

2. Parte experimental

En este capítulo, se describe la metodología empleada en la preparación y caracterización de los materiales tipo SBA, replicas de carbón tipo CMK y los catalizadores de metales de transición soportados sobre carbones tipo CMK, así como la evaluación catalítica para la reformación de metano con ácido sulfhídrico. En la figura 2.1 se presenta el diagrama general de la metodología que se utilizó.

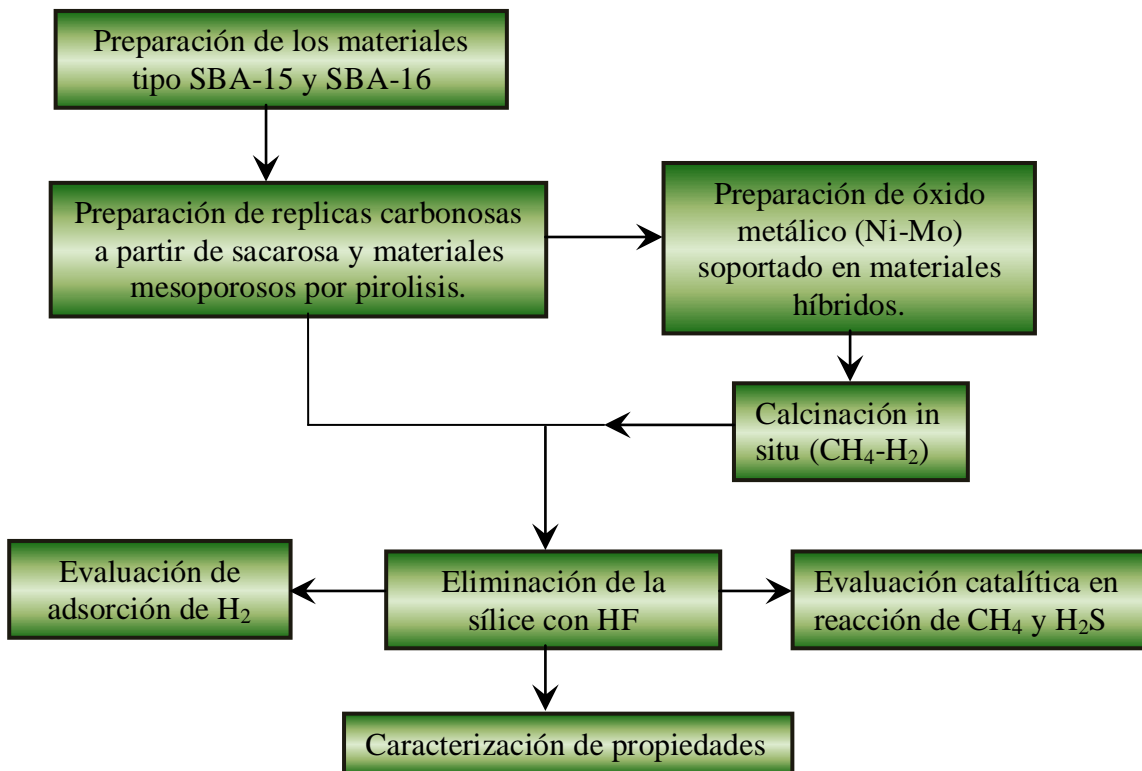


Figura 2.1 Diagrama de flujo general de la experimentación.

2.1 Síntesis de materiales mesoporosos tipo SBA

Se usó un co-polímero en tribloque denominado Pluronic P123 para la síntesis de la SBA-15, con un peso molecular de 5800 y fórmula: $\text{EO}_{20}\text{PO}_{70}\text{EO}_{20}$ de la marca BASF, mientras que para la SBA-16 se usó un co-polímero en tribloque conocido como Pluronic P127, con un peso molecular de 12,600 y fórmula: $\text{EO}_{106}\text{PO}_{70}\text{EO}_{106}$ de la marca Sigma, también se usó Ácido clorhídrico al 37% en peso, Tetraetil Ortosilicato (TEOS) de la marca Aldrich, Alcohol etílico, cloruro de Sodio y agua des-ionizada.

