

UNIVERSIDAD CATÓLICA DE SANTA MARÍA
Facultad de Ciencias e Ingenierías Físicas y Formales
Escuela Profesional de Ingeniería Mecánica, Mecánica Eléctrica y Mecatrónica



**“ESTUDIO Y CARACTERIZACIÓN DE CATALIZADORES METÁLICOS A BASE DE
NÍQUEL Y COBRE OBTENIDOS POR EL MÉTODO DE IMPREGNACIÓN PARA LA
PRODUCCIÓN DE TRAZAS DE FIBRA DE CARBONO A PARTIR DE GAS METANO”**

Tesis para optar el Título Profesional de
Ingeniero Mecánico, que presenta el bachiller:

ALVARO FERNANDO BERMEJO HERRERA

Arequipa, Enero de 2017



DEDICATORIA

A mis padres Cecilia y Arturo, con quienes estoy en deuda eternamente por todo el amor y confianza depositada en mí;
a mis hermanas Fabiola y Mariel que alegran mis días y me motivan a ser el mejor ejemplo para ellas; a mis abuelos por su crianza y cariño, los llevo siempre en mi corazón y a Stephanie por sacar la mejor versión de mí.

AGRADECIMIENTOS

Ing. Jonathan Almirón, por el planteamiento del proyecto, su asesoría y dirección durante el desarrollo del proyecto.

PhD. Hermann Alcázar, por su dirección y confianza al permitirme ser parte de su equipo de trabajo.

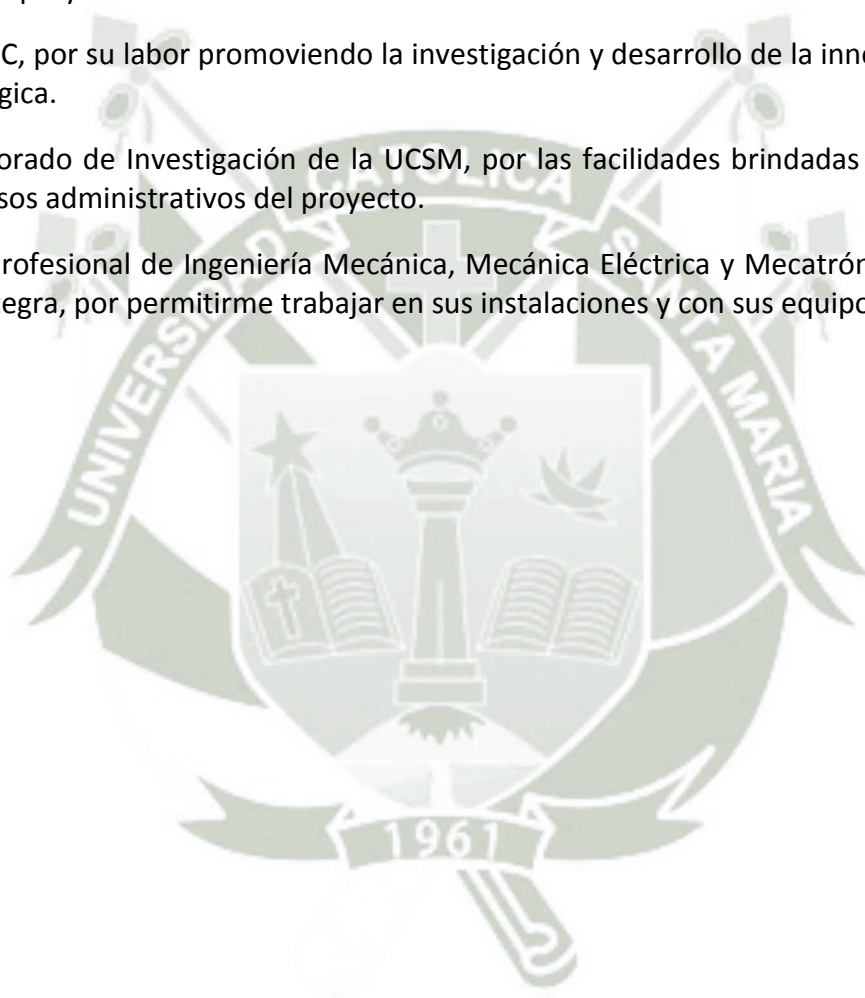
Ing. Rossibel Churata por su amistad y guía en temas desconocidos a lo largo de todo el proyecto.

Ing. María Vargas y Bach. Carolina Gómez por su amistad y colaboración en diferentes etapas del proyecto.

CONCYTEC, por su labor promoviendo la investigación y desarrollo de la innovación científica y tecnológica.

Vicerrectorado de Investigación de la UCSM, por las facilidades brindadas y orientación en los procesos administrativos del proyecto.

Escuela Profesional de Ingeniería Mecánica, Mecánica Eléctrica y Mecatrónica y al personal que lo integra, por permitirme trabajar en sus instalaciones y con sus equipos.



ÍNDICE DE CONTENIDOS

DEDICATORIA	2
AGRADECIMIENTOS.....	3
ÍNDICE DE CONTENIDOS.....	4
ÍNDICE DE TABLAS	6
ÍNDICE DE ILUSTRACIONES.....	7
GLOSARIO/ABREVIATURAS	9
RESUMEN	11
ABSTRACT	12
INTRODUCCIÓN	13
Capítulo 1 PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA.....	14
1.1 DESCRIPCIÓN DEL PROBLEMA	14
1.2 HIPÓTESIS.....	14
1.2.1 Variables Independientes.....	14
1.2.2 Variables Dependientes	14
1.3 OBJETIVOS.....	14
1.3.1 Objetivo General	15
1.3.2 Objetivos Específicos.....	15
1.4 ALCANCES.....	15
1.5 JUSTIFICACIÓN	15
Capítulo 2 MARCO TEÓRICO	16
2.1 FIBRA DE CARBONO	16
2.1.1 Precursores de Fibra de Carbono	16
2.1.2 Nanotubos y Nanofibras de Carbono.....	17
2.1.3 Principales Propiedades de los CNTs y CNFs.....	19
2.1.4 Aplicaciones.....	20
2.1.5 Métodos de Preparación de CNTS y CNFS	21
2.2 CATÁLISIS HETEROGÉNEA	24
2.2.1 Antecedentes y Aplicaciones Industriales.....	24
2.2.2 Importancia de la Catálisis Heterogénea	27
2.2.3 Elección de Materiales Catalíticos y Modos de Utilización	28
2.3 EL CATALIZADOR	29
2.3.1 Definición de Catalizadores.....	29
2.3.2 Componentes del Catalizador	30
2.3.3 Características Deseables del Catalizador	32
2.3.4 Comportamiento del Catalizador	34
2.3.5 Interacción Superficie-Fluido	34
2.3.6 Catalizadores Sólidos.....	37
2.3.7 Naturaleza de los Catalizadores Heterogéneos	40
2.4 PROCEDIMIENTO DE PREPARACIÓN	40
2.4.1 Métodos Convencionales de Preparación	41
2.4.2 Etapas del Método de Impregnación.....	44
2.4.3 Clasificación del Método de Impregnación.....	48
2.4.4 Catalizadores Soportados.....	49
2.4.5 Desactivación de Catalizadores.....	53
2.5 TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN DE CATALIZADORES	56
2.5.1 Medición del Área Superficial	57

2.5.2	Distribución de Tamaño de Poro.....	58
2.5.3	Dispersión Metálica.....	58
2.5.4	Métodos Térmicos de Análisis	59
2.5.5	Difracción de Rayos X (XRD).....	59
2.5.6	Fluorescencia de Rayos X (XRF).....	60
2.5.7	Métodos Físicos Instrumentales (Microscopía Electrónica)	60
2.5.8	Actividad Catalítica.....	61
2.6	SISTEMA REACTOR DE GASES	61
2.6.1	Funciones de un Reactor	61
2.6.2	Clasificación de Reactores Químicos.....	62
2.6.3	Tamaño, Disposición y Condiciones de Operación	62
2.6.4	Fundamentos del Diseño y Selección de los Reactores Químicos	63
Capítulo 3	PLANTEAMIENTO METODOLÓGICO	67
3.1	UBICACIÓN DEL ÁREA DE INVESTIGACIÓN	67
3.2	PROCEDIMIENTO DE PREPARACIÓN DE CATALIZADORES MEDIANTE EL MÉTODO DE IMPREGNACIÓN	67
3.2.1	Reactivos y Materiales	67
3.2.2	Instrumentos y Maquinaria.....	68
3.2.3	Metodología.....	68
3.2.4	Procedimiento Experimental	70
3.2.5	Caracterización de los Catalizadores Obtenidos	72
3.2.6	Estimación de la Actividad Catalítica.....	72
3.3	IMPLEMENTACIÓN DEL SISTEMA REACTOR Y DE SUMINISTRO DE GASES.....	72
3.3.1	Diseño y Selección de Componentes del Sistema Reactor y de Suministro de Gases.....	72
3.3.2	Montaje y Acondicionamiento de los Componentes Adquiridos	78
3.3.3	Realización de Pruebas en Vacío para Verificar Funcionalidad.....	78
Capítulo 4	RESULTADOS Y DISCUSIÓN	80
4.1	OBTENCIÓN DE CATALIZADORES METÁLICOS MEDIANTE EL MÉTODO DE IMPREGNACIÓN A DIFERENTES PORCENTAJES DE NÍQUEL	80
4.2	CARACTERIZACIÓN DE CATALIZADORES POR MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO Y FLUORESCENCIA DE RAYOS X.....	86
4.2.1	Resultados de Microscopia Electrónica de Barrido.....	86
4.2.2	RESULTADOS DE FLUORESCENCIA DE RAYOS X	89
4.3	ESTIMACIÓN DE ACTIVIDAD LOS DIFERENTES TIPOS DE CATALIZADORES OBTENIDOS.....	90
4.4	DISEÑO E IMPLEMENTACIÓN DEL SISTEMA REACTOR Y DE SUMINISTRO DE GASES.....	92
CONCLUSIONES		98
RECOMENDACIONES		99
REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS		100
Anexo	PLANOS	104

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 2-1:	Soportes de Uso más Frecuentes y Superficies Específicas Respectivas	31
Tabla 2-2:	Catalizadores Sólidos	38
Tabla 2-3:	Preferencia del método de impregnación	43
Tabla 2-4:	Diferencias entre Impregnación Húmeda y Seca	48
Tabla 2-5:	Preparación por el método de Impregnación con y sin competidores	49
Tabla 2-6:	Diferencias entre Impregnación Simultánea y Secuencial	49
Tabla 2-7:	Causas de la Desactivación de Catalizadores	53
Tabla 2-8:	Venenos en reacciones típicas.....	55
Tabla 2-9:	Ejemplos de reacción de vapor con solido que generan componentes volátiles.....	56
Tabla 2-10:	Diferencias entre Reactores Discontinuos y Continuos.....	63
Tabla 2-11:	Características principales de las reacciones químicas y dificultades que imponen a los reactores (G=Gas, L=Líquido, S=Sólido)	64
Tabla 2-12:	Criterios para la clasificación de reactores y aplicación industrial	65
Tabla 2-13:	Elección del reactor según modo de operación	66
Tabla 3-1:	Diseños Factoriales de dos y tres factores	68
Tabla 3-2:	Diseño Factorial empleado	69
Tabla 3-3:	Codificación de los Ensayos Realizados	69
Tabla 3-4:	Relación Molar de los catalizadores	69
Tabla 3-5:	Pesos de las sales precursoras para la preparación de los catalizadores a diferentes relaciones molares.....	69
Tabla 3-6:	Lista de Exigencias del Diseño del Componente Físico.....	75
Tabla 3-7:	Matriz Morfológica de Sub-Sistemas.....	77
Tabla 4-1:	Procedimiento de obtención de alúmina	80
Tabla 4-2:	Procedimiento para solución de sales	81
Tabla 4-3:	Procedimiento de síntesis de catalizadores por método de impregnación	82
Tabla 4-4:	Resultados XRF de muestra de Alúmina	89
Tabla 4-5:	Resultados XRF de muestra de Ni30.....	89
Tabla 4-6:	Resultados XRF de muestra de Ni40.....	89
Tabla 4-7:	Resultados XRF de muestra de Ni50.....	90
Tabla 4-8:	Caracterización de superficie de catalizadores tipo Raney	90
Tabla 4-9:	Resultados seleccionados para la descomposición catalítica de metano	90
Tabla 4-10:	Parámetros de síntesis de catalizadores preparados	91
Tabla 4-11:	Composición de gases de escape, conversiones de CH ₄ y factores de sostenibilidad (S.F.CH ₄) obtenidos con los diferentes catalizadores luego de 5 y 180 minutos TOS.	91
Tabla 4-12:	Composición de los catalizadores calcinados a diferentes temperaturas determinados por ICP	91
Tabla 4-13:	Temperaturas registradas durante prueba 1	93
Tabla 4-14:	Temperaturas registradas durante prueba 2	94

ÍNDICE DE ILUSTRACIONES

Ilustración 2-1:	Representación de la estructura de nanotubos y nanofibras de carbono	17
Ilustración 2-2:	Estructuras de CNTs	18
Ilustración 2-3:	Diferentes tipos de nanotubos de carbono	18
Ilustración 2-4:	Posibles estructuras de CNFs	19
Ilustración 2-5:	Distintas caras de adsorción de las Nanofibras de Carbono	19
Ilustración 2-6:	Aplicaciones de fibra carbono de altas prestaciones (izquierda) y de uso general (derecha)	20
Ilustración 2-7:	Principales aplicaciones de las CNFs (datos en %)	21
Ilustración 2-8:	Síntesis de CNF/CNTs por descarga por arco eléctrico: a) esquema b) instalación experimental	22
Ilustración 2-9:	Esquema del sistema de síntesis de CNF/CNTs por vaporización por láser	22
Ilustración 2-10:	Representación esquemática del mecanismo de síntesis de CNFs mediante CVD ...	23
Ilustración 2-11:	Modos de crecimiento de las nanofibras de carbono: a) imagen TEM y b) representación esquemática	23
Ilustración 2-12:	Desarrollo de una reacción catalítica a nivel industrial	26
Ilustración 2-13:	Etapas en la prueba de catalizadores	27
Ilustración 2-14:	Definición de Catalizadores	30
Ilustración 2-15:	Adsorción de reactivos por los "sitios activos" (representados con x) del catalizador	34
Ilustración 2-16:	Representación Esquemática de la Acción Catalítica	38
Ilustración 2-17:	Catalizadores industriales de diferentes formas y tamaños	40
Ilustración 2-18:	Secuencia de la etapa de impregnación húmeda	45
Ilustración 2-19:	Condiciones de distribución de precursor catalítico en un poro que adsorbe precursor catalítico de la solución de impregnación	45
Ilustración 2-20:	Poros de diferente diámetro interconectados durante el secado	47
Ilustración 2-21:	Diagrama de descomposición térmica de alúmina	52
Ilustración 2-22:	Formación de las diferentes alúminas de transición	53
Ilustración 2-23:	Dos modelos conceptuales para el crecimiento de los cristalitas, debido a la sinterización por (A) la migración atómica o (B) la migración de los cristalitas	55
Ilustración 2-24:	Modelo conceptual de ensuciamiento, observándose la encapsulación de los cristalitas por deposición de carbono en un catalizador soportado	56
Ilustración 2-25:	Isotermas típicas de adsorción BET	57
Ilustración 2-26:	Método t	58
Ilustración 2-27:	Haz de rayos x difractado	59
Ilustración 2-28:	Espectro de fluorescencia de rayos-X	60
Ilustración 3-1:	Procedimiento de Obtención de Alúmina	70
Ilustración 3-2:	Procedimiento de Preparación de Soluciones	70
Ilustración 3-3:	Procedimiento de Preparación del Catalizador	71
Ilustración 3-4:	Instalación experimental para la síntesis de fibra de carbono	72
Ilustración 3-5:	Etapas para la síntesis de fibra de carbono	73
Ilustración 3-6:	Diagrama de Flujo del Proceso	74
Ilustración 4-1:	Imágenes SEM de alúmina obtenida en el laboratorio	86
Ilustración 4-2:	Imagen SEM de película fina de alúmina gamma recocida a 400°C (izquierda) y de alúmina alfa (derecha)	86
Ilustración 4-3:	Imágenes SEM de catalizador Ni30	87
Ilustración 4-4:	Imágenes SEM de catalizador Ni40	87
Ilustración 4-5:	Imágenes SEM de catalizador Ni50	88
Ilustración 4-6:	Imágenes SEM de catalizadores Ni/Al ₂ O ₃	88
Ilustración 4-7:	Efecto de las temperaturas de calcinación en la producción de hidrógeno. (a) Catalizadores Ni:Al. (b) Catalizadores Ni:Cu:Al.	92
Ilustración 4-8:	Gráfica de rampa de temperaturas obtenidas en prueba 1	93

Ilustración 4-9: Procedimiento de Prueba 1	94
Ilustración 4-10: Gráfica de rampa de temperaturas obtenidas en prueba 2	95
Ilustración 4-11: Gráfica de curva de enfriamiento obtenida en prueba 2	95
Ilustración 4-12: Procedimiento de Prueba 2	96



GLOSARIO/ABREVIATURAS

GLOSARIO

- Alotropía:** propiedad de algunas sustancias simples de poseer estructuras moleculares diferentes.
- Alquilación:** transferencia de un grupo alquilo de una partícula en movimiento hacia otra en reposo molécula a otra.
- Amalgama:** mezcla homogénea de dos o más metales, especialmente con el mercurio.
- Capilaridad:** propiedad en virtud de la cual la superficie libre de un líquido puesto en contacto con un sólido sube o baja en las proximidades de este, según que el líquido lo moje o no.
- Caracterización:** determinar los atributos peculiares de alguien o de algo, de modo que claramente e distinga de los demás.
- Carburos:** compuestos que se forman a partir de la unión entre el carbono y un elemento E (generalmente más electropositivo que el carbono).
- Cohesión:** fuerza de atracción que mantiene unidas las moléculas de un cuerpo.
- Composites:** materiales sintéticos mezclados heterogéneamente formando un compuesto.
- Coque:** combustible sólido formado por la destilación de carbón bituminoso calentado a temperaturas de 500 a 1100 °C sin contacto con el aire.
- Craqueo:** proceso de la refinación del petróleo que consiste en la descomposición termal de los componentes del petróleo en presencia de un catalizador.
- Cristalización:** proceso químico por el cual a partir de un gas, un líquido o una disolución, los iones, átomos o moléculas establecen enlaces hasta formar una red cristalina.
- Diáspora:** oxo-hidróxido de aluminio (AlO(OH)) cristalizado en el sistema ortorrómbico, se encuentra como una piedra caliza granular y otras rocas cristalinas.
- Difusión:** proceso físico irreversible, en el que partículas materiales se introducen en un medio que inicialmente estaba ausente.
- Electronvoltio (eV):** unidad de energía que representa la variación de energía cinética que experimenta un electrón al moverse desde un punto de potencial V_a hasta un punto de potencial V_b , cuando la diferencia de potencial del campo eléctrico es de 1 voltio.
- Estequiometría:** cálculo de las relaciones cuantitativas entre los reactivos y productos en el transcurso de una reacción química.
- Fotón:** partícula mínima de energía luminosa o de otra energía electromagnética que se produce, se transmite y se absorbe.
- Fullerenos:** molécula compuesta por carbono que puede adoptar una forma geométrica que recuerda a una esfera, un elipsoide, un tubo (llamado nanotubo) o un anillo.
- Grafeno:** sustancia formada por carbono puro, con átomos dispuestos en patrón regular hexagonal, similar al grafito, pero en una hoja de un átomo de espesor.
- Gravimetría:** método analítico cuantitativo para determinar la cantidad de una sustancia midiendo su peso.
- Inercia química:** propiedad de las especies químicas de no reaccionar químicamente con otras.
- Isótopo:** que tiene la propiedad de transmitir igualmente en todas direcciones cualquier acción recibida en un punto de su masa.
- Ligandos:** ión o molécula que se une a un átomo de metal central para formar un complejo de coordinación.
- Nucleación:** referente a la formación de multímeros, que son intermediarios en los procesos de polimerización.
- Olefinas:** compuestos químicos que contienen por lo menos un doble enlace carbono – carbono.
- Pellet:** denominación genérica, utilizada para referirse a pequeñas porciones de material aglomerado o comprimido.
- Pirolisis:** descomposición química de materia orgánica y todo tipo de materiales, excepto metales y vidrios, por el calentamiento a altas temperaturas en ausencia de oxígeno.

(y cualquier halógeno). Involucra cambios simultáneos e irreversibles de composición química y estado físico.

Poliacrilonitrilo: polímero utilizado en la fabricación de fibras sintéticas.

Porosimetría: técnica utilizada en la caracterización del sistema macroporoso de los materiales, se aplica presión y para forzar la entrada de mercurio en el entramado poroso del sólido.

Precipitación: reacción química en la cual se produce un sólido a partir de líquidos.

Quiralidad: propiedad de un objeto de no ser superponible con su imagen especular.

Resinas fenólicas: resina sintética termoestable utilizada principalmente en la producción de tableros de circuitos.

Sinterización: tratamiento térmico de un polvo o compactado metálico o cerámico a una temperatura inferior a la de fusión de la mezcla, para aumentar la resistencia mecánica de la pieza, ya que se ha aumentado el tamaño de grano.

Sustrato: molécula sobre la cual actúa una enzima.

Tiempo espacial: cociente entre volumen de reactor y flujo volumétrico de alimentación.

