Schlumberger. Conversión de gas natural a líquidos. *Oilfield Review*, 34-41, (Invierno del 2003/2004).
- [4].Simbeck, D. R. Hydrogen costs with CO₂ capture. *7th international conference on greenhouse gas control technologies (GHGT-7)*. Vancouver, Canada. (2004).
- [5].Hoang, D. L., Chan, S. H., & Ding, O. L. Kinetic and modelling study of methane steam reforming over sulfide nickel catalyst on a gamma alumina support. *Chemical Engineering Journal*, 112, 1-11, (2005).
- [6].Vega Zamora, J. *Estudio del comportamiento interfacial de sistemas acuosos de alcanolaminas y sustancias térmicamente estables*. Cholula, Puebla, México: Universidad de las Américas Puebla. (2010).
- [7].Gomson, B. W., & Elkins, R. H. Sulfur from Hydrogen Sulfide. *Chemical Engineering Progress*, 49(4), 203-217, (1953).
- [8].Sandoval, F. J., Jaimes, L. L., & Marroquín, R. Proceso para eliminar azufre del gas natural con producción de hidrógeno. *Journal of the Mexican Chemical Society*, 41(1), 21-29, (1997).
- [9].Sitja, A. C., & Bravo, M. M. Estimación de la Conversión de Azufre en el Proceso Claus, Bajo Condiciones de Operación no Estequiométricas. *Instituto Mexicano del Petróleo*, XXIII(2), 37-42, (1991).
- [10].Espinosa, G., Dominguez, J. M., Díaz, L., Angeles, C. Catalytic behavior of CoMo/ZSM5 catalysts for CS₂ conversion. *Catalysis Today*, 148, 153-159, (2009).
- [11].Simpson, A. P., & Lutz, A. E. Exergy analysis of hydrogen production via steam methane reforming. *International Journal of Hydrogen Energy*, 32, 4811-4820, (2007).
- [12].Gutiérrez Jodra, L. El Hidrógeno, combustible del futuro. *R. Acad. Cienc. Exact. Fís. Nat.*, 99(1), 49-67, (2005).
- [13].Naik, S. C. *Cheru. Age*, 19, 1183-1185, (1968).
- [14].Megalofonos, S. K., & Papayannakos, N. G. Hydrogen Production from Natural Gas and Hydrogen Sulphide. *Int. J. Hydrogen Energy*, 16(5), 319-327, (1991).

- [15].Fukuda, K., Dokiya, M., Kameyama, T., & Kotera, Y. Catalytic Decomposition of Hydrogen Sulfide. *Ind. Eng. Chem. Fundam.*, 17(4), (1978).
- [16].Raymont, M. E., & Hyne, J. B. *Alberta Sulfur Res. Quart. Bull.*, 12(3), 1, (1975).
- [17].Raymont, M. E. *The thermal decomposition of hydrogen sulfide*. Canada: University of Calgary. (1974).
- [18].Raymont, M. E., & Hyne, J. B. *Alberta Sulfur Res. Quart.*, 12(2), 3, (1975).
- [19].Chivers, T., Hyne, J. B., & Lau, C. *Int. J. Hydrogen Energy*, 5, 499, (1980).
- [20].Chivers, T., & Lau, C. *Int. J. Hydrogen Energy*, 12, 561, (1987).
- [21].Chivers, T., & Lau, C. *Int. J. Hydrogen Energy*, 12, 235, (1987).
- [22].Kaloidas, V. E., & Papayannakos, N. G. *Int. J. Hydrogen Energy*, 12, 403, (1987).
- [23].Kaloidas, V. E., & Papayannakos, N. G. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 30, 345, (1991).
- [24].Erekson, E. J. *Gasoline from natural gas by sulfur processing*. Illinois: Institute of Gas Technology. (1996).
- [25].Reyes de la Torre, A. I., Domínguez Esquivel, J. M., Portales Martínez, B., & Melo Banda, J. A. Carburos y sulfuros de metales de transición evaluados en reacciones de conversión de $H_2S + CH_4$ a CS_2 . *XXI Simposio Iberoamericano de Catálisis*, (1885-1891). Málaga, España. (2008).
- [26].Portales, B., Domínguez, J. M., Cortés, C., Molina, D., Reyes, A., & Flores, P. Síntesis y caracterización de catalizadores nanoestructurados Ni-Mo/NTC para la reformación de CH_4 con H_2S . *X Congreso Nacional de Microscopía-Morelia*. (2010).
- [27].Yamaguchi, T. Application of ZrO_2 as a catalyst and a catalyst support. *Catalysis Today*, 20, 199-218, (1994).
- [28].Jong, R. S., Dong, C. S., & Hae, W. K. NiO supported on $La_2O_3-ZrO_2$ modified with WO_3 for ethylene dimerization. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 13, 47-56, (2007).
- [29].Aparajita, D. *Preparation, characterization and catalytic applications of MoO_3 clusters dispersed on ZrO_2* . Rourkela: National Institute of Technology. (2009).
- [30].Cioffi, N., Faticanti, M., Ditaranto, N., De Rossi, S., Traversa, L., Monopoli, A., . . . Sabbatani, L. Analytical characterisation of Pd/ ZrO_2 composite nanoparticles employed in heterogeneous catalysis. *Curr. Nanosci.*, 3, 121-127, (2007).