2.1.1 Síntesis de SBA-15

Para la preparación de la SBA-15 se utilizó el surfactante no-iónico Pluronic P123, el cual se disolvió en una solución 0.6295 M de HCl al 37% (peso) y agua desionizada. Se agitó hasta disolver el Pluronic P123 y, acto seguido, se adicionó tetraetil-ortosilicato de sodio (TEOS) por goteo. Esto se llevó a un tratamiento hidrotérmico por 24 h a 318 K. Se incrementó la temperatura a 363 K por 24 h. Al término se filtró el sólido formado, se lavó y se secó. El agente estructurante se removió mediante la calcinación en aire a 823 K. Con las siguientes relaciones molares, 1 P123: 130 HCl: 59 TEOS: 11,724 H_2O .

2.1.2 Síntesis de SBA-16

La SBA-16 se preparó por el método descrito por Rafal y col. [43], utilizando el Pluronic F127, el cual se disolvió en una solución 0.5 M de HCl al 37% peso y agua des-ionizada, al igual que NaCl. Se agitó hasta que se disolvió el Pluronic F127, acto seguido se adicionó tetraetil ortosilicato de sodio (TEOS) por goteo. Se llevó a un tratamiento hidrotérmico por 20 h a 333 K con agitación. Se incrementó la temperatura a 353 K por 24 h sin agitación. Al término se filtró el sólido formado, se lavó y se secó. Para una primera remoción se usaron 200 ml de etanol y 4 ml de HCl al 37% peso a reflujo en un equipo soxhlet a 343 K por 24 h. El agente estructurante se removió finalmente calcinando en aire a 823 K. Se usaron las siguientes relaciones molares, 1 F127: 774 NaCl: 253 HCl: 259 TEOS: 28,302 H_2O .