ABREVIATURAS

BET: Brunauer, Emmet y Teller

BJH: Barret, Joyner y Halenda

CCVD: *Chemical Catalytic Vapor Deposition* / Deposición Química Catalítica en Fase Vapor

CNF: *Carbon Nano Fiber* / Nabofibra de Carbono

CNT: *Carbon Nano Tubes* / Nanotubos de Carbono

CONCYTEC: Consejo Nacional de Ciencia, Tecnología e Innovación Tecnológica

CVD: *Chemical Vapor Deposition* / Deposición Química en Fase Vapor

DSC: Differential Scanning Calorimetry / Calorimetría de Barrido Diferencial

DTA: Differential Thermal Analysis / Análisis Térmico Diferencial

FONDECYT: Fondo Nacional de Desarrollo Científico y Tecnológico

ICP-OES: Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectrometry / Plasma de Acoplamiento Inductivo con Espectrofotómetro de Emisión Óptico

LSR: Laboratorio de Solidificación Rápida

MWCNT: *Multiple Wall Carbon Nano Tubes* / Nanotubos de Carbono pared múltiple

OMA: Organized mesoporous alumina

PAN: Poliacrilonitrilo

SEM: Scanning Electron Microscope / Microscopio Electrónico de Barrido

SIG: Sigma-Aldrich aluminium nitrate

STEM: Scanning Transmission Electron Microscope / Microscopio Electrónico de Transmisión y Barrido

SWCNT: *Simple Wall Carbon Nano Tubes* / Nanotubos de Carbono de pared simple

TEM: Transmission Electron Microscopy / Microscopio Electrónico De Transmisión

TOF: *Turnover Frequency* / Secuencia de Cambio

TOS: Time On Stream / Tiempo en Flujo

TPD: Temperature Programmed Desorption / Desorción a Temperatura Programada

TPO/TPR: Temperature Programmed Reduction/Oxidation / Oxidación/Reducción a Temperatura Programada

XFR: X-Ray Fluorescence / Fluorescencia de Rayos-X

XRD: X-Ray Diffraction / Difracción de Rayos-X

RESUMEN

Actualmente los catalizadores son el corazón de muchos procesos industriales, debido a que a pesar de no ser predominante en el costo del proceso global, su uso ahorra tiempo y recursos con respecto a los que podría requerir una reacción química específica. Por otro lado la utilización de fibra de carbono en la industria cobra cada vez más importancia, tanto en aplicaciones estructurales como electrónicas y como soporte para otros catalizadores. Sin embargo, debido a la gran variedad de parámetros que se pueden variar en la preparación de catalizadores y en sus respectivas reacciones, como composición química, método de fabricación, temperatura y presión, sumado a la inexistencia de fundamentos teóricos suficientes y de la competencia surgida entre empresas dedicadas a este rubro, la información de dichos procedimientos de preparación es insuficiente y/o difícil de adquirir. Por ello es necesario elaborar un método de preparación para cada aplicación específica e identificar bajo que variables se obtienen las mejores características morfológicas y de rendimiento.

En el presente proyecto se realiza un estudio de los fundamentos de la catálisis heterogénea, de los componentes y características de los catalizadores, sus procedimientos de preparación y técnicas de caracterización, que derivaron en la elaboración de catalizadores de níquel y cobre soportados en alúmina por el método de impregnación a diferentes composiciones.

Posteriormente se caracterizaron por medio de ensayos de laboratorio de microscopía electrónica de barrido y fluorescencia de rayos X, realizados en la universidad de Paraíba en Brasil. Además, se realizó un estudio de la actividad de los mismos para la producción de trazas de fibra de carbono mediante gas metano y se efectuó el diseño, implementación y puesta a punto del sistema reactor y de suministro de gases para pruebas de laboratorio.

Se determinó que mientras mayor sea la cantidad de níquel presente en el catalizador mayor será su actividad catalítica y mejor será su distribución, gracias también a la presencia del cobre, siendo también muy influyente la distribución del tamaño de poro del soporte de alúmina, junto con factores como temperaturas de calcinación y tiempo de exposición al metano.

Palabras Clave: Catalizador, impregnación, fibra de carbono, metano, reactividad, microscopía electrónica de barrido, fluorescencia de rayos X.

ABSTRACT

Currently catalysts are the heart of many industrial processes because, despite not being predominant in the cost of the overall process, their use saves time and resources over which a specific chemical reaction might require. On the other hand, the use of carbon fiber in industry is becoming more important, both in structural and electronic applications and as support for other catalysts. However, due to the great variety of parameters that can be varied in the preparation of catalysts and their respective reactions, such as chemical composition, manufacturing method, temperature and pressure, together with the lack of sufficient theoretical foundations and competition Among companies dedicated to this item, the information of said preparation procedures is insufficient and / or difficult to acquire. It is therefore necessary to develop a method of preparation for each specific application and to identify under which variables the best morphological and performance characteristics are obtained.

In the present project a study of the heterogeneous catalysis bases, the components and characteristics of the catalysts, their preparation procedures and characterization techniques were carried out, which led to the production of nickel and copper catalysts supported in alumina by the Impregnation method to different compositions.

Later, they were characterized by laboratory tests of scanning electron microscopy and X-ray fluorescence, performed at the University of Paraíba in Brazil. In addition, a study of the activity of the same for the production of traces of carbon fiber by methane gas was carried out and the design, implementation and tuning of the reactor system and of gas supply for laboratory tests was carried out.

It was determined that the greater the amount of nickel present in the catalyst the greater its catalytic activity and the better the distribution, also thanks to the presence of copper, the pore size distribution of the alumina carrier being also very influential along with Factors such as calcination temperatures and exposure time to methane.

Keywords: Catalyst, impregnation, carbon fiber, methane, reactivity, scanning electron microscopy, x-ray fluorescence.

INTRODUCCIÓN

El presente trabajo se desarrolla en torno al proyecto con el nombre "Obtención de trazas de fibra de carbono a partir de metano", en el marco de financiamiento otorgado por CONCYTEC (Contrato N° 141-2016-FONDECYT) que actualmente se viene trabajando en la Universidad Católica de Santa María.

Más del 80% de los casos de tratamiento, obtención o destrucción, de productos orgánicos modernos se realizan a través de procesos catalíticos, los cuales se usan para facilitar la conversión de materia prima en productos intermedios o finales. Se considera a los procesos catalíticos como una herramienta estratégica para el desarrollo, debido a que el avance de la tecnología en la búsqueda de procesos más directos y económicos, ha conllevado a reducir los requerimientos energéticos y la emisión de contaminantes por ineficiencia de la transformación (1).

Los procesos catalíticos, según el número de fases que participan en la reacción, se pueden clasificar como homogéneos, los cuales comprenden sistemas conformados por solo una fase, gas o líquida; y heterogéneos que incluyen aquellos que constan de dos o más fases (líquido-sólido, gas-sólido, gas-líquido-sólido). Las reacciones en fase gaseosa en presencia de catalizadores sólidos probablemente sean los más importantes, debido al volumen y la diversidad de productos que se pueden obtener (industrias de ácido sulfúrico, amoníaco, petróleo y numerosos procesos orgánicos), además de tener numerosas ventajas técnicas, como realizarse generalmente desde baja hasta media presión de forma continua; a comparación de los procesos en fase líquida, que generalmente requieren temperaturas más altas de reacción y por consiguiente una estabilidad térmica en los materiales, productos y catalizadores. Por ello, por razones de extensión, para el desarrollo del presente trabajo se estudia este tipo de reacciones, sin embargo, no significa que se vayan a omitir conceptos, ya que en el tratamiento de los otros sistemas heterogéneos se utilizan los mismos métodos (2).

El estudio de este tipo de sistema abarca desde aspectos básicos como física de los sólidos y fenómenos de superficie, hasta temas aplicados de la ingeniería como cinética y termodinámica de reacciones químicas, análisis y diseño de reactores, etc. El diseño de un reactor catalítico depende del tipo de proceso y de sus variables fundamentales, como el tiempo de residencia de los sustratos, temperatura del sistema, la presión, la transferencia de masa entre diversas fases, las propiedades de los reactivos, y los catalizadores disponibles (3).

Debido a la importancia que tienen actualmente en la industria química, los catalizadores son considerados técnicamente como el corazón del proceso, ya que de ellos dependen características como presión, temperatura y tiempo de residencia en el reactor, concentración de reactantes, conversión, selectividad, costos operacionales, etc.

Los catalizadores influyen directamente en el rendimiento y calidad de los productos de síntesis de fibra de carbono, porque la naturaleza de los catalizadores iniciales influye fuertemente en la reactividad y en la adhesión disociativa del gas precursor (metano), y porque la difusión del carbono, a través de las partículas metálicas determinaría la nucleación del grafeno y el crecimiento de la fibra. En el presente proyecto, se estudia las características que tienen que cumplir los catalizadores, métodos de preparación y sustratos con respecto a la síntesis CCVD (Chemical Catalytic Vapor Deposition) de fibra de carbono, a partir de gas metano, en un reactor que trabaja a altas temperaturas y presiones medias.

Capítulo 1 PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA

1.1 DESCRIPCIÓN DEL PROBLEMA

En la actualidad existen diversos métodos para la preparación de catalizadores, sin embargo, el procedimiento de preparación es patentado y sus antecedentes técnicos son protegidos por sus fabricantes, debido a que los procesos catalíticos llegan a ser muy competitivos. Esta variedad de métodos y composiciones, sumada a las variaciones de parámetros en su activación hacen que su documentación sea insuficiente en muchos aspectos, acentuándose en aplicaciones específicas, como es el caso de la fibra de carbono, el cual es un material de vanguardia con mucho potencial de desarrollo en diversas aplicaciones. Para lo cual se busca identificar cuáles poseen las mejores características morfológicas.

1.2 HIPÓTESIS

Es posible obtener catalizadores por el método de impregnación a base de níquel y cobre soportados en alúmina, que propicien la descomposición del metano para la obtención de fibra de carbono, mediante el método CCVD (descomposición química catalítica en fase de vapor). Se pretende obtener en los laboratorios de la UCSM catalizadores a base de níquel y cobre soportados en alúmina y (elevada superficie específica) mejorada a partir de nitrato de aluminio, que propicie el crecimiento de las nanofibras de carbono (CNF) optimizando el porcentaje de níquel en su composición y que posea una adecuada dispersión morfológica.

Como miembro del equipo del proyecto con el nombre "Obtención de trazas de fibra de carbono a partir de metano" apoyar en el diseño e implementación del sistema reactor y de suministro de gases.

1.2.1 Variables Independientes

- Fracción molar de Níquel en la composición química del catalizador.

1.2.2 Variables Dependientes

- Caracterización morfológica del catalizador.
- Rendimiento de los tipos de catalizadores obtenidos.

1.3 OBJETIVOS

1.3.1 Objetivo General

Obtener y caracterizar catalizadores de níquel y cobre soportado en alúmina, para la producción de fibra de carbono a partir de gas metano.

1.3.2 Objetivos Específicos

- Obtener catalizadores metálicos mediante el método de impregnación a diferentes porcentajes de níquel.
- Caracterizar los catalizadores por microscopia electrónica de barrido y fluorescencia de rayos X.
- Estimar la actividad de los diferentes tipos de catalizadores obtenidos por comparación de los resultados de caracterización.
- Diseñar e implementar el sistema reactor y de suministro de gases.

1.4 ALCANCES

El presente proyecto contempla el estudio y elaboración de los catalizadores de níquel y cobre soportados en alúmina por el método de impregnación, para su posterior caracterización por medio de ensayos de microscopía electrónica de barrido y fluorescencia de rayos X, así como una estimación de la reactividad de los mismos. También contempla la implementación del sistema reactor y del suministro de gases que requieran estas pruebas.

Por lo tanto, el proyecto comprende el diseño y ejecución de experimentos, interpretación de los resultados de su caracterización y reactividad de los catalizadores obtenidos a escala de laboratorio. Asimismo el diseño e implementación del sistema reactor y suministro de gases.

1.5 JUSTIFICACIÓN

Los catalizadores intervienen en muchos procesos industriales, ya que su uso ahorra tiempo con respecto al que tomaría en llevarse a cabo una reacción química específica, la cual podría tardar miles de años sin reaccionar sin el uso de catalizadores o probablemente reaccionaría una cantidad insignificante de reactivos. Asimismo evita usar temperaturas y presiones más elevadas para acelerar una reacción, lo cual supone un ahorro económico al hacer uso de un menor consumo de energía.

Por lo tanto la investigación en sus procedimientos de obtención es uno de los principales campos en ciencia aplicada, porque desempeñan un rol importante en la síntesis de fibra de carbono ya que influyen directamente en el rendimiento así como en la calidad de los nanomateriales carbonosos producidos. Estos catalizadores deben presentar una buena distribución morfológica, para lo cual se utilizará níquel debido a que el carbono, a alta temperatura, tiene alta solubilidad y difusión en este metal, y cobre ya que es eficaz para mejorar la reducción del componente de níquel activo y su rendimiento catalítico. Por tanto esta tesis estará centrada en obtener catalizadores de níquel y cobre soportado en alúmina, de acuerdo a una metodología de preparación adecuada para la producción de fibra de carbono a partir de gas metano, documentar el procedimiento, caracterizar los catalizadores y evaluar la actividad de sus diversas concentraciones.

Capítulo 2 MARCO TEÓRICO

2.1 FIBRA DE CARBONO

Los últimos dos siglos los materiales de carbono han tenido una participación importante en el desarrollo tecnológico, evolucionando rápidamente a causa del descubrimiento de materiales como fibra de carbono, composites carbono/carbono, fullerenos, nanotubos o grafeno. Los cuales poseen propiedades mecánicas y físico químicas de excelente comportamiento estructural y/o funcional. La fibra de carbono ha sido comercializada con éxito, aumentando desde 1950 con los estudios de fibras obtenidas a partir de rayón por Barnebey Chaney Company y National Carbon Company, hasta la actualidad donde no sólo son aplicadas como elementos estructurales sino también en campos como adsorbentes, por sus propiedades texturales y de superficie.

Las fibras de carbono, a comparación de las naturales, poliméricas, de vidrio, metálicas, etc. poseen características como una relación longitud/diámetros $>10/1$, diámetro $<250\text{ }\mu\text{m}$, contenido de carbono al menos de 92%, ligereza por su densidad de $\sim 1.75\text{ g/cm}^3$, altas prestaciones mecánicas, resistencia a los agentes químicos, alta conductividad eléctrica, alta resistencia térmica en atmósfera no oxidante y buena compatibilidad para obtener materiales compuestos (4) (5). El grado socioeconómico de un país está directamente relacionado con el consumo de fibra de carbono, siendo los mayores Norteamérica ($\sim 35\%$), Europa ($\sim 30\%$) y Japón ($\sim 15\%$), y como potenciales consumidores China, Taiwán, Bangladesh o Vietnam. Sin embargo, sólo Japón es capaz de satisfacer su mercado interno con producción propia, mientras que en Europa sólo una compañía produce fibras con tecnología propia (SGL Carbon Group).

Las fibras pueden clasificarse según su origen, tratamiento aplicado o prestaciones mecánicas, en función a las prestaciones se pueden clasificar en:

- De altas prestaciones: si son preparadas a partir de un precursor grafitizable poseerán alto módulo elástico ($>350\text{ GPa}$) y si son mayoritariamente a partir de poliacrilonitrilo (PAN) poseerán alta resistencia a tracción ($>2500\text{ MPa}$). Poseen alto coste de producción, por ello se limitan a aplicaciones que priorizan sus propiedades al costo que conlleva (sector aeronáutico y aeroespacial).
- De uso general: Poseen propiedades mecánicas inferiores a las de altas prestaciones, siendo aun así buenas. Su costo de producción es menor ya que se preparan a partir de precursores más económicos, como resinas, por lo que interesan mucho en campos científicos e industriales (5).

2.1.1 Precursores de Fibra de Carbono

Para obtener fibra de carbono es necesario un precursor con alto contenido de carbono, su elección va a condicionar propiedades mecánicas y fisicoquímicas de la fibra obtenida así como su precio y, por lo tanto, campo de aplicación. Entre los productos comerciales basados en fibra de carbono se utiliza:

- a. **Poliacrilonitrilo (PAN):** es el más utilizado actualmente porque posee un alto grado de orientación, elevado punto de fusión y alto rendimiento en fibras, las cuales requieren que en su preparación sean sometidas a una estabilización oxidativa bajo tensión para que no se fundan, ya que en tratamientos térmicos posteriores se alcanzan hasta 2500°C.
- b. **Resinas Fenólicas:** Son adecuadas tanto para fibras de altas prestaciones, porque a diferencia del PAN no se cristalizan, como para fibras de uso general, por la simplicidad del proceso de preparación y bajo precio del precursor.
- c. **Hidrocarburos:** Tales como benceno, metano, tolueno, naftaleno, en presencia de hidrógeno, producen fibras mediante el método de deposición química en fase vapor CVD, las cuales poseen una estructura de capas concéntricas, de excelentes propiedades térmicas y eléctricas, aunque a un costo más elevado.
- d. **Breas:** Entre sus ventajas se encuentran alto rendimiento en carbono (~60%), amplia disponibilidad y bajo precio (6) (7). Se pueden obtener fibras de uso general y de altas prestaciones, tanto las de origen carboquímico como petroquímico.

2.1.2 Nanotubos y Nanofibras de Carbono

Comparten la misma naturaleza que el grafito, así como muchas características físicas y químicas, lo que hace muy difícil diferenciarlos. Sin embargo, es aceptado científicamente considerar a los nanotubos como filamentos entre 0.6 y 50 nm de diámetro con un orificio a lo largo de su eje longitudinal, mientras que las nanofibras alcanzan algunos cientos de nm y carecen del orificio. Aunque la diferencia característica se observa en su estructura tridimensional, en las nanofibras se aprecian discontinuidades de los planos de grafito originando “bordes” en la fibra, por otro lado en los nanotubos (monotubulares o multitubulares) no existen discontinuidades debido a las capas concéntricas de grafito a lo largo de un eje, como se muestra en la ilustración 2-1 (8).

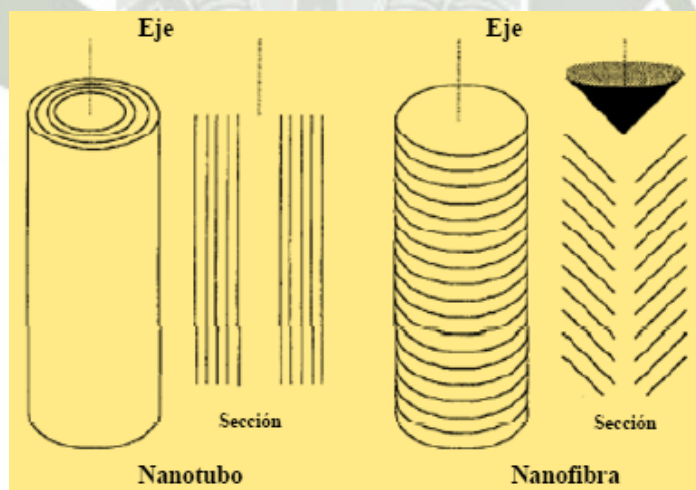


Ilustración 2-1: Representación de la estructura de nanotubos y nanofibras de carbono
Fuente: Y. Borodko, G. A. Somorjai, *Catalytic hydrogenation of carbon oxides*

Los nanotubos de carbono (CNTs) probablemente se formaron debido a varios procesos de combustión de carbón y deposición de vapor sin que fueran descubiertos hasta 1991 por Sumio Iijima (9), gracias a los avances de la microscopía electrónica, quien observó moléculas tubulares en hollín formado por descargas de arco eléctrico, empleando grafito. Los nanotubos fueron obtenidos al tratar de producir fullerenos dopados con metales, los cuales son una forma alotrópica del carbono, precursor de los nanotubos y accidentalmente descubiertos por Smalley y Kroto en 1985

(10). Los CNTs obtenidos, inicialmente llamados Buckytubes, eran cilindros cerrados en sus extremos por un casquete esférico con diferentes estructuras de acuerdo a la orientación de los hexágonos del grafeno respecto del eje (11).

Los nanotubos pueden ser monocapa o multicapa, así como abiertos o cerrados, los últimos con la estructura que cierra el nanotubo similar a la mitad de un fullereno (11). La síntesis, propiedades y aplicaciones de CNTs han sido de gran interés científico y representan el avance de la síntesis química de nuevos materiales nanoestructurales. Su composición química y configuración atómica es sencilla, sin embargo, se pueden obtener muchos tipos de moléculas de CNTs, con propiedades físicas distintas a otros preparados en condiciones diferentes. Por ello, en nanotecnología se abren oportunidades atractivas en síntesis controlada de CNTs y sus propiedades eléctricas y mecánicas.

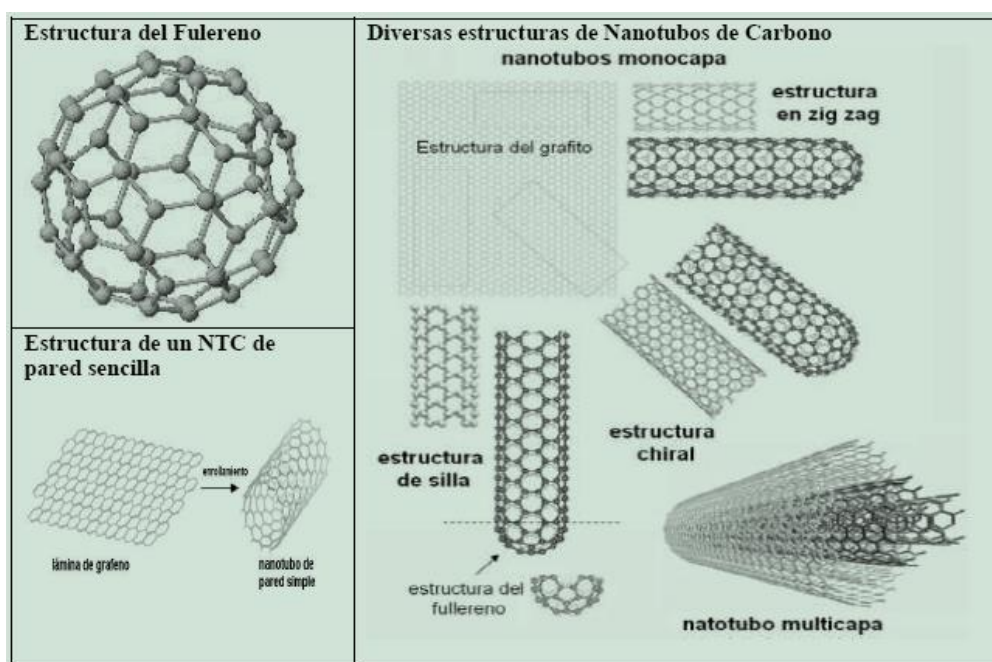


Ilustración 2-2: Estructuras de CNTs

Fuente: K. B. Kester, E. Zagli, J. L. Falconer, Methanation of carbon monoxide and carbon dioxide on Ni/Al₂O₃ catalysts: effects of nickel loading

En las ilustraciones 2-2 y 2-3 se observan las diferentes estructuras de los CNTs según la orientación de los hexágonos de grafito respecto al eje: nanotubos formados por un plano o de pared simple (SWCNT) y nanotubos formados por cilindros concéntricos o de pared múltiple (MWCNT).



Ilustración 2-3: Diferentes tipos de nanotubos de carbono

Fuente: Vicente Jiménez Cotillas, Síntesis, Activación Química y Aplicaciones de Nanoestructuras de Carbono

Mientras tanto, las nanofibras de carbono se clasifican según el ángulo que forman los planos de grafito respecto al eje longitudinal de crecimiento de la fibra, si son paralelos se denominan CNFs en fibras (tipo Tubular o Ribbon), cuando son perpendiculares CNFs en placas (tipo Platelet) y de ser oblicuas CNFs en forma de espina de pescado (tipo Herringbone o Fishbone).