- [31].Li, W., Liu, H., & Iglesia, E. Structures and properties of ceria-supported ruthenium oxide catalysts for the selective oxidation of methanol to methyl formate. *J. Phys. Chem. B*, *110*, 23337-23342, (2006).
- [32].Okumura, K., Kobayashi, T., Tanaka, H., & Niwa, M. Toluene combustion over palladium supported on various metal oxide supports. *Appl. Catal. B*, *44*, 325-331, (2003).
- [33].Narui, K., Furuta, K., Yata, H., Nishida, A., Kohtoku, Y., & Matsuzaki, T. Catalytic activity of PdO/ZrO₂ catalyst for methane combustion. *Catal. Today*, *45*, 173-178, (1998).
- [34].Ishikawa, A., & Iglesia, E. Dimethyl ether combustion catalyzed by supported Pd, Rh, and Pt clusters: Site requirements and reaction pathways. *J. Catal.*, *252*, 49-56, (2007).
- [35].Yokoyama, T., & Yamagata, N. Hydrogenation of carboxylic acids to the corresponding aldehydes. *Appl. Catal. A*, *221*, 227-239, (2001).
- [36].Li, Y., He, D., Zhu, Z., Zhu, Q., & Xu, B. Properties of Sm₂O₃-ZrO₂ composite oxides and their catalytic performance in isosynthesis. *Appl. Catal. A*, *319*, 119-127, (2007).
- [37].Zhu, J., Van Ommen, J., & Lefferts, L. Effect of surface OH groups on catalytic performance of yttrium-stabilized ZrO₂ in partial oxidation of CH₄ to syngas. *Catal. Today*, *117*, 199-218, (2006).
- [38].D'Souza, L., Suchopar, A., Zhu, K., Balyozova, D., Devadas, M., & Richards, R. Preparation of thermally stable high surface area mesoporous tetragonal ZrO₂ and Pt/ZrO₂: An active hydrogenation catalyst. *Microporous Mesoporous Mater.*, *88*, 22-30, (2006).
- [39].Kostova, N., Spojakina, A., Jiratova, K., Solcova, O., Dimitrov, L., & Petrov, L. Hexagonal mesoporous silicas with and without Zr as supports for HDS catalysts. *Catal. Today*, 217-223, (2001).
- [40].Landau, M., Vradman, L., Wolfson, A., Rao, P., & Herskowitz, M. Dispersions of transition-metal-based phases in mesostructured silica matrixes: Preparation of high performance catalytic materials. *C. R. Chim.*, *8*, 679-691, (2005).
- [41].Sawant, D., Vinu, A., Jacob, N., Lefebvre, F., & Halligudi, S. Formation of nanosized ceria-supported 12-tungstophosphoric acid in mesoporous silica SBA-15: A stable and versatile solid acid catalyst for benzylation of phenol. *J. Catal.*, *235*, 341-352, (2005).
- [42].Guo, Y., & Dong, Z. Well-dispersed ceria-promoted sulfated ceria supported on mesoporous silica. *Catal. Lett.*, *119*, 120-125, (2007).
- [43].Gutiérrez, O. Y., Ayala, E., Puente, I., & Klimova, T. Application of new ZrO₂-SBA-15 materials as catalytic supports: study of intrinsic activity of Mo catalysts in deep HDS. *Chemical Engineering Communications*, *196*(10), 1163-1177, (2009).