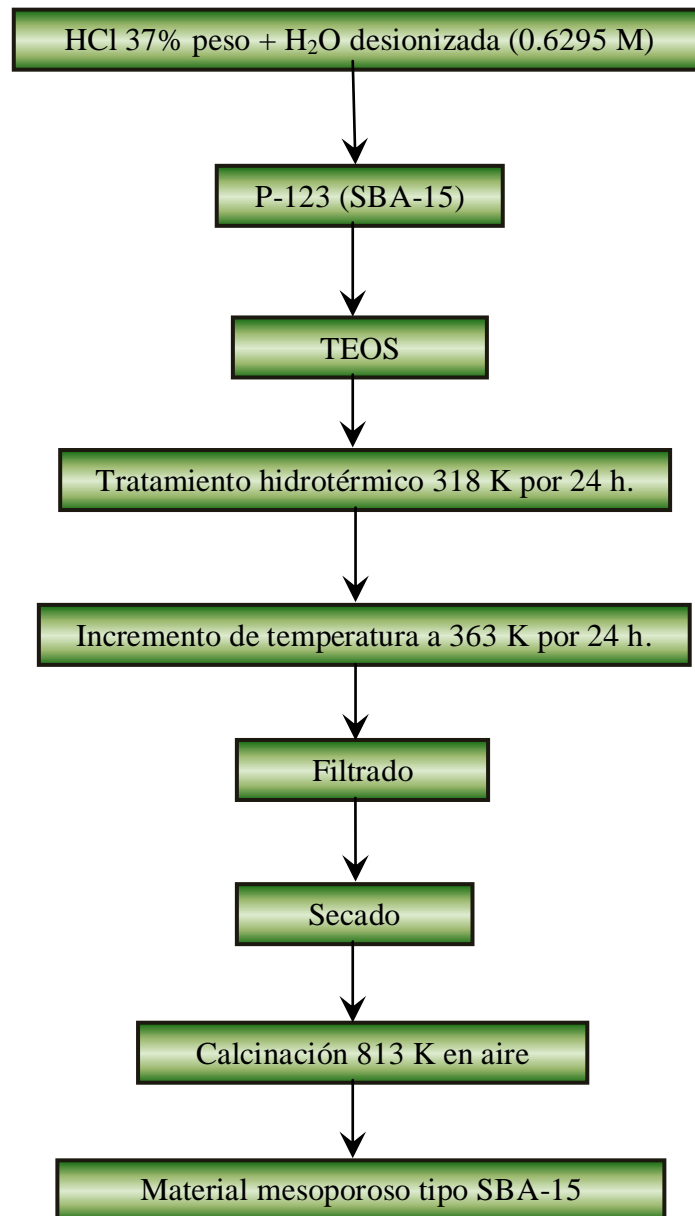


Figura 2.2 Diagrama de flujo de preparación de materiales mesoporosos tipo SBA-15.