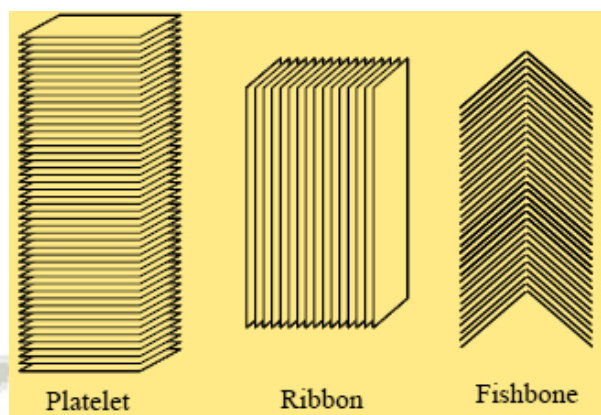


Ilustración 2-4: Posibles estructuras de CNFs

Fuente: Vicente Jiménez Cotillas, *Síntesis, Activación Química y Aplicaciones de Nanoestructuras de Carbono*

2.1.3 Principales Propiedades de los CNTs y CNFs

- **Propiedades electrónicas:** Se puede considerar que son sustancias conductoras con perturbaciones electrónicas similares al grafito. Dependiendo del diámetro y estructura helicoidal tridimensional, pueden comportarse como metales, semimetales o aislantes.
- **Propiedades mecánicas y térmicas:** Pueden ser unas de las estructuras más resistentes hasta el momento, debido a los enlaces covalentes que los constituyen, con módulo de Young alrededor de 5 GPa y resistencia a la tracción de 250 GPa (hasta 100 veces más resistente que las fibras de acero en condiciones determinadas) y estabilidad térmica hasta 2800°C en vacío y 750°C en aire, además de ser más estables a la oxidación que el carbón activo. Y en el caso de los CNTs, también han demostrado ser muy flexibles, pudiendo ser doblados 90° repetidas veces sin sufrir cambios estructurales, ya que las deformaciones son totalmente elásticas. A diferencia de la fibra de carbono que no recupera su forma original rápidamente o puede romperse. A pesar que estas magnitudes son teóricas y pueden realmente pueden ser menores ante defectos, la resistencia es muy elevada.

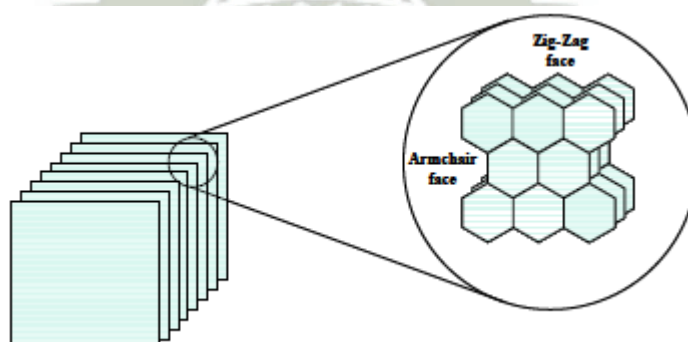


Ilustración 2-5: Distintas caras de adsorción de las Nanofibras de Carbono

Fuente: Vicente Jiménez Cotillas, *Síntesis, Activación Química y Aplicaciones de Nanoestructuras de Carbono*

- **Propiedades de adsorción:** Cuando los CNTs interactúan con gases o especies dopadas, los adsorben sobre sus superficies externas e internas. En los SWCNTs la adsorción no se da de forma individual, sino por agrupamiento de los nanotubos, la cual se puede producir sobre la

superficie, en el interior o en los huecos que quedan libres entre los nanotubos. De manera similar en los MWCNTs la adsorción se puede llevar a cabo en el interior o entre los agregados de estos. Mientras que en las CNFs se produce por distintas caras de las fibras, denominadas “armchair face” y “zig-zag face”, como se representa en la ilustración 2-5.

2.1.4 Aplicaciones

2.1.4.1 De la Fibra de Carbono

Las aplicaciones de los diferentes tipos de fibra están condicionadas a su precio y sus cualidades morfológicas, mecánicas y electrónicas. Las de altas prestaciones por su resistencia a la fractura y a la fatiga son aplicadas en componentes de fuselaje, frenos, helicópteros militares, lanzaderas espaciales, entre otros, en las industrias aeronáutica, aeroespacial y deportiva (12) (13) (ilustración 2-6). Por su menor costo se utilizan mayormente fibras PAN por sobre las fibras gráficas (brea), aunque estas tienen un crecimiento potencial de 5-6% anual debido a aplicaciones que requieren un ultra alto módulo elástico y ánodos en baterías ión-Li.



*Ilustración 2-6: Aplicaciones de fibra carbono de altas prestaciones (izquierda) y de uso general (derecha)
Fuente: Noel Díez Nogués, Preparación y Caracterización de Fibras a partir de breas de aceite de antraceno*

La primera opción en mercados emergentes a corto-mediano plazo es la fibra de uso general, en aplicaciones como:

- Nuevos materiales de construcción, donde actualmente ya ha comenzado a sustituir materiales como fibra de vidrio o acero cuando el coste del material es crítico. También como refuerzo de cemento y hormigón en obras civiles, ya que en baja concentración (<4%) duplican la resistencia mecánica de aquel sin reforzar, además de hacerlo más resistente a la corrosión (14) (15). Y comenzará a competir con los materiales tradicionales de automóviles ligeros, de bajo consumo y bajo impacto ambiental debido a su alta resistencia y bajo peso y moderado costo de producción.
- Materiales conductores, así como preparación de materiales (suelos) que puedan disipar electricidad estática o interferencias electromagnéticas debido a las propiedades de la fibra (5).
- Materiales resistentes a la abrasión, como frenos y juntas, gracias a su bajo coeficiente de fricción.
- Preparación de fibras activadas (porosas), ideales para adsorción específica y almacenamiento de líquidos y gases, especialmente de hidrógeno y utilización como soportes catalíticos (16) (17).

2.1.4.2 De los CNTs y CNFs

Desde el descubrimiento de los CNTs y CNFs, en 1991, se han publicado más de 29000 trabajos, para una gran variedad de aplicaciones, como se muestra en la ilustración 2-7.

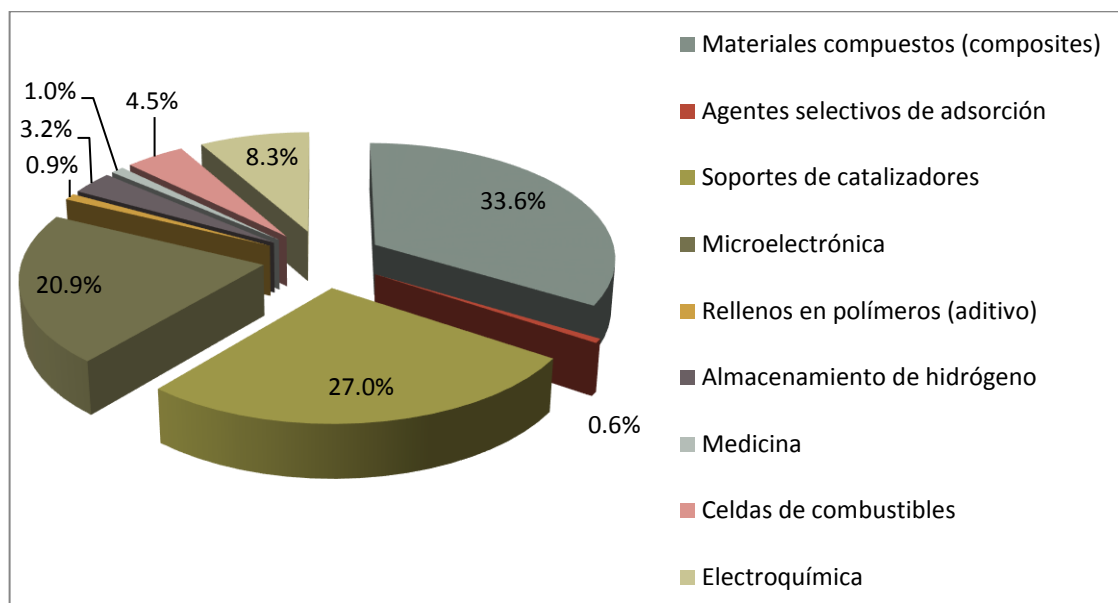


Ilustración 2-7: Principales aplicaciones de las CNFs (datos en %)

Fuente: Vicente Jiménez Cotillas, *Síntesis, Activación Química y Aplicaciones de Nanoestructuras de Carbono*

2.1.5 Métodos de Preparación de CNTS y CNFS

Entre los métodos existentes los principales son los siguientes: descarga por arco eléctrico (grafito a 3000°C), vaporización o erosión láser (1200°C), pirólisis de hidrocarburos (~ 1100°C) (18) y deposición química en fase vapor (CVD) (600-800°C). El método CVD utiliza como reactivos metano e hidrógeno, junto con catalizadores con estructuras definidas por una matriz que inician el crecimiento de las nanoestructuras, lo que favorecería la producción a gran escala (19) (20) (21). Además la síntesis en estas cantidades puede tener aplicaciones muy específicas ya que sus propiedades están fuertemente ligadas a su morfología y estructura (16) (22).

Aunque en la actualidad la erosión láser y CVD son los métodos más usados en producción de CNT de alta calidad en pequeñas cantidades, ambos presentan inconvenientes. En primer lugar se evapora la fuente de carbono, lo que causa que no se tenga clara la forma de producción industrial. Por otro lado los métodos de vaporización hacen crecer CNT desordenadamente, con mezclas indeseadas de carbono y/o especies metálicas, produciendo CNTs difíciles de purificar y utilizar en aplicaciones prácticas (23).

2.1.5.1 Descarga por Arco Eléctrico (Electric Arc Discharge)

Primer método de producción de cantidades macroscópicas de CNTs, descubierto por Ebbesen y Ajayan en 1992 (24). Consiste en energizar dos barras de grafito a 100 amperios, lo que hace evaporar el carbono en forma de plasma caliente y la condensación parcial de este forma nanoestructuras de carbono. Su rendimiento promedio es de 30% en peso y tiene la desventaja de ser un proceso no selectivo, ya que el producto posee impurezas como carbón amorfo o fullerenos lo que hace necesario una purificación que aumenta costos de producción.

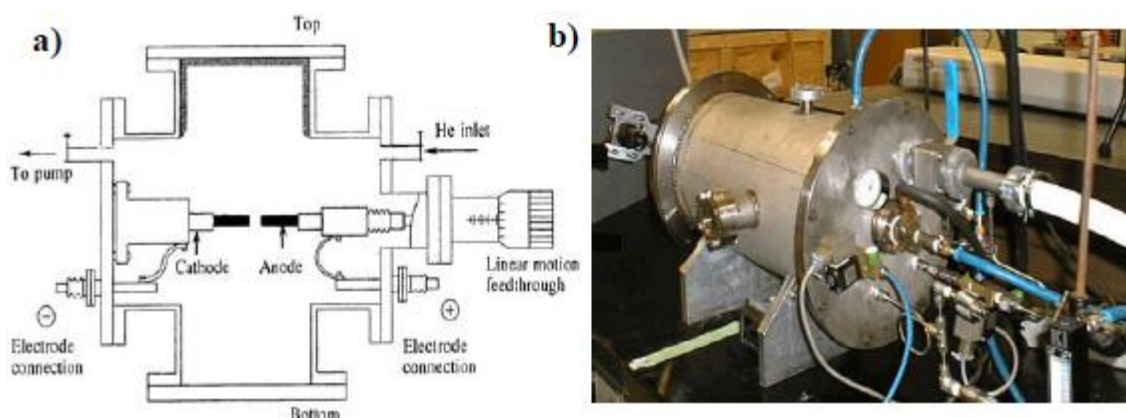


Ilustración 2-8: Síntesis de CNF/CNTs por descarga por arco eléctrico: a) esquema b) instalación experimental
Fuente: Vicente Jiménez Cotillas, Síntesis, Activación Química y Aplicaciones de Nanoestructuras de Carbono

2.1.5.2 Vaporización por Láser (Laser Ablation)

Descubierto en la Universidad de Rice, donde se producían moléculas metálicas extravagantes bombardeando un metal con pulsos intensos de láser, luego del descubrimiento de los CNTs, sustituyeron en su dispositivo el metal por barras de grafito (25). El gas caliente de carbono, mediante el cual se forman las nanoestructuras, es generado por los pulsos de láser en vez de electricidad. Su rendimiento puede alcanzar hasta el 70%, pero su principal limitación es el elevado costo de los láseres, por lo actualmente que es inviable la producción a escala (25).



Ilustración 2-9: Esquema del sistema de síntesis de CNF/CNTs por vaporización por láser
Fuente: Vicente Jiménez Cotillas, Síntesis, Activación Química y Aplicaciones de Nanoestructuras de Carbono

2.1.5.3 Deposición Química en Fase Vapor (CVD)

Este método fue introducido por Morinubo Endo (Universidad de Shinshu, Pagano) (26) y ya es considerado como clásico en la producción de diversos materiales de carbono como fibras y filamentos por veinte años (27). La producción de estos incluye una descomposición térmica asistida mediante un sustrato que actúa como catalizador, formando una fina película (1-50 nm de espesor), en un reactor tubular a 550-750°C, baja presión, con una atmósfera inerte para luego añadir lentamente un hidrocarburo (metano, acetileno, etileno, benceno, etc.) y de esta manera formar láminas de grafeno en forma de nanoestructuras por la liberación y precipitación de los átomos de carbono (28) (29). Así como el crecimiento de los CNTs, producido por la alta temperatura que hace aglutinar al catalizador en nanopartículas separadas que sirven como centros de crecimiento y base de los CNTs, por lo que el diámetro de la nanoestructura está definido por el tamaño de la partícula.

Al igual que en los otros métodos, los mejores metales más usados en catálisis son nanopartículas de Fe, Ni o Co, debido a la combinación de varios factores como su actividad catalítica en la descomposición de compuestos volátiles de carbono, formación de carburos metálicos y difusión del carbono a través de las partículas de metal (30).

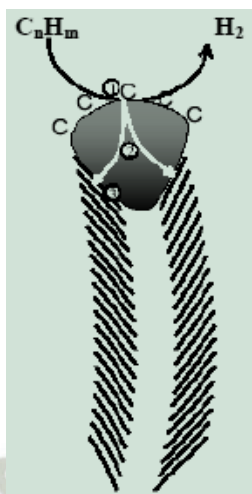


Ilustración 2-10: Representación esquemática del mecanismo de síntesis de CNFs mediante CVD
Fuente: Y. Borodko, G. A. Somorjai, *Catalytic hydrogenation of carbon oxides – a 10-year perspective*

Mediante este método, se pueden distinguir tres etapas en el proceso de formación:

- I. Descomposición del hidrocarburo, en carbono e hidrógeno, sobre la superficie libre de la partícula de metal.
- II. Difusión de los átomos de carbono a través de la partícula y precipitación en forma de láminas de grafeno en el lado opuesto.
- III. Formación de CNFs o CNTs con un diámetro proporcional al tamaño de la partícula.

Los CNTs producidos son multicapa, sin embargo también se puede emplear el método para CNTs monocapa y es posible utilizar obleas de silicona porosas para un crecimiento regular. Hasta que la partícula de catalizador se desactive el proceso va a continuar, esto debido a que el hidrocarburo no puede alcanzar zonas activas de metal, generalmente por formación de carbón amorfo a su alrededor. Posee un rendimiento del 100% y permite el crecimiento evitando la fase de purificación, de otros métodos, haciendo más simple y barata su aplicación industrial.

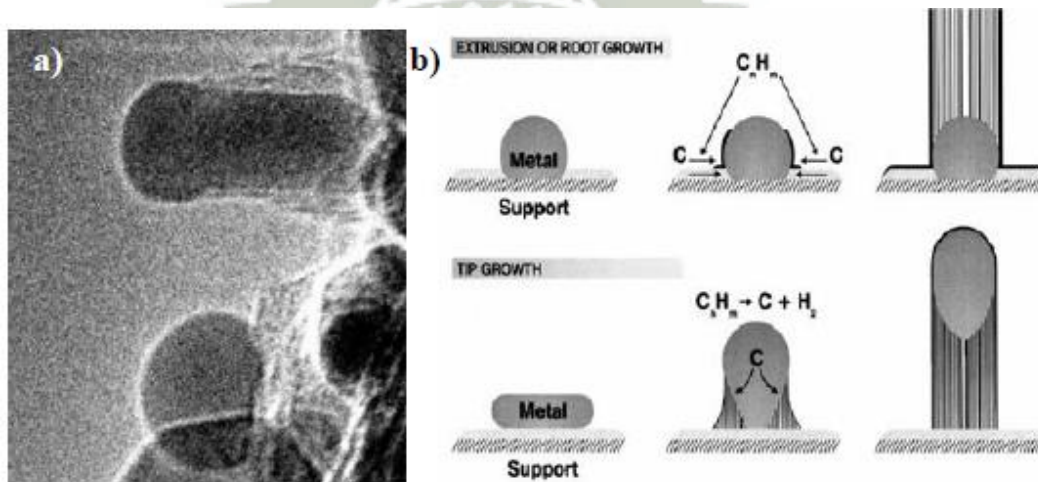


Ilustración 2-11: Modos de crecimiento de las nanofibras de carbono: a) imagen TEM y b) representación esquemática
Fuente: A. I. Lapidus, N. A. Gaigai, N. V. Nekrasov, L. A. Tishkova, Y. A. Aganov, T. N. Myshenkova, *The mechanism of carbon dioxide hydrogenation on copper and nickel catalysts*

En el crecimiento de las nanoestructuras es fundamental la interacción metal-soporte (31) (32) (33): una débil interacción promueve al modo de crecimiento denominado “tip-growth” y una fuerte al modo de crecimiento “root-growth” (34), como se representa en la ilustración 2-11.

Se han realizado muchos esfuerzos con el objetivo de producir grandes cantidades de CNTs mediante este método (35), ya que es el que posee mayor potencial para la producción de este tipo de materiales, sin embargo no existe actualmente un método capaz de producir CNTs a granel, con número de paredes controlado, diámetros y quiralidad uniforme. Sólo existe a gran escala una técnica para la síntesis de CNTs alineados, en la cual se introduce en el reactor un catalizador de hierro soportado en sílice mesoporoso y mezcla de acetileno en nitrógeno (18). También se considera variar las fuentes de carbón, habiéndose iniciado investigaciones con etileno, propileno y su mezcla con hidrógeno.

2.2 CATÁLISIS HETEROGÉNEA

En la catálisis se estudia los fenómenos fisicoquímicos ocurridos cuando materia extraña (catalizador) actúa sobre otra sustancia (reactante) que se aproxima a su campo de fuerzas superficiales externas, afectándoles en velocidad y dirección de transformación (actividad y selectividad).

Mientras que en la catálisis homogénea el catalizador se encuentra en solución con al menos uno de los reactivos, en la catálisis heterogénea el proceso incluye más de una fase, en la que el catalizador, generalmente sólido, actúa sobre los reactantes y productos, siendo líquidos o gaseosos. Esta tiene ventajas en comparación con la catálisis homogénea, como: alto número de centros activos, baja selectividad, alta actividad, temperaturas sin límite y facilidad de separación de productos.

2.2.1 Antecedentes y Aplicaciones Industriales

Los catalizadores actualmente son empleados en los procesos industriales como una alternativa económica y amigable ambientalmente, para potenciar la velocidad y cantidad de producción, garantizando eficiencia energética. Mediante la aplicación de un método químico en la industria que utilice catalizadores se aumenta la velocidad de las reacciones y, por lo tanto, también las velocidades en el proceso industrial.

La catálisis heterogénea, así como muchos otros campos, avanzó significativamente mediante la implantación industrial de la síntesis de amoníaco, ayudando a introducir nuevos procesos, especialmente los que involucran reacciones de hidrogenación. Gracias a estos conocimientos, por tener condiciones muy similares, se comenzó la producción de metanol (CH_3OH) por reacción entre monóxido de carbono e hidrógeno (materias primas disponibles por reformado de hidrocarburos, 1923).

La industria química obtuvo moléculas más complejas basándose en materias primas como el acetileno, proveniente del carbón, gracias al desarrollo de muchas reacciones químicas basadas en catalizadores. Por ejemplo, la obtención de ácidos usados en la fabricación de plásticos, adhesivos y pinturas, por medio de la reacción de acetileno (C_2H_2) con CO y agua, catalizada por níquel tetra carbonilo $\text{Ni}(\text{CO})_4$ (Reppe, 1938-45), considerado el punto de partida de la catálisis homogénea.

Un nuevo proceso catalítico llamado craqueo permitió el posicionamiento del petróleo por encima del carbón como principal materia prima en la industria en los años 30. Siendo desplazados los primeros catalizadores hechos de arcillas, con contenido de óxidos e hidróxidos de aluminio y magnesio, tratadas con ácido por sílices-alúminas amorfas y posteriormente por variadas zeolitas

sintéticas. El craqueo interesó al punto de volverse uno de los procesos catalíticos de mayor importancia, proporcionando productos muy reactivos utilizados para obtener un nuevo abanico de productos, recurriendo de nuevo a los catalizadores para transformarse apropiadamente.

La fabricación de polímeros y fibras sintéticas por diversos procesos de síntesis se ve potenciada por el auge del petróleo y la necesidad de sustituir las fibras naturales en los años 40. De la misma forma que el craqueo térmico, las técnicas primarias de polimerización de olefinas implican reacciones de radicales libres, desarrolladas en condiciones severas de presión y temperatura. Sin embargo, mediante los catalizadores de Ziegler-Natta ($\text{TiCl}_4/\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$) se logra obtener polímeros a bajas presiones y temperaturas, con mayor densidad y por lo tanto mayor punto de fusión y cristalinidad.

El alza del transporte durante mitad del siglo XX, provoca investigaciones en nuevas transformaciones de derivados del petróleo como combustibles acordes al desarrollo, teniendo como importantes resultados en formulación de gasolina por medio de catálisis heterogénea: el reformado catalítico o la alquilación de olefinas. No obstante, se necesitaron fuentes de carbono alternativas al petróleo debido a su crisis en los años 70, obteniendo como respuesta el carbón y el gas natural. Produciendo a partir del último, gas de síntesis para la producción de alcoholes (hidrocarburos oxigenados) y reforzando el desarrollo de nuevos procesos catalíticos.