- [44].Zhao, D., Feng, J., Huo, Q., Melosh, N., Fredrickson, G. H., Chmelka, B. F., & Stucky, G. D. Triblock copolymer syntheses of mesoporous silica with periodic 50 to 300 Angstrom pores. *Science*, 279, 548-552, (1998).
- [45].Nishiyama, N., Koide, A., Egashira, Y., & Ueyama, K. *Chem. Common.*, 2147, (1998).
- [46].Park, D., Nishiyama, N., Egashira, Y., & Ueyama, K. *Micropor. and Mesopor. Mater.*, 66, 69-76, (2003).
- [47].Sayari, A., Han, B. H., & Yang, Y. *J. Am. Chem. Soc.*, 126, 14348, (2004).
- [48].Rack, S. J., Dong, C. H., & Cheol, S. D. NiO/La₂O₃-ZrO₂/WO₃ catalyst prepared by doping ZrO₂ with La₂O₃ and modifying with WO₃ for acid catalysis. *Bull. Korean Chem. Soc.*, 27, (2006).
- [49].Huang, C., & T-Raissi, A. Liquid hydrogen production via hydrogen sulfide methane reformation. *Journal of Power Sources*, 175, 464-472, (2008).
- [50].Megalofonos, S. K., & Papayannakos, N. G. Kinetics of the catalytic reaction of methane and hydrogen sulphide over a Pt-Al₂O₃ catalyst. *Applied Catalysis A*, 138, 39-55, (1996).
- [51].Smith, J. M. *Chemical Engineering Kinetics* (Tercera ed.). McGraw-Hill. (1981).
- [52].Blanco, J., & Linarte, R. *Catálisis. Fundamentos y aplicaciones industriales* (Primera ed.). México, D.F.: Editorial Trillas. (1976).
- [53].Aguilar Ríos, G. G., & Salmones Blasquez, J. *Fundamentos de Catálisis*. Alfaomega. (2003).
- [54].Fogler, S. H. *Elementos de ingeniería de las reacciones químicas* (Cuarta ed.). Pearson Prentice Hall. (2006).
- [55].Megalofonos, S. K., & Papayannakos, N. G. Kinetics of the catalytic reaction of methane and hydrogen sulphide over MoS₂. *Applied Catalysis A*, 165, 249-258, (1997).
- [56].Zhao, D., Huo, Q., Feng, J., Chmelka, B. F., & Stucky, G. D. University of California. (1997).
- [57].Klimova, T., Gutiérrez, O. Y., Pérez, F., Fuentes, G. A., & Bokhimi, X. Deep HDS over NiMo/Zr-SBA-15 catalysts with varying MoO₃ loading. *Catalysis Today*, 130, 292-301, (2008).
- [58].Sohn, J. R., & Park, M. Y. Preparation and characterization of tungsten oxide-circonia catalyst. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 4, 84-93, (1998).
- [59].Smith, Ness, V., & Abbott. (s.f.). *Introducción a la Termodinámica en Ingeniería Química* (Quinta ed.). Mc Graw Hill.

- [60].Reid, R. C., Prausnitz, J. M., & Poling, B. E. *The properties of gases and liquids* (Cuarta ed.). New York: Mc Graw Hill. (1973).
- [61].Lide, D. R., Baysinger, G., Berger, L. I., Goldberg, R. N., Kehiaian, H. V., Kuchitsu, K., Zwillinger, D. *CRC Handbook of Chemistry and Physics*. New York: Advisory Board. (2003).
- [62].Srdic, V. V. Ceramics with partially stabilized zirconia for cutting tools. *Mater. Res. Bull.*, 43, 2727-2735, (2008).
- [63].Aguayo, P. J. Catálisis heterogénea, preparación y caracterización de catalizadores. 87-103, (1992).
- [64].Hernández Enríquez, J. M., García Serrano, L. A., García Alamilla, R., Cortez Lajas, L.A., Cueto Hernández, A. Síntesis, caracterización y evaluación catalítica de un ZrO₂ en fase monoclinica. *Sociedad Mexicana de Ciencia y Tecnología de Superficies y Materiales*, 22(2), 1-9, (2009).
- [65].González, I., De Jesús, J. C., De Navarro, C. U. Caracterización por TPO y DRX de sulfuros de molibdeno ultradispersos dopados con fósforo. *Sociedad Venezolana de Catálisis*, 1, 79-88, (2012).
- [66].Xia, Z. P., Shen, Y. Q., Shen, Z. Q. Mechano-synthesis of molybdenum carbides by ball milling at room temperature. *Journal of Alloys and Compounds*, 453, 185-190, (2008).
- [67].Skoog, Holler, Nieman. *Principios de Análisis Instrumental* (Quinta ed.). Mc Graw Hill. (1992).
- [68].Fu-qiang, Y., Chao, W., Yan, C., Guang, L. Apparent activation energy for spontaneous combustion of sulfide concentrates in storage yard. *Trans. Nonferrous Met. Soc.*, 21, 395-401, (2011).
- [69].Reddy, B. M., Sreekanth, P. M., Yamada, Y., Kobayashi, T. Surface characterization and catalytic of sulfate-, molybdate- and tungstate-promoted Al₂O₃-ZrO₂ solid acid catalysts. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 227, 81-89, (2005).
- [70].Calette Martínez, I. Descomposición de metano en catalizadores Ni y Co-Mo soportados en SiO₂ para la formación de nanotubos de carbón y producción de hidrógeno. *Universidad Autónoma Metropolitana*, Tesis Doctoral, (2006).
- [71].Tyagi, A. K., Achary, S. N., Mathews, M. D. Phase transition and negative thermal expansion in A₂(MoO₄)₃ system (A = Fe³⁺, Cr³⁺ and Al³⁺). *Journal of Alloys and Compounds*, 339, 207-210, (2002).

[72].Badenes March, J. A. Estudio de los sistemas Pr-ZrSiO₄ y Pr-ZrO₂. *Universitat Jaume I de Castelló*, Tesis Doctoral, (2000).