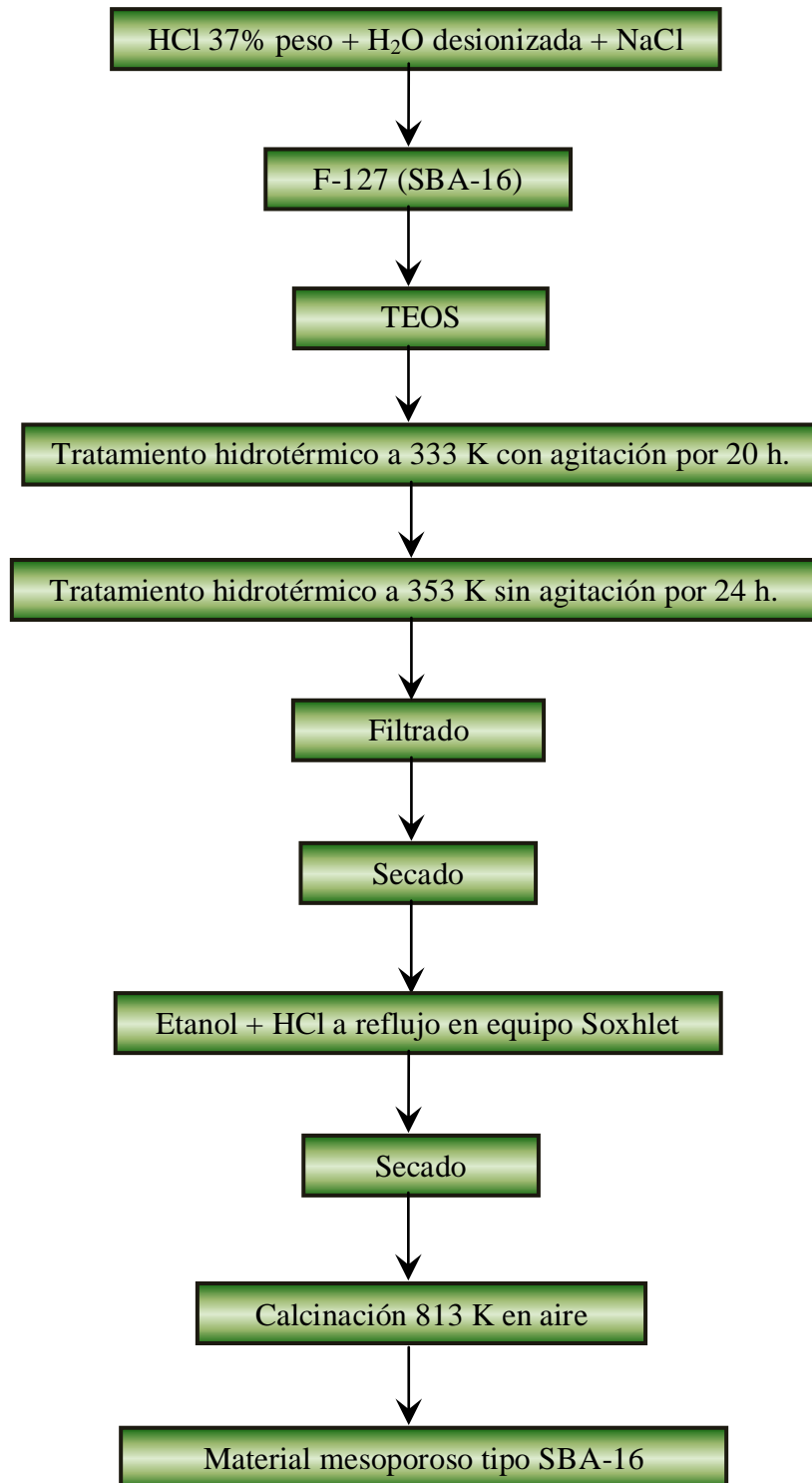


Figura 2.3 Diagrama de flujo de preparación de materiales mesoporosos tipo SBA-16.

2.2 Síntesis de replicas de carbón

La síntesis de materiales híbridos se realizó mediante el método reportado por Ryoo y col.[71]. Se mezcla SBA con una solución de sacarosa ($C_{12}H_{22}O_{11}$, marca Aldrich, 99% de pureza), ácido sulfúrico (H_2SO_4 , marca Merk, 98% de pureza) y agua destilada, una vez homogenizada la mezcla se secó a 373 K por 6 h en atmósfera inerte, después se eleva la temperatura hasta 433 K y se siguió secando por 6 h más. Una segunda impregnación se realizó como se mencionó anteriormente. Se secó después de la segunda impregnación con las mismas condiciones que la primera ocasión, una vez terminada esta etapa se pirolizó en atmósfera inerte (Nitrógeno al 99.99% ó Argón al 99.99%) a 1273 K por una h. Con una relación molar para la primera impregnación de 1 y 1.25 Sacarosa: 0.4829 H_2SO_4 : 113.805 H_2O y segunda impregnación: 1 y 1.25 Sacarosa: 0.335 H_2SO_4 : 152 H_2O

Para eliminar la sílice del material calcinado, el producto se agitó en una solución acuosa de ácido fluorhídrico al 48% en peso por espacio de media hora. Los materiales de carbón se filtraron y se dejaron secar bajo condiciones ambientales.