A partir del último cuarto del siglo XX se inicia la demanda de calidad ambiental, por la cual se desarrollaron catalizadores para mitigar emisiones de gases contaminantes antes de ser liberados a la atmósfera, por ejemplo transformar químicamente NO_x , CO y compuestos orgánicos en gases inocuos como N_2 , CO_2 y agua. Este proceso agrega nuevas dificultades: concentraciones pequeñas de contaminantes, aplicación del tratamiento de depuración al final del proceso y gran cantidad de compuestos a tratar, para los cuales se creó un gran número de catalizadores muy activos de oxidación reducción, adaptables a las variables de la emisión y a las estructuras monolíticas que brindan gran área de contacto con pérdida de carga despreciable. Los catalizadores en materia ambiental han crecido por dos décadas llegando al primer segmento en el mercado, como en tratamiento de agua, como agente oxidante y en reducción de NO_x en fuentes estacionarias.

El desarrollo actual de la catálisis se produce en la fabricación de productos químicos, protección ambiental y manejo de energía; junto con otras reacciones con gran interés y a la espera de mejoras en las propiedades de los catalizadores existentes como: producción eficiente de combustibles de alta calidad, descomposición de óxido nitroso y conversión directa de metano en metanol (36).

El diseño de catalizadores conduce a su mejora en menores tiempos, aplicando la información disponible de selección de catalizadores, sin embargo, es un tema de muy complejo. Se busca describir, mediante el desarrollo de una tecnología que involucre una reacción catalítica, las actividades necesarias a realizar luego de identificar un material catalíticamente activo en la reacción, en una secuencia lógica. El proceso de diseño involucra etapas diversas tanto en costo como complejidad, en búsqueda de la mayor actividad, rendimiento y resistencia a la abrasión, reduciendo la caída de presión en el reactor y costos de fabricación.

La etapa exploratoria no es popular en los gerentes ya que la consideran muy especulativa, a pesar de su costo relativamente bajo, pero cuando el catalizador alcanza los procedimientos de evaluación a escalas mayores dicha especulación es disipada. En la ilustración 2-12 se muestra el diagrama de flujo correspondiente al desarrollo de una reacción catalítica a nivel industrial. Usualmente el paso más difícil es la selección del catalizador a diseñarse para una reacción, ya que aunque se pueda hacer predicciones sobre los requisitos del mercado, estas son peligrosas. Es importante calcular el riesgo o atacar un problema presente o potencial con la mayor cantidad de información posible.

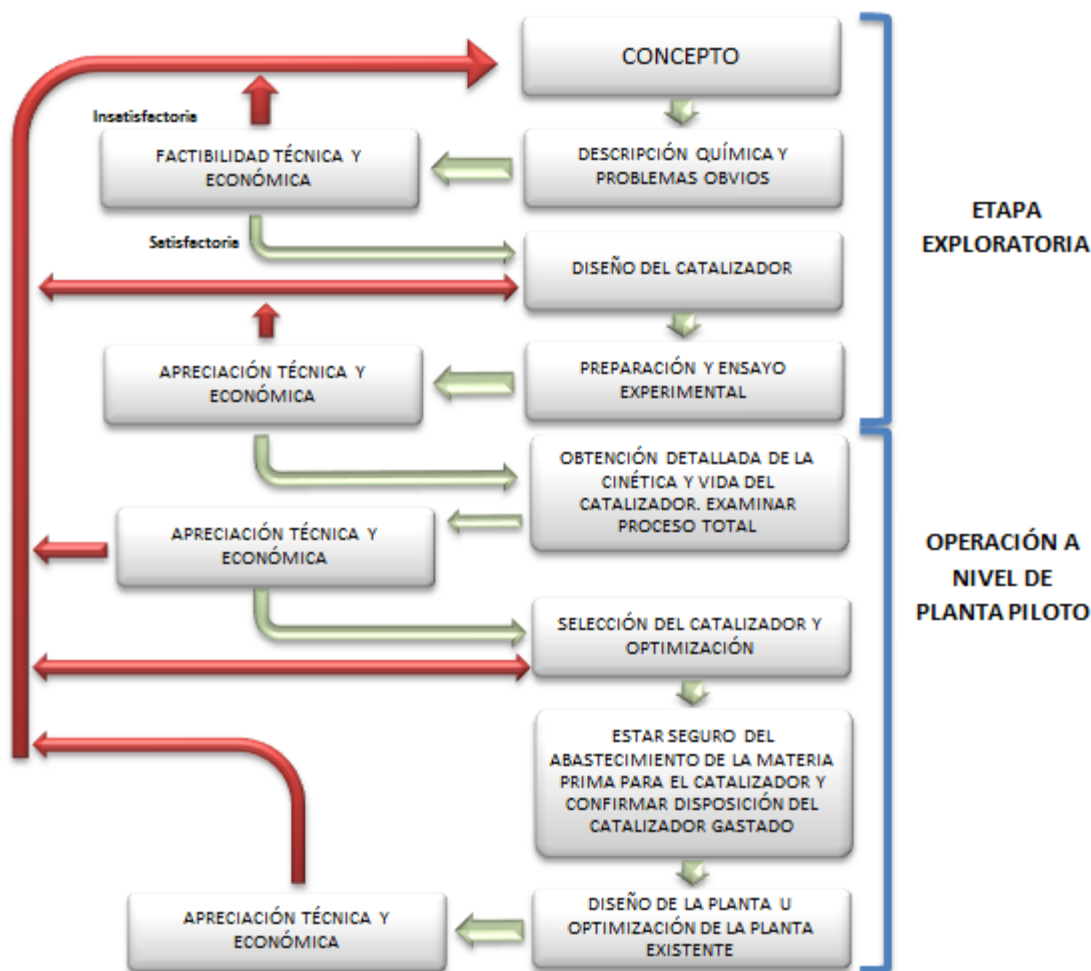


Ilustración 2-12: Desarrollo de una reacción catalítica a nivel industrial
Fuente: Luis M. Caballero Suárez, Introducción a la catálisis heterogénea

Luego de definir la reacción para catalizar se debe describir en términos químicos, para analizar su viabilidad tanto termodinámica como económica, ya que aunque una reacción sea factible termodinámicamente, no lo es económicamente si sólo obtiene ganancias con un rendimiento demasiado alto; y es recomendable en ese caso una rápida redefinición del problema. En esta etapa se debe considerar aspectos a futuro del producto como abastecimiento de materia prima, demanda y posible competencia, de ser favorable se procede al diseño, preparación y evaluación experimental de los catalizadores (37).

La ciencia de obtención de catalizadores aún involucra muchas etapas de ensayo y error, a pesar de la considerable atención recibida actualmente. Es costoso desarrollar un catalizador industrial nuevo, ya que al aumentar la escala de su etapa de evaluación, también lo hace el costo de equipos y de operación, y si tiene éxito en ellas sigue incrementando su costo. Aunque estos pueden minimizarse si las etapas iniciales del proceso son realizadas cuidadosamente y con precisión. Para desarrollar una ingeniería de estudio apropiada se pueden considerar los siguientes pasos:

- Construcción de modelo matemático del catalizador y reactor: Con base en las correlaciones que describen y cuantifican el fenómeno que influye en el desarrollo del catalizador.
- Seleccionar la configuración del catalizador: soporte, tamaño de partícula, forma de partícula, tamaño y distribución de poro.
- Preparación del catalizador.
- Pruebas del catalizador. En la ilustración 2-13 se muestra un diagrama de las etapas de prueba.
- Evaluación económica del catalizador. Estimación de costos de operación y capital.

- Adquirir el catalizador y el soporte. Luego de determinar el catalizador óptimo, garantizar su fabricación con la calidad requerida.
- Desarrollar un procedimiento de manejo de planta: métodos de carga, activación, descarga y protección.
- Regeneración del catalizador consumido. Para la desactivación y el envenenamiento tener el mayor cuidado, ya que el desarrollo y regeneración del catalizador son críticos para el proceso económico.
- Evaluación del reactor. Sus problemas deben ser diagnosticados y corregidos a la brevedad.

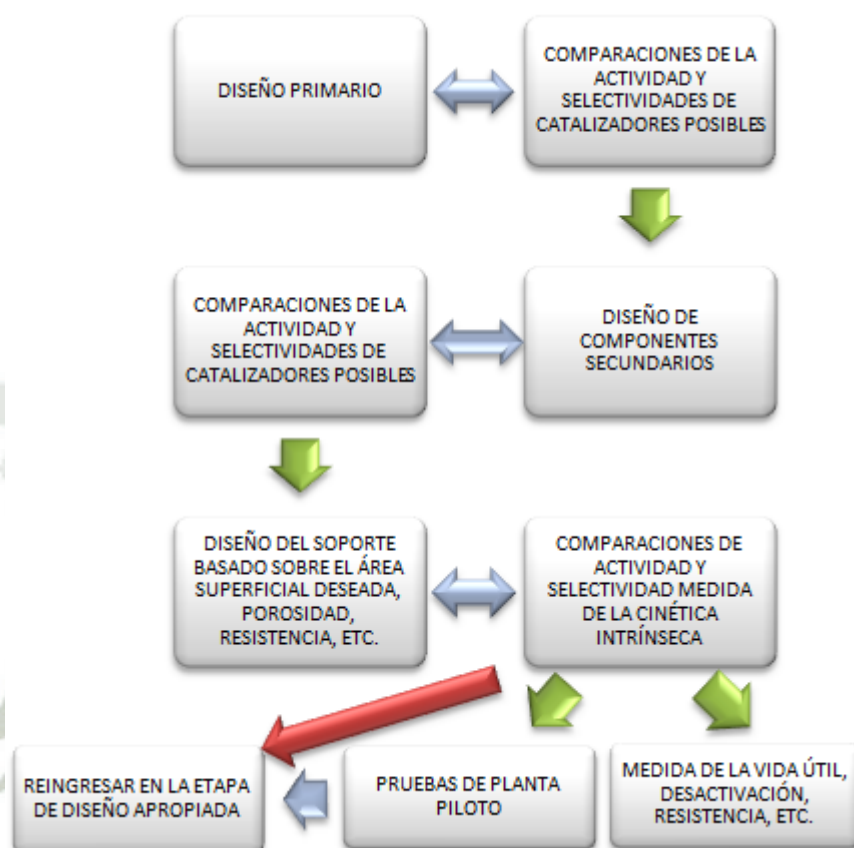


Ilustración 2-13: Etapas en la prueba de catalizadores
Fuente: Luis M. Caballero Suárez, Introducción a la catálisis heterogénea

2.2.2 Importancia de la Catálisis Heterogénea

La catálisis en el ámbito químico industrial ha cobrado una gran importancia, desde que el término fue utilizado por primera vez por Berzelius en 1836 al describir reacciones de conversión y descomposición, hasta las últimas décadas en las que el impacto económico de sus productos supera ampliamente el PBI de muchos países. Sin embargo, a pesar de las muchas investigaciones y experimentos realizadas el siglo pasado, aún no se puede definir adecuadamente los mecanismos y formas de ocurrencia de los procesos catalíticos (38).

En los fenómenos observados no se ha llegado a un consenso sobre alguna teoría científica, sólo realizar explicaciones teóricas generales, cuantificando y previendo algunos de sus efectos, como:

- La acción catalítica introduce pequeñas cantidades de una sustancia, aumentando la velocidad de la reacción química, sin alterar al final del ciclo su cantidad y naturaleza.
- La acción catalítica aceleran o retardan las reacciones termodinámicamente posibles, manteniendo el equilibrio de las reacciones reversibles.

- Las reacciones se ven afectadas por el catalizador en diferentes formas, pudiendo mejorar su selectividad hacia una en particular.

Su importancia se centra en el tratamiento de emisiones contaminantes como una buena alternativa a los problemas de contaminación ambiental, destacándose en la descontaminación, remediación y reducción eficiente de sustancias contaminantes y desechos peligrosos. La comprensión profunda del fenómeno catalítico y sus efectos es importante porque abre muchas posibilidades de investigación en diferentes especialidades, las cuales aportan personal altamente calificado junto con nuevas técnicas de evaluación y caracterización que proyectan un mejor conocimiento de la catálisis que permitirá desarrollar:

- Nuevos materiales potencialmente útiles en catálisis.
- Catalizadores con tamaño de cristal uniforme.
- Nuevas técnicas para la preparación de soportes y catalizadores.
- Nuevos tipos de reactores para usar en conjunto con los nuevos catalizadores desarrollados.
- Caracterización de los sitios catalíticos a nivel atómico y molecular.

El desarrollo del conocimiento adquirido actualmente será la base de la comprensión de la catálisis, teniendo como áreas de aplicación específica:

2.2.2.1 Catálisis Metálica y Protección Ambiental

La industria química, al ser una de las más contaminantes, está dedicando grandes esfuerzos para proteger al medio ambiente, enfocados en las siguientes tres áreas específicas con el objetivo de reducir el impacto de los productos químicos:

- Generación mínima de desechos y desperdicios.
- Reducción al máximo de las emisiones.
- Recuperación o descontaminación de áreas ya dañadas.

Los cuales se alcanzarán por medio del desarrollo de:

- Productos y procesos menos contaminantes.
- Métodos de atrapamiento y conversión de sustancias con potencial contaminante en productos inocuos al ambiente.
- Medios efectivos de remediación para la recuperación del medio ambiente (38).

2.2.2.2 Factores que Afectan las Reacciones Catalíticas

Influyen en cada paso del proceso catalítico, entre ellos:

- Factores de dinámica de fluidos, como la velocidad másica.
- Características del catalizador como son: tamaño y forma de partícula, porosidad y dimensiones de poro, textura superficial.
- Características de difusión de los reactantes y productos fluidos.
- Energías de activación necesarias para la adsorción y desorción de reactantes y productos fluidos sobre los sitios activos.
- Energía de activación de la reacción superficial.
- Factores térmicos, como temperatura y características de transferencia de calor (38).

2.2.3 Elección de Materiales Catalíticos y Modos de Utilización

El diseño de nuevos catalizadores y reacciones catalíticas y la interpretación de resultados se basan en los estudios científicos y el empleo de técnicas desarrolladas en ellos, las cuales son de mucha utilidad para aclarar estructuras y descubrir patrones que ayuden a acelerar el proceso. Esta actividad, sin embargo, requiere mucho esfuerzo experimental debido a la gran cantidad existente de variables, cambios que producen y comportamiento de catalizadores.

Estudios de síntesis sobre la influencia de materiales de partida y las condiciones de obtención del catalizador en su composición y estructura nos permiten relacionar procedimientos de preparación con su comportamiento en la reacción, para que posteriormente se identifiquen principios y estrategias de preparación para propiedades específicas.

A través de difracción de rayos X se determinó la estructura de ciertas enzimas, lo cual fue primordial para conocer los centros con actividad catalítica, su entorno atómico y estructural, a partir de los cuales, pudo establecer el mecanismo de acción del catalizador y ser la base para mejorar su comportamiento catalítico, introduciendo modificaciones en los grupos químicos próximos al centro activo. El objetivo del diseño es obtener una elevada eficiencia de las enzimas en la transformación (39).

La catálisis homogénea, al estar en la misma fase que los reactivos, facilita el contacto a nivel molecular y el acceso de material a los centros activos. Estos centros son iguales y bien definidos en los complejos organometálicos, además de poder modificarse variando la naturaleza de los ligandos. Su limitación característica es la difícil separación del catalizador de los productos.

En cambio, en la catálisis heterogénea, la separación no es un problema pero es difícil el acceso de los reactivos a los centros activos. Debido a que están conformados por partículas metálicas dispersas en un soporte sólido poroso, su superficie es heterogénea con centros activos variables en el interior de la partícula, lo que hace difícil el acceso de los reactivos. Esto provoca una menor actividad y selectividad que en un proceso homogéneo (40).

2.3 EL CATALIZADOR

En la práctica de los procesos catalíticos heterogéneos la situación más común es la que el catalizador se encuentra en estado sólido y los fluidos en contacto de su superficie externa son los reactivos. En ellos el catalizador es el corazón del sistema reaccionante, por lo cual es conveniente describir sus propiedades y características más importantes (2).

El catalizador, permaneciendo sin cambio, modifica la velocidad de una reacción química promoviendo una ruta molecular distinta. Por ello el proceso de catálisis es muy utilizado en diferentes ramas industriales agilizando ciertos procesos y para facilitar diferentes aplicaciones. Por ejemplo, el oxígeno y el hidrógeno gaseosos son prácticamente inertes a temperatura ambiente, pero reaccionan rápidamente cuando se exponen a una superficie de platino (41).

2.3.1 Definición de Catalizadores

Los catalizadores se definen como sustancias que, aunque no pueden cambiar la conversión al equilibrio, que es determinada por la termodinámica química, promueven la velocidad de una determinada reacción o inhibición de reacciones no deseadas, sin alterarse químicamente, debido a que realiza un mecanismo de reacción alterno que avanza hacia el equilibrio (2).

Desde el punto de vista químico, aunque inicialmente se creía que no intervenía en la reacción, se ha comprobado la participación activa de los catalizadores en transformaciones. En las cuales, básicamente, sobre un sitio activo del catalizador se forma un complejo con los reactivos, e incluso

con productos intermedios en oxidaciones, a partir del cual se desprenden los productos y así se restaura el sitio activo original y continúa el ciclo (42).

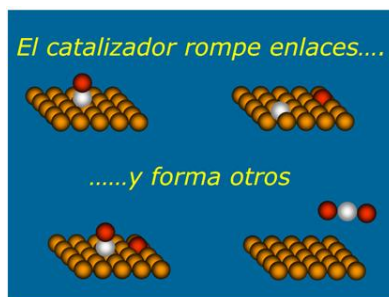


Ilustración 2-14: Definición de Catalizadores

Fuente: Oscar Torres Bruna, *Obtención y Estudio de la Estabilidad Mecánica y Térmica de Catalizadores de Cobre soportado en Alúmina*

En este tipo de reacciones se utiliza una menor energía de activación que en un proceso no catalizado y así facilita la formación de compuestos aumentando los beneficios de un proceso. Se pueden distinguir los siguientes tipos de catalizadores:

- Catalizadores positivos o promotores. Aceleran el proceso de la reacción química.
- Catalizadores negativos o inhibidores. Reducen la velocidad de la reacción química.
- Venenos catalíticos. Desactivan el proceso de catálisis.

La actividad de los catalizadores depende cuando menos en parte de la extensión de su área superficial, por consiguiente los catalizadores sólidos casi siempre son porosos (43).

2.3.2 Componentes del Catalizador

Los catalizadores pueden usarse en estado puro masivo, es decir, sólo el agente activo, pero en su mayoría están formados por varios materiales para lograr el comportamiento deseado (44). Los componentes habituales se señalan a continuación:

2.3.2.1 Agente Activo

Es la sustancia que interviene en la reacción química alterando su desarrollo, catalizador en esencia. Son generalmente clasificados como conductores metálicos, semiconductores y aislantes. Los de tipo metálico y semiconductor van generalmente depositados sobre la superficie de un soporte, a diferencia de los catalizadores aislantes que son usualmente no soportados.

Principalmente, los agentes activos metálicos son aquellos capaces de formar óxidos y posteriormente de reducirlos, trabajan con una alta efectividad en reacciones de hidrogenación y oxidación. Mientras que los semiconductores, que varían su conductividad eléctrica proporcionalmente con la temperatura, actúan efectivamente en reacciones similares a las catalizadas por metales nobles o de transición. En cambio, ya que los óxidos metálicos no conductores o aislantes carecen de buena conductividad, actúan con otro tipo de mecanismo, el cual se diferencia por su acidez y por catalizar reacciones de craqueo, polimerización, alquilación y deshidratación-hidratación de forma efectiva; además de ser irreductibles (41).

Algunos catalizadores son tan activos que no requieren una superficie extensa, lo que no justifica un procedimiento para sintetizar una estructura porosa. Este es el caso de los catalizadores monolíticos, utilizados en procesos de importancia de caída de presión y eliminación de calor, por ejemplo en la obtención de ácido nítrico (HNO_3) por oxidación de amoníaco y en los convertidores

catalíticos automotrices, los cuales pueden ser porosos (estructura de panal) o no porosos (alambre de gasa de platino) (45).

2.3.2.2 Soporte

En los denominados catalizadores soportados se utiliza una sustancia con gran superficie específica, gran porosidad, resistencia mecánica adecuada y menos activa en la reacción, como estructura donde se dispersan partículas de agente activo con el objeto de extender su superficie activa, ya que los metales y óxidos en su mayoría poseen poca superficie por unidad de masa (41).

Es importante aumentar la magnitud de la superficie activa porque es directamente proporcional a la actividad del catalizador. Un procedimiento para conseguir esto es mediante la reducción del tamaño del material a algunos micrómetros, sin embargo posee muchas desventajas, como elevado costo, difícil manejo y arrastre del catalizador a presión en el reactor, además de importantes pérdidas de carga de presión.

Más conveniente ha resultado utilizar un material soporte de gran área específica cubierto por una capa delgada de agente activo, por ejemplo extendiendo un metal en estado puro, con una superficie de pocos centímetros cuadrados, sobre un material con gran porosidad y espesor alcanza una mayor superficie activa. Esto quiere decir, que el agente activo, para obtener un área aún mayor, es distribuido en pequeños gránulos o cristalitas sobre el soporte y no como una lámina continua.

El soporte puede proporcionar otros beneficios importantes además de aumentar la superficie activa del catalizador, entre ellos se destacan:

- Aumentar la estabilidad del catalizador impidiendo la unión o sinterización de los gránulos activos por efecto de la alta temperatura.
- Facilitar la transferencia de calor en reacciones fuertemente exotérmicas (oxidaciones), evitando así la acumulación de calor y la elevación de temperatura en el interior de pastillas porosas que ponen en peligro la estabilidad del catalizador.
- Mejorar las características mecánicas, por ejemplo en los lechos catalíticos industriales, en los cuales las pastillas están sometidas a gran peso y roce entre ellas por ser de gran tamaño. Un soporte apropiado aumenta la resistencia mecánica, evitando la disgregación de las partículas y asegurando así una mayor vida útil.

Como se ha descrito, la intervención del soporte en la acción catalítica de la mayoría de los catalizadores es mínima o nula, su aporte se centra en servir de base o almacén al agente activo. Sin embargo los soportes utilizados en catalizadores de reformado como la gamma-alúmina o la sílico-alúmina poseen propiedades catalíticas ácidas, las cuales en conjunto con la acción del agente activo resultan en un catalizador bifuncional (46).

Las sustancias utilizadas como soporte son muchas, las más comerciales y su rango aproximado de superficie específica son mencionadas en la tabla 2-1.

El soporte poroso más común en catálisis es la γ - Al_2O_3 , el cual provee una apropiada estabilidad térmica en condiciones convencionales, sin embargo entre 1000 y 1100°C se convierte en fase α , la cual posee menor área superficial, para lo cual en caso de alcanzar dichas temperaturas se agregan aditivos para estabilizar y mejorar las propiedades del soporte, como cerio, lantano y níquel.

Tabla 2-1: Soportes de Uso más Frecuentes y Superficies Específicas Respectivas

Sustancia Soporte	Sustancia Específica (m^2/g)
Carbón activo	500 – 1500

Gel de sílice	200 – 800
Alúminas activadas (γ y η – Al_2O_3)	100 – 500
Sílico-Alúminas (SiO_2 - Al_2O_3)	200 – 500
Arcillas naturales	100 – 200
μ - alúmina	< 1

Fuente: Sergio E. Droguett, Elementos de Catálisis Heterogénea

2.3.2.3 Promotores

Son sustancias químicas o aditivos agregados al catalizador para mejorar sus propiedades catalíticas. Es posible agregarlos en la preparación del catalizador o durante la reacción y generalmente en muy baja proporción con respecto al agente activo, al combinarse mejoran sustancialmente la eficiencia del catalizador (actividad, selectividad o resistencia a la desactivación), ya que individualmente no son catalíticamente activos (o lo son muy poco).

Los promotores pueden ser clasificados de tipo físicos o químicos, aunque no sea posible en todos los casos explicar con exactitud su acción (44). Los promotores físicos mantienen la integridad física del soporte y/o del agente activo, esto se puede observar en casos en los que se estabilizan las características estructurales del sólido. Por ejemplo, un catalizador de hierro utilizado en la síntesis de amoníaco posee alto porcentaje de hierro en forma de pequeños granos sinterizados, si se le agrega una pequeña proporción de óxidos metálicos refractarios (1-2%), como Al_2O_3 , MgO , CaO , se aumenta su actividad y estabilidad catalítica, ya que dichos óxidos otorgan un efecto separador o aislador de los granos de hierro que impiden mayor sinterización por acción de la temperatura, manteniendo los cristales separados y aumentando la superficie específica del catalizador (37).

Los promotores químicos incrementan la actividad intrínseca del agente activo, es posible ilustrar su acción química con el mismo catalizador del ejemplo anterior, al cual si se le agrega además una pequeña cantidad de un metal alcalino (47), como es el caso del sodio o potasio, su actividad se incrementará aún en mayor medida, debido a que se modifican los niveles de energía electrónicos de los átomos del hierro, lo cual favorece la transferencia de electrones entre los reactantes y el catalizador (46).

2.3.2.4 Inhibidores

También existen inhibidores de reacciones químicas negativas, considerados como promotores químicos negativos o simplemente inhibidores, los cuales bloquean los centros activos del catalizador provocando que se reduzca su actividad y son utilizados si se desea que el catalizador actúe sobre la selectividad de la reacción. Es posible que se produzcan en el transcurso de la reacción, desactivando involuntariamente el catalizador.

2.3.3 Características Deseables del Catalizador

Para que un catalizador pueda considerarse de interés en procesos químicos debe poseer una adecuada combinación propiedades (48), lo cual se logra al realizar una adecuada selección de sus componentes y procedimientos de preparación, consiguiendo que se logre adaptar al proceso deseado (49). Entre las propiedades características se encuentran las siguientes:

2.3.3.1 Actividad catalítica

Es la propiedad del catalizador de acelerar la velocidad de una reacción, con respecto a la misma sin catalizador, sin modificar sus concentraciones y condiciones (temperatura, presión, etc.)

hasta alcanzar el equilibrio químico. También se le puede definir aplicativa y comercialmente como la capacidad de obtener una buena proporción de productos por unidad de catalizador en un tiempo adecuado.

Elevar la temperatura puede aumentar la actividad del catalizador, sin embargo puede acortar su vida o dar paso a reacciones indeseables (48). No obstante, las características termodinámicas de los reactantes, las cuales están definidas por la constante de equilibrio de la reacción, limitan la conversión de los reactivos.

En un catalizador soportado cada átomo metálico es considerado un sitio activo y su dispersión es la proporción de dichos átomos sobre la superficie. El número de moléculas que reaccionan por sitio activo por segundo se denomina número turnover frequency (TOF), el cual se utiliza para cuantificar la actividad del catalizador (50).

2.3.3.2 Selectividad de un catalizador

Es la propiedad por la cual el catalizador promueve mayor rendimiento de un producto específico deseado (o más) de entre un conjunto de especies, reduciendo la formación de otros secundarios en la reacción. Desde el punto de vista industrial, también se puede definir como el rendimiento en porcentaje entre la cantidad de producto deseado con respecto a la cantidad de reactante consumido (48).

La selectividad permite la disociación de productos causados por reacciones paralelas o sucesivas de algunos reactivos (especialmente orgánicos) antes de originarse, ya que de otro modo su separación podría ser difícil o costosa. Se determina bajo condiciones específicas, como: presión, temperatura, composición de reactantes, y naturaleza del catalizador (49).

2.3.3.3 Estabilidad

Es la cualidad que un catalizador posee para mantener sus propiedades, especialmente de actividad y selectividad por un periodo de tiempo suficiente para su utilización industrial (48). Considerado también como el tiempo de vida útil del catalizador, ya que normalmente por causa de cambios físicos o químicos en la reacción, este pierde eficacia con el tiempo (51).

El catalizador tiene buena estabilidad si se mantiene inalterable por un extenso periodo de funcionamiento, el cual, dependiendo del tipo de reacción, puede ser de meses o años. La propiedad se pierde específicamente por las siguientes causas:

- a. **Envejecimiento:** Ocasionado generalmente debido a altas temperaturas de funcionamiento que producen recristalización o sinterizado (fusión mutua), lo cual disminuye porosidad y superficie específica.
- b. **Ensuciamiento (“fouling”):** Produce que se bloqueen los centros activos a causa del depósito de sustancias extrañas en la reacción, sin embargo el catalizador se puede recuperar por medio de una limpieza. En el caso de contaminación por depósitos carbonosos en las reacciones de “cracking” y “reforming” (craqueo y pirolisis), el cual es el caso más frecuente y conocido, la limpieza sería una oxidación del carbón.
- c. **Envenenamiento:** Bloquea los sitios del catalizador, haciendo que se anule y que requiera renovarse, debido a que se adsorben intensamente sustancias extrañas a la reacción como impurezas en los reactivos, como: compuestos de azufre, de nitrógeno, CO, agua, etc.

2.3.4 Comportamiento del Catalizador

Los catalizadores sólidos normalmente no poseen una superficie uniforme, sino heterogénea con una determinada distribución de actividad, debido a los centros activos con diferente reactividad que conforman la superficie. Los más reactivos contribuyen en mayor medida a la transformación química y sólo al efectuarse la mayor parte de la reacción en ellos su comportamiento será similar al de una superficie uniforme.

Conociendo el número de centros activos interviniendo se puede calcular la velocidad de las transformaciones del proceso, esta es una forma de cuantificar la actividad del catalizador frecuentemente en procesos enzimáticos, catálisis homogénea y cada vez más en zeolitas y algunos metales soportados, calculado con las veces que se produce la reacción catalítica global por centro activo y unidad de tiempo. En el caso catalizadores empleados en plantas industriales existen dificultades para determinar lo que ocurre en dichos centros, sin embargo se puede aproximar su comportamiento empleando como modelo el conocimiento de la transformación en monocristales.

Comparando la catálisis homogénea y heterogénea, esta última no produce suficiente incremento de concentración de las especies adsorbidas para justificar cambios en las velocidades de reacción. Un aumento significativo de ellas se produce debido a la reducción de las barreras energéticas que logran el conjunto de reacciones elementales que intervienen en la catálisis. Sin embargo, existen factores restrictivos como la orientación o la energía con que llegan las moléculas a la superficie. Así mismo se requiere que los catalizadores sean selectivos con las reacciones simultáneas, dirigiéndolas apropiadamente aumenta más la velocidad de las deseadas (52).

2.3.5 Interacción Superficie-Fluido

El fenómeno catalítico ocurre por la interacción química entre el catalizador y el sistema reactivos-productos. Dicha interacción no debe alterar la naturaleza química del catalizador con excepción de su superficie, sobre la cual ocurre, en una zona muy delgada, sin implicar su interior. La catálisis heterogénea está estrechamente relacionada con la adsorción de moléculas de un fluido en la superficie de un sólido, representado en la ilustración 2-15. Adsorción es la propiedad de los sólidos a fijar moléculas, átomos o iones del entorno en su superficie (53).

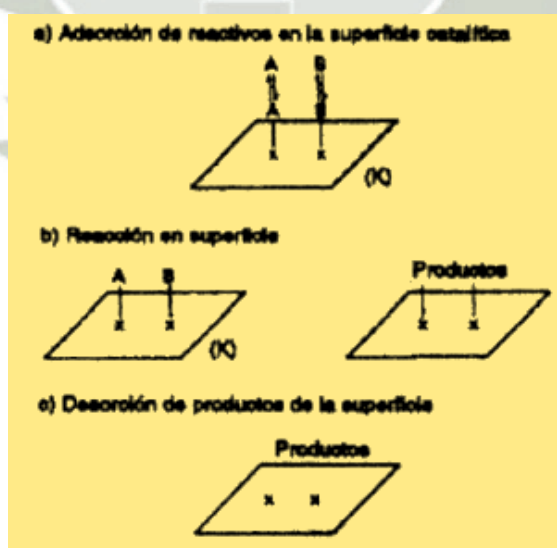


Ilustración 2-15: Adsorción de reactivos por los "sitios activos" (representados con x) del catalizador

Fuente: Luis M. Caballero Suárez, Introducción a la catálisis heterogénea

2.3.5.1 Adsorción y Catálisis

Mediante observación experimental se demostró que cuando partículas gaseosas chocan contra una superficie sólida, generalmente quedan un tiempo adheridas al sólido y luego se desprenden, volviendo a la fase gaseosa, en lugar de simplemente rebotar. Por lo tanto la mayor concentración de partículas es en la superficie sólido y no en el centro del volumen gaseoso. El fenómeno descrito recibe el nombre de “adsorción”, mientras que en la “absorción” la partícula ingresa al volumen del sólido.

En principio esta retención de partículas se puede deber a fuerzas de atracción existentes en la superficie del sólido, originadas por la falta de compensación de atracciones o enlaces de los átomos superficiales. Al producirse se desprende energía (calor de adsorción), la cual depende de factores como la naturaleza del sólido y de la partícula gaseosa, la temperatura bajo la que se efectúa y el lugar de la superficie donde llega la partícula. Luego de la colisión, las partículas retenidas no necesariamente regresan a la fase gaseosa, sino que saltan de un lugar a otro y chocan entre ellas lateralmente, intercambiando energía, modificando su dirección y tratando de cubrir toda la superficie disponible (53).

2.3.5.2 Adsorción Química y Física

Es necesaria la adsorción para que ocurra una reacción catalítica en fase gaseosa, en la que frecuentemente todos los reactivos (por lo menos uno) deben unirse a la superficie del catalizador, es llevada a cabo por dos fenómenos:

- Adsorción física o fisisorción: proceso exotérmico de naturaleza puramente electrostática o de atracciones dipolares entre la partícula gaseosa y los átomos superficiales del sólido, sin modificación alguna de la molécula y con fuerzas de atracción débiles. También es llamada “adsorción por fuerzas de Van der Waals” y es semejante a la condensación del gas en la superficie del sólido. La cantidad de gas adsorbida físicamente se reduce con rapidez al aumentar la temperatura, y por encima de una temperatura crítica sólo cantidades muy pequeñas de sustancia se adsorben físicamente (45).
- Adsorción química o quimisorción: los electrones de enlace entre el gas y el sólido se reordenan y sus orbitales cambian de forma o grado de ocupación, tal como en una reacción química. En la superficie metálica se forman nuevos enlaces, produciendo un cambio en el número de electrones de conducción en el sólido, comprobado fácilmente por medición de conductividad eléctrica, lo cual no ocurre en la fisisorción (53). Algunas de sus características se resumen en:
 - ✓ Especificidad, sólo algunos sitios superficiales adsorben ciertas moléculas.
 - ✓ Formación de enlace químico, por la interacción de los estados electrónicos del adsorbato (fluido) y del adsorbente (sólido).
 - ✓ Elevada generación de calor, causada por la reacción química superficial (rompimiento y formación de enlace).
 - ✓ Energía de activación, para iniciar el proceso requiere cierta cantidad de energía del suministro, sin activación espontánea.

Se puede considerar a los sitios activos como donde las especies quimisorbidas se estabilizan el tiempo suficiente para reaccionar, clave en el diseño de cualquier catalizador (50).

2.3.5.3 El Ciclo Catalítico en la Superficie de los Sólidos

Resumiendo lo mencionado anteriormente, una molécula al colisionar con una superficie puede adherirse o volver a ser fluido y si es fuerte la atracción entre sí, forman un enlace químico. La velocidad de esta interacción depende de la probabilidad de atrapar la molécula que impacta y de que se libere la molécula atrapada. La cinética de adsorción es descrita por el coeficiente de

cohesión, que es el resultado de combinar las velocidades de todas las etapas elementales interviniendo en el proceso, en las que especies químicas se unen a la superficie.

El coeficiente de captura describe la velocidad de la primera etapa, en la que se captura una molécula para formar un estado intermedio, asociado a sitios específicos de la superficie, es una especie móvil y precursora del estado quimiadsorbido. La molécula puede liberarse en una segunda etapa o transformarse a un nuevo estado intermedio correspondiente a una especie quimiadsorbida.

La cinética de esta segunda etapa de adsorción se describe con dos constantes de velocidad, una para cada posibilidad: liberación y transformación. La velocidad desciende proporcionalmente con el número de sitios disponibles para la adsorción de acuerdo a la fracción de superficie cubierta por especies adsorbidas. Sin embargo, es frecuente que disminuya menos de lo previsto por la relación proporcional, debido a que una molécula que colisiona puede acomodarse en sitios ocupados y difundirse sobre la superficie hasta encontrar un sitio activo libre para formar un enlace.

Si una molécula de gas luego que colisiona permanece en la superficie durante un mayor tiempo se considera que ha sido adsorbida. Como consecuencia, se modifica la estructura atómica de las superficies y se altera la reactividad de las moléculas retenidas. El comportamiento de estas especies adsorbidas el que permite controlar la velocidad de la reacción superficial.

El tipo de uniones formadas en la quimisorción determinan el tipo de transformación catalítica (Smith, 1999) (25) y conocer qué interacción se produce es de gran valor para seleccionar el catalizador del proceso deseado. Por ejemplo, el CO en contacto con α -alúmina no forma enlaces y los intermedios formados no pueden transformarse en productos sino que sirven como precursores de otros intermedios capaces de evolucionar en el ciclo catalítico. Si se expone CO a una superficie metálica de Cu la interacción es mucho más fuerte y produce diferentes estados de adsorción debilitando el enlace C-O (quimiadsorción asociativa), mientras que si la superficie es de Ni puede provocar la ruptura de la molécula de CO (quimiadsorción disociativa). Para obtener metanol por hidrogenación de CO ($\text{CO} + 2\text{H}_2 \rightarrow \text{CH}_3\text{OH}$) se requiere debilitar el enlace sin que se rompa la molécula mediante un catalizador de cobre, mientras para metano su hidrogenación ($\text{CO} + 3\text{H}_2 \rightarrow \text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O}$) es favorable con catalizadores de níquel, por ruptura de la molécula en carbono y oxígeno.

“El máximo valor de velocidad de reacción se alcanza cuando las sustancias que intervienen están idealmente mezcladas en la zona donde se producen las diferentes etapas que se requieren para transformar los reactantes en los productos de reacción”. Al mismo tiempo la interacción entre el centro activo y los reactantes intermedios necesariamente debe ser la apropiada. Los catalizadores heterogéneos son inestables mientras varíe la composición de las capas activas durante el proceso y la reactividad de su superficie no permanecerá constante hasta que no haya transcurrido un determinado tiempo de empleo o «periodo de iniciación». Esta heterogeneidad no alterará la cinética de la reacción catalítica.

El espesor de la zona activa usualmente es inferior a 1 nm por lo que la influencia de la superficie se limita a los átomos en contacto con el gas. A pesar de que en muchos catalizadores comerciales se confinan varios cientos de metros cuadrados en pocos gramos, el espacio donde se produce la reacción no supera el 5 % del volumen que ocupa el catalizador. Para comprender el ciclo catalítico es necesaria la identificación de los átomos superficiales, centros activos y moléculas adsorbidas considerando la falta de homogeneidad en la composición y estructura de las superficies catalíticas (Yuranov, 2004) (54).

Al observar el comportamiento catalítico de la superficie, bajo las mismas condiciones de reacción y cuando se produce la transformación, se puede comprender mejor y desarrollar estrategias de selección de nuevos catalizadores, siguiendo los cambios morfológicos en la superficie

mientras se desarrolla la reacción para conocer el detalle de los mecanismos de su reestructuración y la adecuada relación entre estructura superficial y comportamiento catalítico (Yan, 2004) (55).

2.3.6 Catalizadores Sólidos

La catálisis heterogénea tiene gran importancia tecnológica y social por el modo de uso de la energía y fabricación de productos químicos. En la industria mayormente se utilizan catalizadores sólidos de elevada superficie específica y con el agente activo disperso como partículas de tamaño entre 1 y 20 nm. La composición, dispersión y tamaño del agente activo afectan la actividad y selectividad del catalizador.

De la misma forma es posible controlar el proceso catalítico a través de las dimensiones de los poros, capacidad de adsorción, posibilidad de modular la polaridad de la superficie y propiedades electrónicas de los centros activos. La difusión molecular se controla a través de la red de canales que discrimina a los reactivos y productos, según las dimensiones y forma del canal, y hace que se difunda a velocidades diferentes. De esta manera se clasifica a los canales como microporosos (< 2 nm, encontrados en zeolitas) con difusión migratoria y mesoporos (> 10 nm) y macroporos (> 50 nm) aproximándose a difusión en medios abiertos.

Entre las oportunidades en el diseño de nuevos catalizadores, los tamices moleculares poseen cavidades y redes de poros perfectamente definidos que actúan como “pequeños reactores” si en sus paredes existen centros activos apropiados (Doesburg, 1999) (56). Este espacio en donde se difunden y reaccionan las moléculas es derivado de sustancias naturales, como ciertas arcillas y estructuras zeolíticas, o sintéticas, como algunos aluminosilicatos (años 80) y aluminofosfatos. Los catalizadores altamente selectivos se basan en dichos tamices, debido a que el tiempo de residencia de diversas moléculas cerca de la superficie es controlado por los poros, hasta el punto que permita la reacción sólo de las moléculas deseadas (45).

2.3.6.1 Propiedades de los Catalizadores Sólidos

Para una velocidad de reacción significativa es vital contar con una superficie interfacial grande entre el fluido y el sólido, la cual está conformada por una estructura interna porosa en la mayoría de catalizadores, pudiendo llegar a ser sorprendentemente grande. Un catalizador típico de sílica-alúmina empleado en desintegración catalítica posee poros con volumen de $0.6 \text{ cm}^3/\text{g}$ y radio promedio de 4 nm, a los que corresponde un área superficial de $300 \text{ m}^2/\text{g}$. Los catalizadores porosos son los que poseen una importante superficie debido a sus poros, como: níquel Raney utilizado en hidrogenación de aceites vegetales y animales, platino sobre alúmina para reformación de naftas de petróleo para obtener octanajes altos y hierro en síntesis de amoníaco (45).

Aunque el catalizador sólido en teoría no sufre modificaciones al final de la catálisis, las teorías modernas indican que el material participa activamente en la reacción. Se deben considerar tres zonas que interactúan entre sí para poder describir mejor los aspectos presentados durante la acción catalítica (esquematizadas en la ilustración 2-16): una correspondiente al sólido de características superficiales determinadas por su masa, una de interfase sólido-fluido en la que ocurre la transformación química y una del fluido donde se suministran los reactantes y retiran los productos.

Las propiedades de masa de los sólidos pueden ser importantes en la catálisis, como las reacciones de oxidación-reducción en las que la masa del catalizador puede servir como depósito de electrones, haciendo que las propiedades electrónicas del sólido lleguen a ser críticas. También puede ser importante la difusión de oxígeno o hidrógeno a través de la masa sólida. Una clase de material microporoso es representado por las zeolitas en las que no es significativo distinguir entre las propiedades masivas y superficiales (57).



Ilustración 2-16: Representación Esquemática de la Acción Catalítica
Fuente: Luis M. Caballero Suárez, Introducción a la catálisis heterogénea

2.3.6.2 Clasificación según Conductividad Eléctrica

Cualquier sólido es capaz de alterar la velocidad de una reacción química, si lo hace positivamente se denomina catalizador y si es negativa, veneno o inhibidor. Su capacidad para actuar como catalizador depende de su naturaleza química, debido a que la catálisis heterogénea involucra las propiedades químicas específicas de superficie, las que son un reflejo de la química del sólido masivo (58). Si un tipo de reacción es catalizada de mejor forma por un determinado sólido es por su naturaleza química, y ello debe ser comprendido.

Los catalizadores sólidos son de muchos tipos, muchos polifásicos y multicomponentes, lo que hace difícil clasificarlos. Resulta un poco arbitraria la clasificación según tipo de estructura, aunque se hace énfasis en la estructura atómica del componente considerado más activo. Otras clasificaciones útiles se basan en las propiedades electrónicas o tipos de enlace, divididos en catalizadores metálicos, semiconductores y aislantes y en sus propiedades ácido-base o propiedades redox. Industrialmente los sólidos de importancia catalítica son metales (Pt, Ni, Ag, etc.), óxidos (V_2O_5 , NiO, Al_2O_3) y ácidos (H_3PO_4 , entre otros), tanto puros, como mezclados o soportados, como se muestra en la tabla 2-2 (49).

Tabla 2-2: Catalizadores Sólidos

Tipo	Conductividad	Ejemplos	Función Principal
Metales	Conductores	Pt, Ni, Fe, Cu, Ag	Hidrogenaciones Deshidrogenaciones
Óxido y sulfuros metálicos	Semiconductores	NiO, ZnO, V_2O_5 , CuO, Cr_2O_3	Oxidaciones Reducciones Desulfuraciones
Óxidos metálicos	No conductores	Al_2O_3 , SiO_3	Deshidratación Isomerización
Ácidos	No conductores	$SiO_2-Al_2O_3$ H_3PO_4	Cracking Isomerización Alquilación Polimerización

Fuente: Sergio E. Droguett, Elementos de Catálisis Heterogénea

- a. **Metálicos:** Actúan muy bien en reacciones de oxidación, hidrogenación y deshidrogenación y quimisorben efectivamente hidrógeno y oxígeno. La superficie de los metales de transición absorbe fácilmente hidrógeno e hidrocarburos en reacciones que los involucren. Debido a su conductividad, la quimisorción se produce por un intercambio electrónico entre el metal y el adsorbato. Los metales catalíticos son generalmente metales nobles y de transición (58).