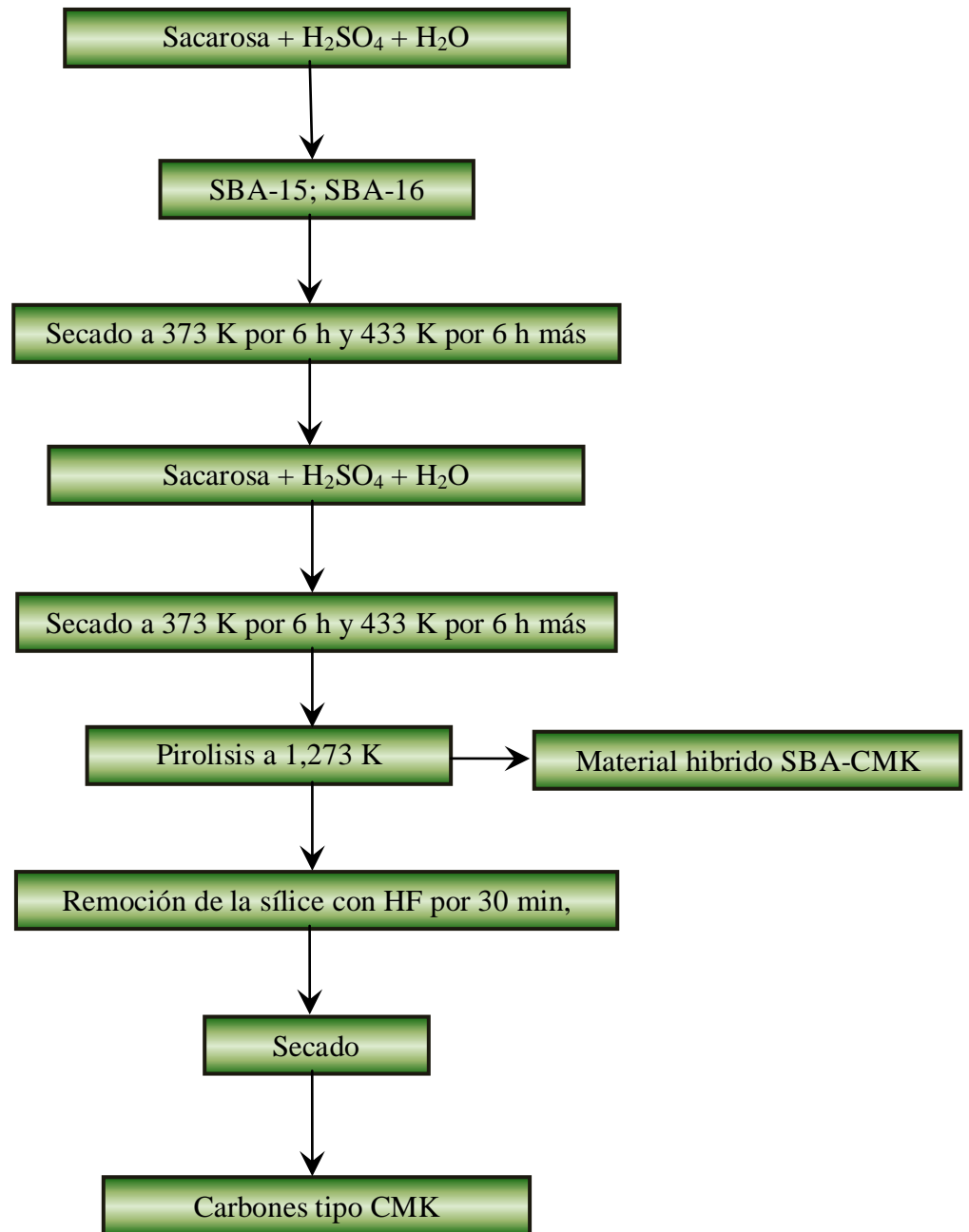


Figura 2.4 Diagrama de flujo de preparación de los carbones tipo CMK y del material híbrido SBA-CMK.

2.3 Catalizadores de Ni-Mo soportados sobre carbones tipo CMK

2.3.1 Impregnación de las sales de Ni y Mo en el soporte CMK

Una vez obtenido el material híbrido mesoestructurado SBA-CMK se impregnaron los metales de transición (Ni y Mo) utilizando como sales precursoras: el nitrato de níquel $[\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}]$ (Aldrich chemical Co., 99.97% pureza)], heptamolibdato de amonio $[(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}]$ (Aldrich chemical Co., 99.97% pureza)], mediante la técnica de humedad incipiente al vacío. Una vez impregnadas los sólidos se secaron a 120 °C durante 24 h y se calcinaron en una atmósfera de nitrógeno a 550 °C.

2.3.2 Síntesis del catalizador NiMo/CMK

Los óxidos precursores de metales de transición soportados sobre CMK se colocaron en un reactor de cuarzo con un lecho empacado de 1/2" de diámetro y 30 cm de longitud. El reactor está equipado con válvulas de teflón de manera que se permite el aislamiento de la muestra al final de la reacción, evitando su oxidación por el contacto directo con el aire, lo cual es importante debido a que estos materiales son altamente pirofóricos. El reactor fue colocado dentro de un horno tubular horizontal (marca Thermolyne, modelo 21100), con un termopar de chromelalumel conectado a un controlador de temperatura programable, el cual monitorea la temperatura del horno y, mediante rampas de calentamiento, se redujeron en una atmósfera de CH_4/H_2 a 700 °C se mantuvo el flujo por 1 h.

Posteriormente el material fue enfriado a temperatura ambiente, para ser pasivado en una mezcla de Ar/O_2 (1% de oxígeno) evitando así la oxidación en masa del catalizador preparado.