- b. **Óxidos Aislantes:** Su funcionamiento se diferencia bastante de los conductores y semiconductores, ya que el aislamiento los excluye de mecanismos conductores en la quimisorción y en la catálisis. Generalmente son ácidos e irreducibles. Este tipo de catalizadores beneficia las reacciones de deshidratación, ruptura, polimerización, alquilación e isomerización. Es posible sustituir los catalizadores de las reacciones homogéneas (H_2SO_4 , HF, etc.) por sólidos aislantes ácidos ($\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$, Zeolitas, etc.) con una ventaja ambiental importante (58).
- c. **Óxidos y Sulfuros Semiconductores:** Muchos óxidos son excelentes para oxidación ya que, con algunas excepciones, interactúan con O_2 y otras moléculas, sin embargo no son apropiados para hidrogenación, por la posibilidad de reducción al metal. Se utilizan en hidrogenación o deshidrogenación aquellos que resisten la reducción por H_2 a la temperatura en la que son activos. Las reacciones con azufre se catalizan con sulfuros metálicos, ya que los óxidos de sulfurarían rápidamente. Su conductividad aumenta drásticamente con el incremento de temperatura y es despreciable cuando es baja y puede ser intrínseca o inducida. La capacidad de intercambio electrónico con las especies adsorbidas, permite una excelente efectividad para el mismo tipo de reacciones con catalizadores metálicos (58).

Según esta clasificación y caracterización básica, se puede tener algunas consideraciones generales sobre selección de catalizadores, como:

- En catalizadores ácidos es muy probable el envenenamiento, en cambio los semiconductores son menos susceptibles.
- Los catalizadores metálicos son fuertes agentes de intercambio electrónico, por ello tienden a quimisorber fuertemente algunas moléculas simples, dificultando la liberación del oxígeno, monóxido de carbono, etc.
- Los metales tienen mayor probabilidad de sinterización que los semiconductores.

2.3.6.3 Transporte en el Interior de los Catalizadores Sólidos

Como se ha mencionado antes, usualmente los materiales catalíticamente activos no pueden cumplir los requerimientos industriales, como poseer estructura física determinada para soportar las condiciones de operación, favorecer el intercambio de materia y energía y ocupar poco espacio. Y es necesario soportes de distintas propiedades fisicoquímicas, como elevada superficie interna, en la que se encuentran los centros activos. En relación a la superficie interna, la porosidad y distribución del tamaño de poros influyen directamente con la dificultad de acceso para las moléculas a los centros activos, ya que los microporos confieren elevada superficie, mientras que los mesoporos y macroporos principalmente se utilizan para difundir las moléculas desde el exterior hasta el interior.

Los transportes de materia y de energía, realizados por mecanismos de difusión y por conducción y convección respectivamente, en el interior de la partícula del catalizador se realizan simultáneamente con la reacción química. Lo cual forma en la partícula perfiles de concentración y de temperatura dependiendo de las velocidades respectivas. El tamaño y la geometría de un catalizador son seleccionados para que dichos perfiles no alteren significativamente su comportamiento (ilustración 2-17), debido a que estos producen magnitudes con diferencias importantes entre la superficie y el centro en catalizadores muy activos con grandes partículas porosas (del orden de centímetros) y consecuentemente la reacción varía con la posición de los centros activos (Keil, 1999) (59).

Las membranas son barreras usadas para ofrecer resistencia al flujo de los reactivos hasta los centros activos del catalizador, permitiendo una permeación selectiva, es decir, obstruyendo o por lo menos disminuyendo la velocidad de algunos componentes de la mezcla. Además si al menos un producto es permeado permite desplazar el equilibrio. La membrana puede cambiar la composición de un fluido que la atraviesa si existe en ella una fuerza impulsora (gradiente de presión, de

concentración o de potencial eléctrico). La membrana aumenta la conversión modificando la distribución de productos ya que realiza una transformación química y una separación de componentes en simultáneo (Michaels, 1968) (60).



*Ilustración 2-17: Catalizadores industriales de diferentes formas y tamaños
Fuente: Bairec, ibérica.*

2.3.7 Naturaleza de los Catalizadores Heterogéneos

Hasta el momento, la catálisis heterogénea sólo cuenta con alternativas no excluyentes de explicaciones teóricas de las observaciones realizadas. Uno de los conceptos básicos aceptados por la comunidad científica sobre los sitios activos es: “una reacción catalizada por una superficie sólida involucra, al menos, la adsorción transitoria de uno o más reactantes sobre la superficie activa, el reordenamiento de los enlaces del complejo formado y el desprendimiento de los productos de la transformación química”. El fenómeno catalítico puede ser explicado por tres teorías o factores:

- La teoría geométrica relaciona al acto catalítico con el arreglo geométrico de los átomos activos en la superficie del catalizador y los átomos de la molécula reactante a modificar durante la reacción. El número y arreglo de los átomos superficiales requeridos por las reacciones que compiten, afectan en gran medida a la selectividad.
- La teoría electrónica relaciona la actividad del catalizador con sus propiedades electrónicas. La disponibilidad de electrones controla la reacción catalítica, la actividad obedece a la facilidad del intercambio de electrones con la red y la influencia de los vecinos más próximos al átomo durante la quimisorción.
- El enfoque químico, vigente desde 1918 por los estudios de Sabatier, considera a los sitios activos como un intermediario químico y junto a los reactantes forman un complejo superficial, inestable y de transición del que se generan los productos finales. Si los enlaces de dicho complejo adsorbido y el catalizador no son tan fuertes como para pegarse a la superficie activa, ni tan débiles para que no se adsorba, la velocidad de reacción es máxima.

El avance científico de la catálisis heterogénea es limitado debido al pobre entendimiento de los sitios activos, los cuales necesitan nuevos modelos para describirlos. Las técnicas utilizadas para describir la ruptura de enlaces son aceptables, sin embargo no son apropiadas para describir su formación (debido a la corta vida de los intermediarios que se forman) (61).

2.4 PROCEDIMIENTO DE PREPARACIÓN

Por muchos años se consideró la preparación de los catalizadores como un “arte o receta”, con procedimientos detallados y arcanos, necesarios para reproducirlo con las propiedades deseadas para una aplicación específica. Y aunque en algunos casos no se comprenda totalmente la relación entre esta preparación y el comportamiento del catalizador, se conocen algunos efectos que

producen el manejo de sales precursoras en las etapas de preparación ayudando a aclarar correlaciones y mejorar métodos. Sin embargo, se ha tratado de insertar esta actividad sobre una base científica, desarrollando nuevas técnicas de caracterización, que han ayudado mucho en comprender los efectos de las variables de la preparación en las propiedades catalíticas. Técnicas como composición química, área superficial específica, total y activa, estabilidad térmica, resistencia al envenenamiento, fluctuaciones en las condiciones del proceso y propiedades mecánicas como dureza y resistencia al desgaste. Incluso dependiendo del proceso se obtiene el tamaño final de partícula del catalizador.

Los procesos convencionales para producir catalizadores heterogéneos son: mezclado, impregnación y precipitación, los cuales son muy similares sólo con diferencias en la secuencia de pasos a seguir. Para mejorar un catalizador generalmente se debe cambiar alguna condición en dichos procesos y en las operaciones unitarias que involucra, tales como mezclado de soluciones y aglomeración de sólidos, precipitación, impregnación, lavado, filtración, secado, calcinación, granulación, tableteado, extrusión y tamizado.

Para predecir sistemáticamente los pasos determinantes y las condiciones óptimas de los procesos de preparación es necesario conocer y aplicar conceptos de transferencia de calor y masa, adsorción, operaciones de secado y calcinación, balances de materia y energía y descripción matemática de los fenómenos ocurridos. Y al relacionar estas variables significativas con las condiciones técnicas de la reacción donde se utiliza el catalizador, se puede optimizar el proceso mediante la reducción del número de experimentos (62).

Los catalizadores “puros” o no soportados, como metales (platino, níquel) y óxidos (CuO , Al_2O_3), generalmente utilizan algún método de obtención corriente de química o metalurgia basado en cristalización, precipitación o reducción. Sin embargo existen algunos métodos más complejos para obtener, por ejemplo, níquel-Raney y alúmina. Níquel Raney es níquel puro muy poroso, usado en hidrogenación y obtenido a partir de una aleación de níquel y aluminio, el cual se disuelve mediante una solución concentrada de NaOH , dejando libres los lugares de átomos de aluminio, también es usado este método con metales como cobre y cobalto.

Por otra parte, la alúmina es obtenida precipitando una sal de aluminio en solución, con estructura y composición en relación a la temperatura, presión, pH de la precipitación, tiempo, temperatura de envejecimiento y de calcinación del precipitado. Al precipitarse primero se produce un gel, que origina diversas formas cristalinas por envejecimiento, luego es filtrado, lavado y secado, para finalmente calcinar el sólido siendo tratado cierto tiempo a una temperatura determinada. La alúmina cristalina se denomina con una letra griega que precede a la fórmula. La alúmina γ y η son las de mayor interés en catálisis por sus propiedades ácidas y altamente específicas, a las que se puede agregar la $\mu\text{-Al}_2\text{O}_3$ como soporte, completamente deshidratada (63).

2.4.1 Métodos Convencionales de Preparación

Los procesos de preparación de catalizadores sólidos son descritos a continuación:

2.4.1.1 Proceso de Mezclado

Consiste en mezclar directamente el material catalítico y soporte, lo que produce que la sal catalítica, si se encuentra en solución, se arrastre dentro de los poros del soporte por capilaridad y luego pueda precipitarse. Al mezclarse completamente se somete el producto a operaciones que le den forma de pellets, la presión aplicada afecta la distribución del tamaño de poro. Además se le puede adicionar lubricantes para facilitar su conformado e inyectar aglomerantes para otorgarle resistencia (62).

2.4.1.2 Proceso de Precipitación

Consiste en preparar una solución del agente activo y, si existe, el promotor, agregarle el soporte sólido formando una suspensión y una tercera sustancia que provoque la precipitación o deposición del agente activo sobre el soporte. Por ejemplo, para obtener paladio sobre carbón activo, a una solución de nitrato de paladio se le agrega el carbón y se hace burbujear hidrógeno, que reduce el paladio y lo precipita sobre la superficie del carbón.

Este método produce pellets de alta actividad y uniformidad, pero es necesario mayor cantidad de componente metálico que en el método de impregnación. También es posible agregarle aglomerantes, lubricantes, cementos, activadores, promotores, agentes formadores de poros y otros agentes de fabricación. Los materiales cristalinos poseen alta selectividad y pueden actuar como soportes o catalizadores, como las zeolitas (62).

El método recibe el nombre de co-precipitación si se prepara una solución del agente activo, del promotor y del soporte y se provoca su precipitación simultánea en la proporción deseada, mediante la modificación de alguna propiedad, como el pH. Por ejemplo, para producir un catalizador de cobalto soportado en gel de sílice, se alcaliniza una solución de nitrato de cobalto y metasilicato de sodio con hidróxido de cobalto y gel de sílice, el precipitado es lavado, secado y calcinado a unos 300°C (63).

2.4.1.3 Proceso de Impregnación

Consta de tres etapas: una de impregnación propiamente dicha en la que a una solución del agente catalítico y el promotor, a una concentración apropiada para formar granos o cristaltos del tamaño deseado, se le agrega el soporte formando una suspensión por un cierto periodo de tiempo; una etapa de secado para remover el líquido depositado en los poros y una etapa de activación por un tratamiento adecuado, como calcinación o reducción (62).

El agente activo y el promotor deben descomponerse fácilmente a temperaturas no muy elevadas y la suspensión o "slurry" que forman con el soporte debe agitarse y evaporarse suavemente (60-80°C) hasta que se depositen los solutos sobre el soporte. También es posible la adición de otros solutos, conocidos como "competidores", a la solución de sales catalíticas, para que compitan por ser adsorbidos sobre los espacios libres en la superficie del soporte. El método es denominado co-impregnación o impregnación simultánea si se utilizan varios competidores en la solución y su uso determina en gran medida el tipo de distribución.

Por filtración se separa el resto del líquido y el sólido es secado entre 50 y 200°C, durante esta etapa, la solución en los poros del soporte puede migrar por flujo capilar o por difusión y el soluto se redistribuye por desorción y readsorción, y se precipita al evaporarse el solvente, mientras que la solución en los poros se sobresatura. Para finalizar la preparación se debe activar el precursor catalítico, normalmente calcinándolo a más de 200°C. Si es necesaria su reducción, el proceso se realiza en una atmósfera reductora, como hidrógeno. Por ejemplo, para obtener un catalizador de óxido de cobre soportado en γ -alúmina, dicha alúmina es agregada a una solución de nitrato de cobre a una concentración apropiada y se evapora lentamente hasta alcanzar la cantidad deseada en la superficie del soporte, el sólido luego es filtrado, secado a unos 120°C y calcinado a 500°C por cinco horas para descomponer el nitrato a óxido. Para obtener cobre metálico soportado en γ -alúmina el óxido se reduce con hidrógeno a 500°C (63).

- a. **Ventajas de los catalizadores impregnados no uniformemente:** Los catalizadores preparados en distribuciones no uniformes pueden exhibir:

- Mayor actividad, ya que según transferencia de masa, energía y estequiometría los sitios activos se ubican en la zona más accesible a los reactantes.
- Mejor selectividad, porque se logran tiempos de residencia adecuados para la reacción.
- Mayor resistencia a la desactivación; porque el agente catalítico es protegido de los venenos, que ocupan una capa externa de soporte libre.
- Mejor resistencia térmica; pues no todo el sistema produce energía, la capa de soporte presente disipa fácilmente el calor y energía producidos.

b. Variables del método de impregnación:

- Volumen de la solución de impregnación.
- Tiempo de impregnación, por el cual se obtienen diferentes distribuciones.
- pH de la solución de impregnación, relacionado directamente con la naturaleza de la impregnación: fuerte o débil.
- Interacción elemento activo-soporte: dependiendo del tipo se manejan las otras etapas.

La uniformidad de la distribución del catalizador está determinada por factores como la fuerza de adsorción del impregnante, por ejemplo, si es fuerte produce catalizadores tipo cáscara y si es débil produce catalizadores uniformes y degenerados, los cuales presentan una concentración que disminuye hacia el interior del soporte, a diferencia del perfil cáscara uniforme que posee concentración constante en la periferia del pellet. La concentración de la solución impregnante define el espesor de la capa de agente activo y la concentración del precursor en la superficie.

Si la concentración y/o el volumen del soluto no son suficientes respecto al volumen total de poro del soporte, el efecto del tiempo de impregnación puede ser insignificante para la distribución. Caso contrario si el tiempo es pequeño se producen distribuciones “cáscara de huevo” uniformes o degenerados, ligeramente más delgados por impregnación húmeda que por impregnación seca (siendo menor la diferencia mientras sea menos el tiempo, independientemente de la fuerza de adsorción), mientras que periodos más largos generan un catalizador con distribución más uniforme, por incremento de la concentración superficial del impregnante adsorbido.

El desarrollo del método de impregnación se destaca por economizar materias primas y distribuir mejor superficialmente la mayor parte del agente activo sobre el soporte. Sin embargo presenta dificultades en su estudio, como determinar la fracción en peso (proporción de agente activo impregnado por cantidad total), lo que causa errores considerables por gravimetría.

Tabla 2-3: Preferencia del método de impregnación

Catalizadores	Razón de uso de la técnica de impregnación
Platino soportado. Grupo de catalizadores metálicos.	Buena disposición del metal, sin pérdida del mismo dentro de las fases del soporte.
Catalizadores para altas temperaturas.	Estabilización del soporte para resistir condiciones de reacción antes de incorporar la fase activa.
Catalizadores con distribución no uniforme de componentes.	Producción de catalizadores con distribución uniforme y concentración de componentes donde se requieran.
Catalizadores dopados con álcali.	Eliminación de la etapa de lavado correspondiente al proceso de precipitación para la remoción del álcali.
Catalizadores metal/zeolita.	Adición del metal por intercambio iónico luego de la síntesis de la zeolita por ser más conveniente que incluirlo durante la síntesis.

Fuente: Luis M. Caballero Suárez, *Introducción a la catálisis heterogénea*

Adicionalmente las ventajas del método de impregnación por sobre precipitación y mezclado son:

- Menos equipos, por eliminación del filtrado y formado, además podría no requerirse lavado.
- Económicamente es preferido para preparar catalizadores metálicos nobles, donde es imprescindible la máxima utilización de dichos metales, ya que generalmente se presentan en concentraciones del 1 % o menos del peso total del catalizador.
- Obtención de distribuciones no uniformes, útiles si existen problemas de difusión, desgaste, selectividad o envenenamiento del catalizador.
- Obtención de distribuciones no uniformes entre dos metales presentes sobre el soporte, de mucha utilidad para un sistema de reacción dado.

2.4.2 Etapas del Método de Impregnación

La síntesis de catalizadores soportados se inicia con la selección y preparación de un soporte con estructura de poro definida, los más utilizados en el método de impregnación son carbón activo, alúmina y sílica. La superficie del soporte es importante durante la preparación del catalizador y al usarlo puede revelar un efecto sinérgico entre ellos. Una selección óptima del soporte asegura:

- Alta dispersión del agente activo
- El tipo requerido de microdistribución sobre la superficie del soporte.
- Ausencia de interacciones indeseadas que afecten la actividad catalítica, entre el componente activo y el soporte.
- Alta estabilidad térmica y mecánica del catalizador bajo condiciones de trabajo.

Luego se impregna el soporte con una solución que contiene el precursor catalítico apropiado, esta preparación generalmente consta de las siguientes etapas:

- I. Etapa de impregnación propiamente dicha, contacto del soporte con una solución impregnante del elemento catalítico deseado, por un cierto período de tiempo.
- II. Etapa de secado del soporte para evaporar el solvente
- III. Etapa de activación, conversión del precursor en su fase activa por calcinación, reducción u otro tratamiento.

La concentración no es uniforme en el soporte debido a procesos de transferencia de calor y masa que frecuentemente no alcanzan el equilibrio, ocurridos cuando se depositan pequeños cristallitos del precursor catalítico en la superficie interna del soporte en la impregnación y secado. Esta deposición total proviene de dos fuentes: del soluto adsorbido durante la impregnación y del soluto sin adsorber precipitado durante el secado (62).

2.4.2.1 Etapa de impregnación propiamente dicha

En esta etapa se sumerge el soporte en una solución de uno o varios precursores catalíticos, los cuales penetran dentro de los poros del soporte, por efecto de fuerzas difusionales (soporte saturado con el solvente) o capilares (soporte seco). Dentro de los poros el precursor es adsorbido en la interfase líquido-sólido, produciendo una cierta distribución en el soporte. Se describe esta etapa del proceso en la secuencia de pasos representada en la ilustración 2-18.



Ilustración 2-18: Secuencia de la etapa de impregnación húmeda
Fuente: Luis M. Caballero Suárez, Introducción a la catálisis heterogénea

- Difusión del soluto de la solución a la entrada de los poros de la superficie externa del soporte a través de la interfase solución-soporte.
- Difusión del soluto al interior de los poros del soporte previamente humedecidos. Considerar también la penetración de la solución impregnante a través de los poros en soportes secos.
- Adsorción del precursor catalítico sobre los sitios activos del soporte. El sistema compuesto por la solución y un poro simple que absorbe precursor posee una cantidad de este que obedece a las cuatro condiciones representadas en la ilustración 2-19.

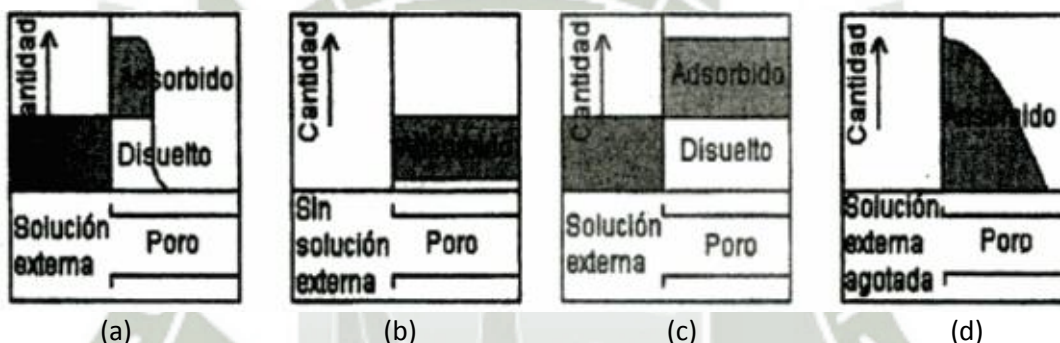


Ilustración 2-19: Condiciones de distribución de precursor catalítico en un poro que adsorbe precursor catalítico de la solución de impregnación
Fuente: Luis M. Caballero Suárez, Introducción a la catálisis heterogénea

- Se asume una velocidad de adsorción mucho mayor a la velocidad de difusión o penetración, en impregnación húmeda o seca respectivamente. Cuando el soluto llega al final del poro, el precursor se adsorbe principalmente en la parte inicial del poro y el líquido que penetra más posee muy baja concentración. Si al mismo tiempo, el solvente es retirado del poro por secado, el precursor sólo se localiza en la parte más cercana a la solución.
- En iguales condiciones, el poro no es secado sino se deja en el líquido y se retira de la solución de impregnación. Si el precursor se puede desorber a una velocidad razonable, se redistribuye por desorción y migración por difusión, y su distribución será uniforme.
- Si el poro está en contacto con la solución por un tiempo prolongado, más precursor catalítico es suministrado por difusión a los sitios de adsorción hasta alcanzar el equilibrio con la solución y obtener una distribución uniforme.
- Si en la situación anterior, la solución se agota antes de alcanzar el equilibrio, la distribución no llega a ser uniforme.

Se puede deducir que la cantidad de precursor puede ser mayor respecto a la contenida originalmente en el líquido que penetra al soporte, o menor si los poros son accesibles al solvente pero no al soluto, o si el solvente es adsorbido preferencialmente sobre los sitios activos del soporte.

En esta compleja etapa intervienen diversos factores que afectan la distribución en el catalizador, los cuales son:

- a. **Naturaleza del soporte:** Se han realizado experimentos en los cuales se deposita una solución de platino a iguales condiciones, sobre α -alúmina de área $10 \text{ m}^2/\text{g}$ con 0.2 % en peso como resultado, mientras que en γ -alúmina, de $200 \text{ m}^2/\text{g}$, es de 3 % en peso.
- b. **Naturaleza del solvente:** Utilizar distintos solventes para un mismo soluto produce diferentes distribuciones.
- c. **Volumen de la solución de impregnación:** Si se varía este parámetro se producen diferentes cargas de metal sobre el soporte y también se modificará el tipo de distribución.
- d. **Interacción precursor catalítico-soporte:** La fuerza de adsorción representa la interacción del soporte con la solución donde se adsorbe el agente activo sobre la superficie del soporte y es un factor muy importante en la distribución del catalizador. Si una solución es muy concentrada o el tiempo de impregnación es muy largo, se produce un incremento de carga final del catalizador por precipitación del soluto sin adsorber, debido a la saturación de la superficie del soporte.
- e. **Concentración inicial de la solución de impregnación:** Si aumenta, mayor es la cantidad de precursor que puede ser adsorbido, afectando el nivel de carga local y el espesor de la capa del precursor. Si no satura al soporte, puede ser totalmente adsorbida. A menor espesor de capa es mayor el rendimiento logrado por la reacción para un determinado volumen de catalizador.
- f. **Tiempo de impregnación:** El cual demora el soluto en ocupar el volumen de los poros del soporte, determinando el espesor de la capa de agente activo. Si el tiempo es corto la concentración decrece hacia el centro del catalizador y mientras es mayor se aumenta la uniformidad.
- g. **pH de la solución de impregnación:** En la mayoría de óxidos, al ser inmersos en soluciones con pH menor a su punto isoeléctrico, su superficie tiende a polarizarse positivamente y adsorben aniones de la solución. De igual manera en soluciones con pH superior al punto isoeléctrico, su superficie tiende a polarizarse negativamente y adsorbe cationes de la solución.
- h. **Viscosidad de la solución de impregnación:** Afecta la distribución dentro de los poros, al aumentar la viscosidad se ha podido modificar la distribución de cáscara de huevo a uniforme.
- i. **Protocolo de impregnación:** Referido al procedimiento de impregnación empleado: húmeda o seca, o multicomponente.

2.4.2.2 Etapa de secado

Es realizado normalmente en un intervalo que varía desde la temperatura ambiente hasta los 250°C , sin embargo si esta supera los 97°C el catalizador es gradualmente menos uniforme en color, indicando que las sustancias que lo componen no han reaccionado apropiadamente para producir un catalizador activo. Por otro lado, son necesarias temperaturas mayores para que el catalizador posea menos del 1% de humedad, lo que garantiza estabilidad en su almacenamiento y transporte (62).

El secado puede producir redistribución del precursor en impregnación sin interacción o con interacción débil, en cambio, con interacción fuerte la distribución no es afectada sustancialmente, sólo retira el solvente retenido. La redistribución puede producirse por dos mecanismos: migración de la solución retenida por capilaridad y difusión distribuyendo el soluto por desorción y readsorción, y sobresaturación de la solución por evaporación del solvente, produciendo precipitación del soluto.

La distribución del catalizador se puede medir por microscopio electrónico de barrido, técnicas autoradiográficas, técnicas de transmisión de luz y métodos de coloreado, a excepción de la última, estas técnicas proveen información cuantitativa de concentración del agente activo en el soporte, sin embargo no pueden distinguir el efecto del secado, debido a que requieren muestra seca. Por ello, no existe un consenso sobre la rapidez del secado y su efecto en la distribución. Algunos investigadores reportan que durante el secado aumenta significativamente el agente activo cerca de la superficie del soporte y para otros el aumento se da dentro del soporte, por otra parte se reseña que podría suprimirse el fenómeno de redistribución mediante secado rápido, sin embargo otros investigadores indican que se evita por secado lento.

El proceso de secado está conformado por cuatro etapas:

1. Periodo de precalentamiento, calentamiento del soporte humedecido y saturado y evaporación del líquido superficial.
2. Periodo de velocidad constante de secado, evaporación del solvente en la parte exterior del soporte, prosiguiendo en los poros de mayor diámetro a temperatura constante. Desarrollo de fuerzas capilares que drenan el líquido de los grandes poros internos reemplazando al líquido evaporado de los poros pequeños en la superficie (ilustración 2-20), lo que mantiene húmeda la superficie y la velocidad de secado es constante.
3. Primera disminución de la velocidad de secado, progresivamente se elimina el líquido de los poros, principalmente de los más grandes, disminuyendo el flujo capilar y la difusión de vapor se le llega a comparar. La velocidad de secado disminuye conforme aumenta la fracción de superficie seca y su temperatura.
4. Segunda disminución de la velocidad de secado, superficie completamente seca y aumento de temperatura, evaporación dentro del sólido y transporte de humedad por difusión de vapor. Los poros más pequeños son los últimos en secar.

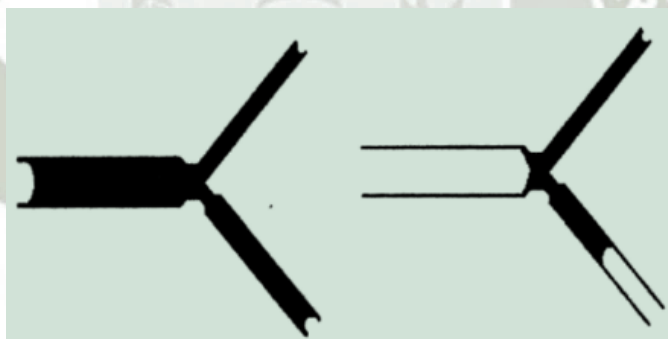


Ilustración 2-20: Poros de diferente diámetro interconectados durante el secado
Fuente: Luis M. Caballero Suárez, *Introducción a la catálisis heterogénea*

Si no se moderan y controlan cuidadosamente las condiciones de secado, el vapor generado puede hacer explotar o dañar internamente a un pellet, lo que fácilmente arruinaría la operación. Sin embargo, si dichas condiciones son muy suaves, los tiempos y tamaños de los secadores serán excesivos, por lo que se debe hacer un balance entre un rendimiento de catalizador apropiado y costo de operación razonable. En la práctica las etapas del secado pueden programarse a diferentes velocidades para un contenido de humedad final deseado.

2.4.2.3 Proceso de Calcinación

Las propiedades físicas y químicas del catalizador son afectadas por cambio en el tamaño del poro y su distribución. Si ocurren estos cambios químicos y estructurales generan problemas de transición de la escala de laboratorio al nivel industrial debido a que la transformación afecta la selectividad, actividad, durabilidad y resistencia mecánica (62).

La calcinación se realiza con aire u oxígeno, para producir óxidos luego de descomponer las sales que posteriormente se pueden reducir con hidrógeno. La calcinación se diferencia del secado operativamente, por su temperatura, que parte desde 200°C hasta 1200°C. Entre los beneficios que ofrecen a la catálisis se destacan:

1. Remover lubricantes secos, aglomerantes y otros materiales no deseados en el catalizador terminado.
2. Minimizar la sinterización, incrementando la resistencia del catalizador.
3. Oxidar metales deseados.
4. Amalgamar y cristalizar mezclas de sólidos.
5. Promover la interacción del agente activo y el soporte.

2.4.2.4 Etapa de activación

Es el paso final en la preparación donde el precursor catalítico se convierte a su forma activa, realizado normalmente a partir de los 200°C. Si es necesaria una reducción del catalizador, se realiza en atmósferas reductoras (hidrógeno). En ocasiones requieren un tratamiento especial de sulfidación (corrosión por azufre a alta temperatura). Puede afectar la dispersión del agente activo (62).

2.4.3 Clasificación del Método de Impregnación

La preparación de catalizadores soportados es más fácil y económica por el método de impregnación. La selección del tipo de distribución depende de la naturaleza de las reacciones catalíticas deseables e indeseables, cinética de envenenamiento, efectos difusivos y parámetros económicos (costos relativos de producción y del catalizador). Es posible clasificar el método de impregnación de acuerdo a los siguientes criterios (62).

2.4.3.1 Según el estado inicial del soporte:

- a. **Impregnación húmeda o difusional:** Se satura el volumen de poro del soporte con solvente (usualmente agua) y el soluto es transferido hacia el interior de los poros solamente por medio de difusión.
- b. **Impregnación seca o capilar:** El soporte está seco y sus poros llenos de aire, la solución se absorbe en su interior por acción capilar y algún transporte difusional del soluto. Este método no siempre se emplea, ya que los soportes comunes pueden sobrecalentarse y romperse durante la impregnación, debido a que sus poros son muy finos y el aire atrapado frente al líquido de impregnación podría generar altas presiones que conlleven a altas tensiones en su interior.

Si se reduce el tiempo de impregnación las diferencias entre impregnación húmeda y seca disminuyen sin importar la fuerza de adsorción, sin embargo, en la tabla 2-4 se listan sus efectos:

Tabla 2-4: Diferencias entre Impregnación Húmeda y Seca

IMPREGNACIÓN HÚMEDA	IMPREGNACIÓN SECA
En adsorción fuerte produce una capa más gruesa de agente activo	Produce catalizadores uniformes
Produce catalizadores cáscara de huevo con bajas concentraciones	Mayor cantidad de precursor catalítico retenido por el soporte
En un soporte saturado la solución de impregnación entra a los poros sólo por difusión	La solución entra en los poros con la concentración inicial

Fuente: Elaboración Propia

2.4.3.2 Según el uso de solutos en la solución impregnante:

Adicionalmente al precursor se agregan otros solutos a la solución impregnante, llamados agentes bloqueadores de sitio o competidores, debido a que compiten por sitios de adsorción sobre la superficie del soporte y según su fuerza de adsorción se controla la distribución del catalizador.

Tabla 2-5: Preparación por el método de Impregnación con y sin competidores

CON COMPETIDORES	SIN COMPETIDORES
Determina en gran medida el tipo de distribución del agente activo.	Obtención de catalizadores con distribución uniforme, con largos tiempos de impregnación.
Obtención de distribuciones clara y yema de huevo o de tipo uniforme, con notable disminución del tiempo de impregnación.	Obtención de distribuciones clara y yema de huevo por impregnación sin interacción.

Fuente: Elaboración Propia

- Impregnación simultánea o co-impregnación:** Si las fuerzas de adsorción del precursor catalítico y de los competidores son equivalentes, reciben el nombre de co-impregnantes, al tener la misma posibilidad de ocupar los sitios de adsorción, su acción se resume a reducir el número de sitios disponibles para el precursor, lo que provoca que la distribución sea más uniforme.
- Impregnación secuencial o sucesiva:** Se realiza por etapas, impregnando el soporte primero con el precursor y luego con el competidor, o a la inversa. También es posible utilizarla para enriquecer la carga, impregnando con el precursor sucesivamente, o para dar uniformidad catalítica.

Tabla 2-6: Diferencias entre Impregnación Simultánea y Secuencial

IMPREGNACIÓN SIMULTÁNEA	IMPREGNACIÓN SECUENCIAL
En muchos casos la adsorción de componentes de la solución es reversible (al menos parcialmente), lo que permite la regulación de la distribución del componente activo.	Si el impregnante adsorbido más débilmente es empleado primero, este es llevado al interior del soporte por el segundo impregnante.
Las especies más fuertemente adsorbidas empujan hacia adelante a las de adsorción débil.	Si la operación se lleva a cabo inversamente, el componente que se adsorbe más fuertemente es empleado primero, disminuyendo la carga del segundo componente.
Introducir un coimpregnante que se adsorbe débilmente no afecta significativamente el valor de la adsorción.	

Fuente: Elaboración Propia

2.4.3.3 Según la presencia de interacción entre el soporte y el precursor catalítico

La impregnación se clasifica de acuerdo a la presencia o ausencia de alguna reacción entre el soporte y el precursor catalítico: adsorción, intercambio iónico, etc.

- Impregnación con interacción:** El precursor reacciona con el soporte, dispersándose sobre su superficie y formando enlaces más o menos fuertes.
- Impregnación sin interacción:** El precursor permanece disuelto en la solución contenida en los poros del soporte, sin reaccionar con este. Luego de la evaporación del solvente, debido al secado, el precursor catalítico se precipita o cristaliza sobre la superficie del soporte.

2.4.4 Catalizadores Soportados

En el soporte se dispersan los diferentes componentes activos depositados en él, así como se diluyen y estabilizan, y en muchos casos, también puede contribuir a la actividad catalítica (64) (65). El soporte es importante debido a sus características, las cuales son resultado de su obtención y de los tratamientos que sufre hasta llegar al catalizador terminado (66). Las más importantes que debe poseer son estabilidad térmica y estructural, resistencia mecánica, buena capacidad de dispersión de la fase metálica e inercia química. La superficie específica, volumen y distribución de tamaños de poros se relaciona estrechamente con la difusividad de reactivos y productos en los poros influyendo en la preparación de los catalizadores y durante la reacción (67).

Los catalizadores soportados son aplicados en campos como la industria petroquímica, refinación del petróleo, convertidores catalíticos e industrias de química fina. Como se describió antes, los procesos principales de preparación son: mezclado, impregnación o precipitación, de los cuales el de impregnación de soportes porosos es el más frecuente por ser sencillo y económico, y produce catalizadores con una determinada distribución de agente activo en el soporte (68). Su ventaja principal es que se producen la fase activa y el soporte por separado, lo cual es imposible por precipitación, por otro lado, tiene como desventaja la limitada cantidad de material que es posible incorporar en el soporte, ya que aunque es posible incrementarlo mediante múltiples ciclos de impregnación, secado y calcinado, involucra mayores costos en el proceso de preparación.

El desarrollo de catalizadores mejora la selectividad y productividad de los procesos y aunque se perfila, junto con la catálisis heterogénea, como pilar importante en el progreso de la tecnología, no posee una base racional completamente satisfactoria, debido a que si bien se busca una aplicación lógica en el diseño con información disponible, las pruebas experimentales son las que determinan su selección. De estas pruebas la más importante debido a la aplicación del catalizador en el proceso, es la actividad catalítica, que usa reactores de laboratorio y banco para determinar la eficacia del catalizador y generar datos para el diseño del reactor y del proceso (cinética, desactivación, intervalo de trabajo y selectividad).

Generalmente estos catalizadores poseen propiedades, especialmente actividad, relacionadas estrechamente con el estado de dispersión del componente activo. Por ello la gran mayoría de procesos emplean sistemas catalíticos cuya fase activa se encuentra en forma de cristallitos dispersados sobre la superficie del soporte, el cual normalmente es un óxido refractario poroso calcinado a altas temperaturas para otorgarle estabilidad.

Los soportes comúnmente utilizados son el carbón activado en sus diferentes formas (gránulos, fibras, fieltros), tamices moleculares, óxidos inorgánicos (como sílica (69), alúmina (70) (71) (72) (73), de magnesio), zeolitas, etc. De los soportes utilizados debemos tener en cuenta su geometría debido a que influyen significativamente en la orientación de la interfaz entre los soportes y las partículas de metal, dicha interfaz es responsable de determinar las características estructurales de las nanofibras de Carbono.

2.4.4.1 Métodos de Obtención de los Soportes del Catalizador

El Ni y NiCu en catalizadores de alúmina han sido preparados por diferentes métodos, incluyendo co-precipitación, fusión e impregnación, ampliamente descritos en la literatura. Los primeros fueron preparados por co-precipitación de sus respectivos nitratos solubles en una solución acuosa y posteriormente los precipitados se lavaron, se secaron y se calcinaron a 450 °C. Los catalizadores impregnados se prepararon por impregnación con una solución acuosa de nitrato de aluminio, de una mezcla de polvos de óxidos de níquel y cobre previamente obtenidos por descomposición térmica de sus respectivos nitratos. Los catalizadores por fusión se prepararon por mezcla en polvo directo de sus nitratos respectiva de níquel, cobre y aluminio, seguido de calcinación a 350 °C.

La alúmina se utiliza en muchas aplicaciones catalíticas en forma de pellets, cilindros, aros, etc., lo que limita su conformado básicamente en lograr una estructura porosa y controlable. Se pueden producir por métodos mecánicos (peletización, extrusión, prensado), métodos químicos (moldeado en aceite, en coagulante, etc.) y deposición del catalizador en un soporte prefabricado (Coating).

Los gránulos cilíndricos comerciales no poseen propiedades mecánicas adecuadas para aplicaciones catalíticas en reactores de lecho fluidizado debido a que su resistencia debe ser mayor a 10 MPa para evitar molienda bajo condiciones dinámicas y la resistencia al impacto debe ser proporcional a la resistencia a la compresión. Por ello, es importante la preparación soportes catalíticos con buenas propiedades mecánicas, además de alta área superficial específica, estabilidad térmica y química.

- a. **Soporte preparados por Compresión:** Se emplea alúmina en polvo utilizando agua destilada para conformar el soporte.
- b. **Soporte preparados por Coating:** Según las propiedades de la superficie y las características del catalizador a depositar se pueden emplear varios métodos para depositarlo sobre la superficie de un soporte. Dichos soportes deben ser diseñados para proporcionar buena resistencia mecánica, baja caída de presión en altas velocidades de flujo bajo condiciones normales de operación y bajo coeficiente de dilatación (74) (75). Los recubrimientos deben poseer estabilidad y la mayor superficie específica posible (76) (77), considerando que su principal inconveniente es mantener una apropiada área superficial y distribución del tamaño de poros y una firme cohesión al soporte a elevada temperatura (78).

2.4.4.2 Descripción y Aplicaciones de la Alúmina

Alúmina es un material cerámico, el más importante en la constitución de arcillas y barnices junto con la sílice, a los que confieren resistencia y mayor temperatura de maduración. La alúmina posee una excelente capacidad dispersante del metal y buena resistencia mecánica y térmica, lo cual la hace apta para aplicaciones en donde la temperatura es un factor crítico, además es versátil por su relativa facilidad para adaptarse a diversos trabajos y usos.

Está compuesta por óxido de aluminio normalmente en diminutos cristales hexagonales, los cuales mientras más numerosos sean, forman granos más grandes. Por lo general son preparadas deshidratando varios compuestos de hidróxido de amonio, aunque sea gel mediante calentamiento se puede transformar a fase cristalina.

La alúmina tiene aplicaciones importantes como catalizador y soporte, pudiendo ser de diversos tipos según sus características. Algunas de las más importantes industrialmente son la $Al_2O_3-\gamma$ y la $Al_2O_3-\eta$, caracterizadas por tener gran área superficial y estabilidad razonable en temperaturas de aplicación catalítica, con diferencias mínimas por ejemplo la $Al_2O_3-\eta$ presenta una forma más distorsionada y acidez inherente mayor que en la $Al_2O_3-\gamma$.

Empleada como soporte puede modificar notablemente la función del catalizador aunque por si misma tenga poca actividad respecto de la reacción catalizada. Es necesario escoger el tipo adecuado de alúmina para determinada aplicación. Además es preciso determinar la cantidad de agente activo que ha de sostener la alúmina, considerando debidamente la actividad, estabilidad y el costo de la composición (44).

2.4.4.3 Descomposición de la Alúmina

A comienzos del siglo XX se calcinaba la alúmina a temperaturas entre 1400 a 1500°K para deshidratarla, 800°K más de los necesarios para obtener un equilibrio entre hidróxidos y corundum (alúmina- α). Sin embargo, se puede obtener compuestos similares calcinando a temperaturas más bajas con propiedades y estructuras únicas, como se muestra en el diagrama de la ilustración 2-21 (79) (80) (81).

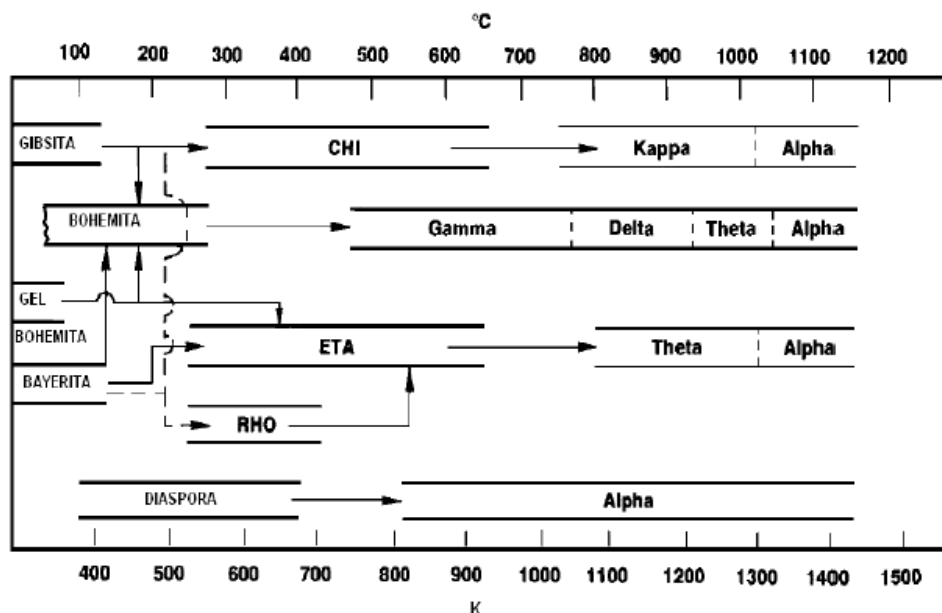


Ilustración 2-21: Diagrama de descomposición térmica de alúmina

Fuente: Edgar Alan Buentello Alvarado, Desarrollo de Soportes Alúmina- γ /Zeolita- β con estabilizadores térmicos de Calcio y Bario

Para obtener alúmina es necesario precipitar una sal de aluminio en solución, es decir alcalinizar sulfato o nitrato de aluminio o acidular un aluminato. Su estructura y composición dependen de la temperatura, presión y pH de dicha precipitación, del tiempo y temperatura de envejecimiento del precipitado (tiempo entre la iniciación de la precipitación y el filtrado), y de la temperatura de calcinación de la alúmina precipitada.

Inicialmente se sintetizó bohemita cristalizada calcinando gibbsite, para luego calcinar a diferentes velocidades de calentamiento dos muestras de bohemita y descubrieron, mediante difracción de rayos X, que se obtiene alúmina en fase γ y δ , además de ϑ y η por distintos métodos. Posteriormente mediante el calentamiento de bohemita a una velocidad de 4.5 °C/min se registró un fuerte efecto endotérmico necesario para formar un soporte cristalizado homogéneamente, a 780°K el área superficial aumenta a cerca de 100 m²/g y la alúmina se transforma a fase γ , la cual se seleccionó como soporte del catalizador a fabricar.

La alúmina- γ se obtiene a partir de la bohemita a cierto intervalo de temperaturas, mientras que otras fases de alúmina son productos de la gibbsite, la bayerita y la diáspora a otros intervalos de temperatura, como se resume en la ilustración 2-22 (82).