Para eliminar la sílice del material híbrido SBA-CMK, el producto se agitó en una solución acuosa de ácido fluorhídrico al 40% en peso, por 1 h. Los materiales se filtraron y se dejaron secar bajo condiciones ambientales. (Ver figura 2.5)

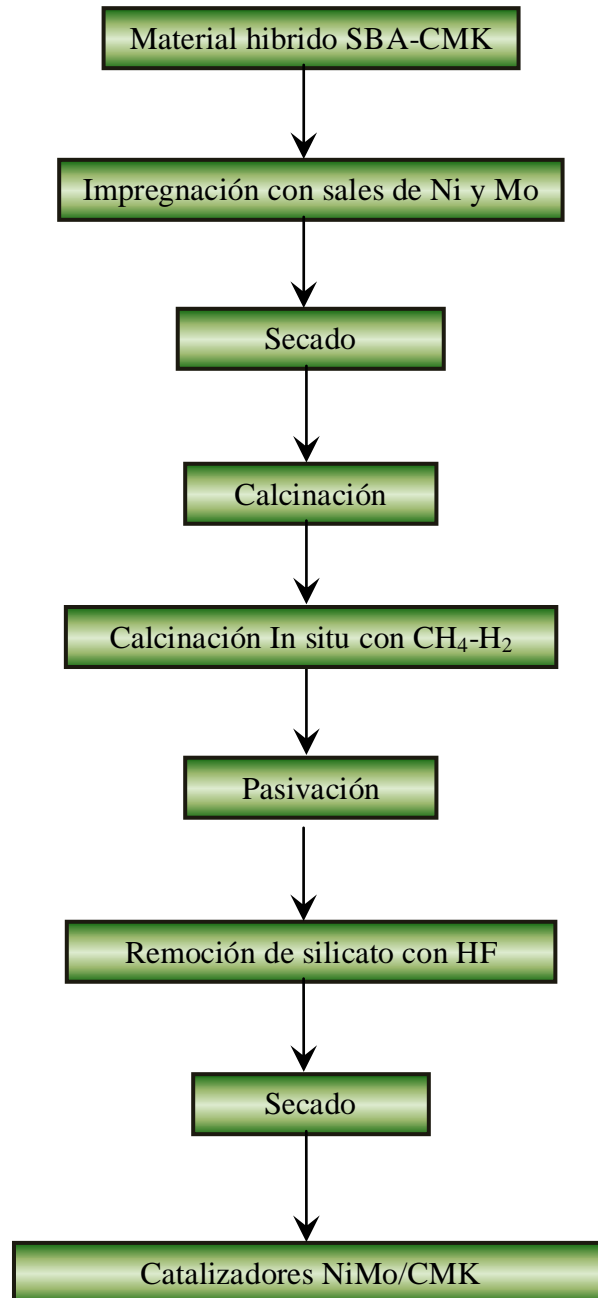


Figura 2.5 Diagrama de flujo de preparación del catalizador de Ni-Mo soportado en carbones tipo CMK (NiMo/CMK).

2.4 Caracterización de los materiales

La caracterización de las propiedades de los catalizadores es muy importante para el diseño y manufactura a escala industrial, así como para la optimización de los procesos catalíticos industriales. El propósito principal consiste en entender la interrelación entre la reactividad del catalizador y sus propiedades físicas y químicas.

Las técnicas de caracterización que se utilizaron en la evaluación de las propiedades de estos sólidos son:

- Difracción de Rayos-X (DRX)
- Fisisorción de nitrógeno (BET)
- Microscopía electrónica de transmisión (TEM)

2.4.1 Difracción de Rayos-X (DRX)

Esta técnica se utilizó para caracterizar e identificar las fases cristalinas presentes tanto en los soportes, materiales tipo CMK, así como en el catalizador a base de metales de transición. Se empleó el método de polvos, reduciendo el tamaño de las partículas del material mediante una molienda en matraz de ágata. Se colocaron 0.250 g del material en el portamuestras a partir de una fuente de emisión de Rayos-X de $\text{Cu K}\alpha_1$ (1.5406 Å) a 35 kV y 25 miliamperes; se hace incidir un haz de Rayos-X sobre la muestra con un intervalo de 2 segundos y una velocidad de barrido de 0.2° por minuto en la escala de θ . Para ello se utilizó un Difractómetro marca SIEMENS modelo D5005.

El software del equipo cuenta con un banco de datos de las fichas de referencia de la Joint Committee of Powder Diffraction Standards (JCPDS), que es un archivo que contiene alrededor de 16,000. Los difractogramas obtenidos se compararon con las fichas estándar para la determinación de las fase activa presente.

2.4.2 Adsorción de N₂ (BET y BJH)

Esta técnica se utilizó para determinar las propiedades texturales de los materiales mediante la medida de la porosidad (área específica, volumen de poro, distribución de diámetros de Volumen de poro). Los análisis fueron realizados en un equipo automatizado Micromeritics, modelo ASAP 2405, con 6 puertos. Los materiales a analizar fueron previamente sometidos a un tratamiento de secado a 300 °C por 3 h. Se utilizaron 200 mg de material sometiéndose posteriormente a un tratamiento a vacío a 5 mmHg. El análisis se efectuó tanto para la rama de adsorción como desorción a la temperatura de N₂ líquido.

2.4.3 Microscopía electrónica de transmisión (TEM)

Esta técnica fue empleada para analizar la geometría de los poros, así como su periodicidad después de la preparación. Además se evaluaron la estructura, el tamaño partícula y la estructura porosa. La preparación de la muestra consistió en moler una pequeña cantidad de la muestra en un mortero al cual se le adiciono 2-propanol al 98%, se disuelve, se deja decantar, y con una pipeta pasteur, se toma una gota la cual se llevó a una rejilla de cobre malla 400, se secó a temperatura ambiente para ser analizado en microscopio Tecnai G² 30 de FEI a 300 KV.

2.5 Almacenamiento de hidrógeno

El almacenamiento se llevó a cabo en un equipo de adsorción física de marca Micromeritics modelo ASAP 2020

Un análisis exitoso de adsorción de hidrógeno requiere de la apropiada preparación de las muestras, la cual se lleva a cabo en dos pasos: primero, las muestras deben degasificarse en el puesto de preparación para remover la humedad y gases como CO₂ que estén fuertemente adsorbidos en los materiales a temperatura y presión atmosféricas. En el segundo, la muestra debe degasificarse en el puerto de análisis.

Evacuación 1: (Facilita la remoción de humedad)

Rampa de temperatura: 10 °C/min

Temperatura: 90 °C

Rampa de evacuación: 5 mmHg/s

Tiempo de tratamiento 300 min

Evacuación 2: (Fase de tratamiento térmico)

Temperatura: 300 °C

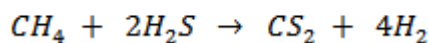
Rampa de temperatura: 10 °C/min

Tiempo de tratamiento 12 horas

Para la medición de capacidad adsorptiva a temperatura de nitrógeno líquido se usó gas Hidrógeno 99.998% de INFRA.

2.6 Reacción de reformación de metano con ácido sulfhídrico

La reacción que se llevó a cabo es la siguiente:



La evaluación catalítica de los materiales se llevó a cabo en una microplanta de evaluación catalítica para la reacción de metano con ácido sulfhídrico. El sistema de evaluación está constituido principalmente por tres secciones:

La 1ª Sección de alimentación consta de un control de suministro de gases con controladores máxicos.

La 2ª Sección del sistema de reacción, consta de un reactor vertical, equipado con un horno y con controlador de temperatura.

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

Por cuestiones de confidencialidad, no se pueden revelar datos específicos de la planta de evaluación catalítica.

Se evaluó el catalizador SBA-16/NTC/NiMo a 1000° C, una vez que se estabilizó la cantidad de productos se procedió a elevar la temperatura en un rango de 10° C hasta 1050° C. La presión con la cual se trabajó fue la atmosférica (Ciudad de México, 586 mm de Hg).

El peso de catalizador fue de 763 mg, la relación molar H_2S/CH_4 fue de 4