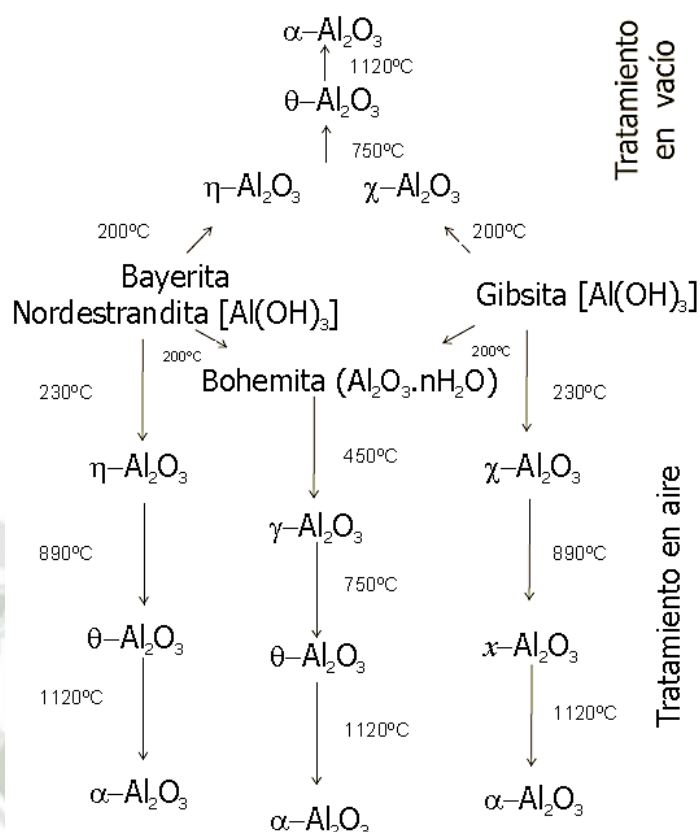


Ilustración 2-22: Formación de las diferentes alúminas de transición

Fuente: A. Ballarini, *Catalizadores metálicos soportados para la deshidrogenación selectiva de parafinas livianas y pesadas*

2.4.5 Desactivación de Catalizadores

La actividad de la mayoría de catalizadores disminuye con el tiempo, fenómeno denominado desactivación, la cual ocurre por diversos motivos como: cambios graduales en la estructura de la superficie del cristal (envejecimiento), quimisorción de compuestos de azufre y otros materiales en catalizadores de níquel, cobre y platino, formación irreversible de depósitos sobre la superficie del sitio activo (envenenamiento) o de depósitos de carbono u otro material en la superficie (contaminación o coquificación) (42). “Muchos de los procesos catalíticos importantes se llevan a cabo en reactores de lecho fijo catalítico, donde el catalizador experimenta una desactivación” (83).

Los autores proponen diversas causas de la desactivación de un catalizador, recopiladas la siguiente tabla 2-7:

Tabla 2-7: Causas de la Desactivación de Catalizadores

Autor	Causas de Desactivación
Elnashaie (83)	Sinterización, envenenamiento, ensuciamiento, sublimación, retardación y envejecimiento.
John B. Butt (84)	Envenenamiento, desactivación por formación de coque y sinterización.
Carberry (85)	Envenenamiento, ensuciamiento y sinterización o transformación de fase.
Fogler (86)	Envenenamiento, envejecimiento y contaminación o coquificación.
Luis Carballo (2) (48)	Causas físicas, impurezas en la alimentación del reactor y productos de reacción que se depositan sobre la superficie del catalizador
	Mecanismos de desactivación: envenenamiento, ensuciamiento, degradación térmica y pérdida de material catalítico por la formación de escape de vapores.

Fuente: Elaboración Propia

2.4.5.1 Reacciones de Disminución de Actividad

1. **Desactivación en paralelo:** un producto de reacción se deposita sobre la superficie y la desactiva.
2. **Desactivación en serie:** un producto de reacción se descompone o reacciona posteriormente formando una sustancia que se deposita y desactiva la superficie.
3. **Desactivación lateral:** una impureza de la alimentación se deposita o reacciona en la superficie formando una sustancia que la ataca y desactiva.
4. **Desactivación independiente:** correspondiente a modificación estructural o sinterización de la superficie del catalizador, por su exposición a condiciones extremas. Es denominada así porque no depende de las sustancias de la corriente gaseosa, sino del tiempo de exposición del catalizador a un entorno de elevada temperatura (87).

2.4.5.2 Causas de la Desactivación de un Catalizador

- a. **Envenenamiento:** Ocasionado porque se ocupan sitios activos disponibles para la catálisis por reactivos, productos o impurezas en la alimentación del reactor por quimisorción fuerte, reversible o irreversiblemente. Si el envenenamiento es por impurezas en la alimentación se deben eliminar inmediatamente, si se debe a productos se manejan conversiones bajas y altos reciclos para remover los productos en cada ciclo, en cambio, si es un reactivo no hay mayor inconveniente. Los venenos pueden clasificarse de la siguiente manera:
 - **Venenos depositados:** En la industria petrolera se deposita carbón sobre los catalizadores, cubriendo sus sitios activos y parcialmente las entradas de los poros. En parte es reversible y se puede regenerar quemando el carbón a CO y CO₂ con aire y/o vapor. Dicho proceso es una reacción heterogénea no catalítica gas-sólido.
 - **Venenos quimisorbidos:** Los catalizadores de níquel, cobre y platino son utilizados para quimisorber, entre otros materiales, compuestos de azufre. La actividad decrece hasta que es alcanzado un equilibrio entre el veneno de los reactantes y el presente en la superficie del catalizador. Si la fuerza de adsorción es alta, el envenenamiento puede ser permanente, caso contrario la actividad será restaurada cuando el veneno sea eliminado de los reactantes (52).
 - **Venenos de selectividad:** La selectividad disminuye cuando se catalizan reacciones no deseables después de los reactantes adsorbidos en la superficie. Este mecanismo de envenenamiento se produce en el cracking del petróleo, el cual presenta sustancias en pequeñas cantidades como níquel, vanadio y hierro, etc. que se pueden depositar en el catalizador y actúan como catalizadores de deshidrogenación, aumentando los rendimientos de hidrógeno y coque, pero disminuyendo los de gasolina.
 - **Venenos de estabilidad:** Se debe al efecto del agua, en forma de vapor de la mezcla de dióxido de azufre y aire, sobre la estructura del soporte de un catalizador de platino-alúmina. Asimismo, conforme la temperatura aumenta se pueden presentar sinterizaciones y fusiones localizadas, cambiando la estructura del catalizador y perjudicando su estabilidad.
 - **Venenos de difusión:** Como se mencionó anteriormente en el cracking los depósitos de carbón pueden bloquear las entradas de los poros evitando que los reactantes se difundan internamente. Este envenenamiento es producido comúnmente por los sólidos arrastrados por los reactantes o formados por reacción de los fluidos con el catalizador.

Tabla 2-8: Venenos en reacciones típicas

Catalizador	Reacción	Venenos
Sílica/alúmina	Craqueo	Bases orgánicas: Hidrocarburos pesados: Metales pesados
Níquel, platino, cobre	Hidrogenación – Deshidrogenación	Compuestos de S, Se, Te, P, As, Zn, Hg; haluros: NH_3 , C_2H_2
Níquel	Reformado con vapor de metano, nafta	H_2S
Níquel, cobalto, hierro	Hidrogenación de CO, gases de carbón	H_2S , CO_2 , As, HCl
Cobalto	Hidrocraqueo	NH_3 , S, Se, Te, P
Plata	Etileno para formación de óxido de etileno	Etano
Óxido de Vanadio	Oxidación	As
Hierro	Síntesis de amoníaco, hidrogenación, oxidación	O_2 , H_2O , CO, S; C_2H_2 , Bi, Se, Te, P, VSO_4
Platino, paladio	Oxidación de CO e hidrocarburos en la combustión de autos	Pb, P, Zn
Sulfuros de cobalto y molibdeno	Hidrotratamiento de residuos del petróleo	Asfaltenos, compuestos de nitrógeno, Ni, V

Fuente: Luis M. Caballero Suárez, *Introducción a la catálisis heterogénea*

- b. **Sinterización:** Al operar el reactor a altas temperaturas las partículas de la fase activa se pueden aglomerar reduciendo el área activa. La sinterización se suele acelerar ante la presencia de vapor de agua y se da mediante tres tipos de crecimiento de cristalitos (Calvin H.) (88): migración del cristalito, migración atómica y transporte de vapor a muy alta temperatura, algunos ilustrados en la ilustración 2-23:

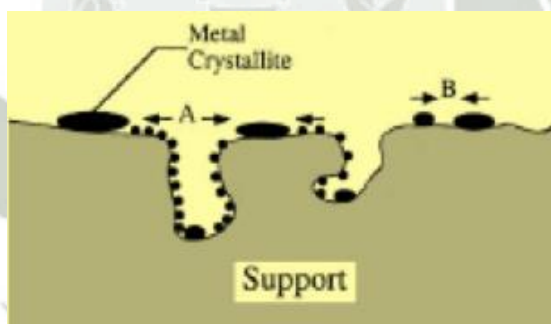


Ilustración 2-23: Dos modelos conceptuales para el crecimiento de los cristalitos, debido a la sinterización por (A) la migración atómica o (B) la migración de los cristalitos

Fuente: Calvin H. Bartholomew. *Mechanisms of catalyst deactivation*

- c. **Ensuciamiento:** La formación de depósitos de carbono u otro material puede bloquear el acceso a los sitios activos por la formación de una monocapa, si se quimisorbe fuertemente, o multicapa, si absorbe físicamente. Luego desactivar totalmente una partícula activa encapsulándola, limitar la difusión si se bloquea el micro o mesoporo y en un extremo fracturar el soporte por alta acumulación de carbono.

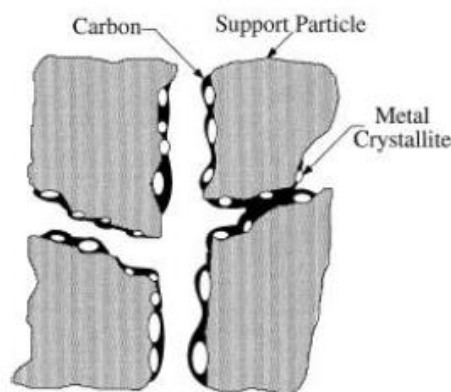


Ilustración 2-24: Modelo conceptual de ensuciamiento, observándose la encapsulación de los cristalitas por deposición de carbono en un catalizador soportado

Fuente: Calvin H. Bartholomew. *Mechanisms of catalyst deactivation*

- d. **Sublimación:** A lo largo del catalizador existen puntos calientes que provocan que los agentes catalíticos dispersos en el soporte sublimen. Posibles pérdidas de material catalítico son presentadas en la tabla 2-9, de acuerdo al proceso, por volatilidad del agente activo.

Tabla 2-9: Ejemplos de reacción de vapor con sólido que generan componentes volátiles

Proceso catalítico	Catalizador sólido	Vapor formado
Convertidor automotor	Pd-Ru/Al ₂ O ₃	RuO ₄
Metanación de CO	Ni/Al ₂ O ₃	Ni(CO) ₄
Quimisorción de CO	Ni	Ni(CO) ₄
Síntesis Fischer-Tropsch	Ru/Na, Ru/Al ₂ O ₃ , Ru/TiO ₂	Ru(CO) ₅ , Ru ₃ (CO) ₁₂
Oxidación de amonio	Pt-Rh gasa	PtO ₂
Síntesis de HCN	Pt-Rh gasa	PtO ₂

Fuente: Calvin H. Bartholomew. *Mechanisms of catalyst deactivation*

- e. **Retardación:** Los reactivos o productos cubren los sitios activos del catalizador (inhibición).
- f. **Envejecimiento:** El uso prolongado del catalizador produce cambios graduales en la estructura cristalina y pérdidas de material catalítico.

2.5 TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN DE CATALIZADORES

La caracterización de sólidos mediante métodos aplicados a catalizadores prácticos permite conocer su constitución interna y superficialmente y las transformaciones que sufre (reacciones químicas, intercambio de átomos entre la superficie y el seno, sinterización, etc.). Estas técnicas constituyen una parte integral en cualquier tipo de investigación en el área de catálisis con miras a la trascendencia científica. Además es muy importante en actividades industriales, como desarrollo de catalizadores más resistentes a la desactivación, activación, reactivación, regeneración y manufactura de catalizadores (estudio de los precursores catalíticos sucesivos necesario para el control de etapas de preparación (89).

La caracterización práctica de los catalizadores provee información de tres tipos básicos:

- a. **Composición y estructura química:** Se estudia la composición elemental y superficial, composición, estructura y proporciones de las fases individuales presentes, naturaleza y proporciones de los grupos funcionales que pueden estar presentes en la superficie.

- b. Textura y propiedades mecánicas:** Sobre la textura se estudia la morfología y estructura geométrica del catalizador, abarcando desde macro hasta microescala y reconociendo forma y tamaño del catalizador (por partículas individuales, pellets, etc.), estructura de poro, área superficial total y disposición de las fases individuales entre sí. Acerca de las propiedades mecánicas las de importancia a nivel industrial son: dureza, resistencia a la abrasión y al resistencia choque térmico.
- c. Actividad catalítica:** Es una medida cuantitativa de la efectividad de un catalizador para acelerar una reacción química bajo condiciones específicas. Se utiliza unidades de velocidad de reacción, o alguna magnitud relacionada, por unidad de cantidad de catalizador, además de incluir selectividad a productos.
- d. Análisis post-mortem de catalizadores:** Industrialmente este es otro análisis importante. Se utilizan las técnicas de caracterización del catalizador sólido para examinar que le sucede a su superficie y/o en esta, para hacer seguimiento a los cambios del catalizador desde su estado fresco a su estado activo o de equilibrio a condiciones de proceso, y finalmente desactivado. Tales transformaciones a nivel atómico / molecular son importantes para:
- Búsqueda de soluciones a problemas durante la operación.
 - Mejor utilización de catalizadores actuales.
 - Diseño de mejores catalizadores para satisfacer una mayor demanda o legislaciones ambientales más exigentes.

De entre la variedad de técnicas utilizadas en la caracterización de sólidos y superficies, se describe brevemente a continuación las más comúnmente usadas para caracterizar catalizadores prácticos. No obstante, para que dicha caracterización sea adecuada, es necesario hacer énfasis en el uso en conjunto de varias técnicas complementarias para tener una apreciación más completa de las características.

2.5.1 Medición del Área Superficial

Esta técnica de caracterización incluye la medición al área superficial total expuesta por la muestra y al área superficial expuesta por cada fase química presente.

2.5.1.1 Área superficial total

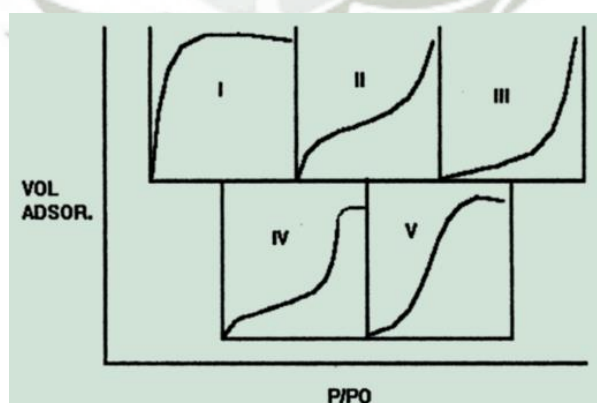


Ilustración 2-25: Isotermas típicas de adsorción BET

Fuente: Luis M. Caballero Suárez, *Introducción a la catálisis heterogénea*

Utiliza medidas de adsorción física por el llamado método BET (Brunauer, Emmet y Teller), basado en la medición de volúmenes sucesivos de gas, como nitrógeno o gases nobles, adsorbidos sobre la superficie interna de los poros del sólido mientras es medida la presión de las moléculas que

se adsorben, hasta saturar la superficie. Según el tipo de superficie y porosidad del catalizador, se forman diferentes isothermas de adsorción, como las representadas en la ilustración 2-25. Los sólidos microporosos (<2 nm) se caracterizan por isothermas de tipo I que limitan el número de capas adsorbidas, a los sólidos macroporosos (>50 nm) corresponden los tipos II y III aplicados a fisisorción multicapa y los tipos IV y V presentan condensación capilar en sólidos mesoporosos (2 a 50 nm) (89).

Entre otros métodos de cálculo de área se encuentra el método *t*, basado en el concepto de espesor estadístico “*t*”, el cual se refiere al diámetro variable de moléculas adsorbidas de cada capa dependiendo de la presión relativa, estando el espesor *t* función de (*P*/*P*₀). Según la microporosidad del sólido se obtienen diversas curvas, con pendientes proporcionales al área de mesoporos (pendiente a *P*/*P*₀ alto) y al área superficial (pendiente a *P*/*P*₀ bajo). El área de microporos es proporcional a la diferencia de pendientes. Y el método BET de punto sencillo, el cual simplifica al BET convencional y es utilizado si la relación pendiente-intercepto es muy grande. Puede resultar útil en ocasiones realizar el cálculo de área por los tres métodos, ya que sus diferencias proporcionan información adicional del sólido.



Ilustración 2-26: Método *t*

Fuente: Luis M. Caballero Suárez, *Introducción a la catálisis heterogénea*

2.5.1.2 Medición del área metálica

Obtenida por medidas de quimisorción, debido a que gases como H₂, CO, O₂ y NO se adsorben únicamente sobre los metales, que usualmente conforman el área expuesta por las fases químicas presentes. Su utilización está sujeta a estequiometría bien definida en lo posible, para poder estimar el número de átomos metálicos superficiales y posteriormente el área metálica superficial. El método de cálculo varía si el catalizador es mono o bimetálico, si los metales son nobles o no y al gas adsorbido (89).

2.5.2 Distribución de Tamaño de Poro

Permite predecir la difusividad efectiva en un catalizador o facilidad de acceso, por difusión, de moléculas de reactante al interior del catalizador. Los valores reportados se interpretan en función al modelo supuesto, que podría no ser cercano a la realidad. Se considera, en general, como un arreglo de poros cilíndricos orientados aleatoriamente, de diferente radio y clasificados según ese criterio.

Los métodos principales de medición del tamaño de poros (con tamaño promedio o distribución si no son similares) son: fisisorción de nitrógeno (por curvas de adsorción y desorción del nitrógeno en el sólido) y porosimetría de mercurio. Para calcular la distribución de tamaño de poro se utiliza el método BJH, mediante los resultados de las curvas de adsorción – desorción y desarrollado bajo supuestos no relevantes para este proyecto (89).

2.5.3 Dispersión Metálica

La distribución de partículas metálicas sobre el sólido se estima por métodos de quimisorción de gases, los cuales aproximan el número de átomos metálicos superficiales en función al número total de átomos metálicos presentes. Una dispersión alta significa mayor cantidad de sitios activos y, por lo tanto, mayor conversión por unidad másica del catalizador.

Muchas investigaciones actuales apuntan a mejorar los métodos existentes de preparación de catalizadores, debido a que estos inciden en gran medida a la dispersión metálica, por ello se busca agentes promotores de dispersión, siempre que sea favorable (89).

2.5.4 Métodos Térmicos de Análisis

Se pueden utilizar para dos objetivos:

- Cualitativamente: Permite identificar un sistema dado mediante el perfil reacción - temperatura, y frecuentemente, compara perfiles de sistemas conocidos y desconocidos.
- Cuantitativamente: Determina valores de parámetros de reacción, como calor de reacción o energía de activación. Aunque no sea posible realizar esta interpretación, estos métodos pueden brindar mucha información sobre la naturaleza de los procesos químicos que ocurren en un catalizador, siendo de gran valor para su caracterización.

Entre los principales métodos térmicos de análisis se destacan: Desorción a temperatura programada (TPD), oxidación/reducción a temperatura programada (TPO y TPR), análisis térmico diferencial (DTA) y calorimetría de barrido diferencial (DSC) (89)

Reducción a Temperatura Programada (TPR): Esta técnica permite determinar el número de especies reducibles presentes en un sólido y revela la temperatura a la cual ocurre la reducción. Durante la preparación de los catalizadores, generalmente se obtienen las fases oxidadas de las especies activas. Para las reacciones catalíticas llevadas a cabo en este trabajo, es necesario que la fase activa esté en forma reducida, por lo que resulta de vital importancia estudiar las condiciones de reducción necesarias para obtener dicha fase.

2.5.5 Difracción de Rayos X (XRD)

Estas medidas se realizan por inducción de un haz de rayos X sobre una muestra sólida preparada y se miden los ángulos a los que se difracta una determinada longitud de onda de rayo X. La información obtenida de los patrones de rayos X es básicamente de tres tipos, con respecto a las líneas de difracción:

- Posición angular, según geometría y contenido de las celdas unitarias.
- Intensidad, según tipo de átomo, arreglo y orientación de la partícula.
- Forma, dependiendo del equipo.

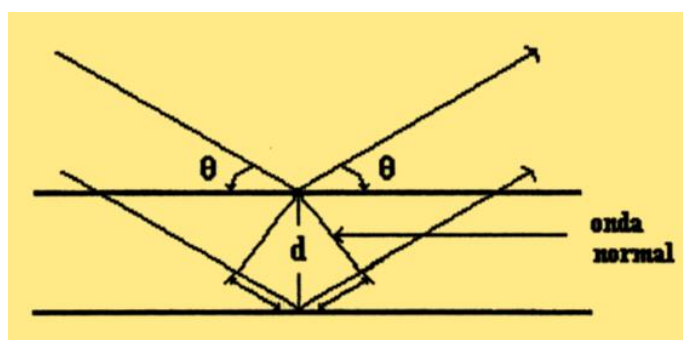


Ilustración 2-27: Haz de rayos x difractado

Fuente: Luis M. Caballero Suárez, *Introducción a la catálisis heterogénea*

Mediante tablas de patrones de referencia es posible identificar compuestos en muestras desconocidas, estructuras cristalinas específicas o planos cristalinos en un catalizador complejo y, a través de procedimientos de calibración, se puede determinar la cantidad aproximada de una fase particular en la muestra. El ancho de un pico de difracción a la mitad de la altura determina el tamaño promedio de un cristal y el ancho de la línea es inversamente proporcional al tamaño del cristal y puede usarse para determinar el tamaño microcristalino, la naturaleza del material, su concentración y las características del aparato (89).

2.5.6 Fluorescencia de Rayos X (XRF)

Es el proceso de detección y análisis de fotones de rayos X emitidos por los átomos de un material luego de haber sido excitado y de absorber dichos rayos. Los rayos X poseen líneas características denotadas con las letras K, L, M o N según la capa desde la que se originaron y con las letras α , β o γ según la capa de mayor energía en la emisión involucrada. Los análisis de XRF normalmente detectan las capas internas K y L. La ilustración 2-28 muestra el espectro de una muestra donde se aprecian múltiples picos de diferencias intensidades (90).

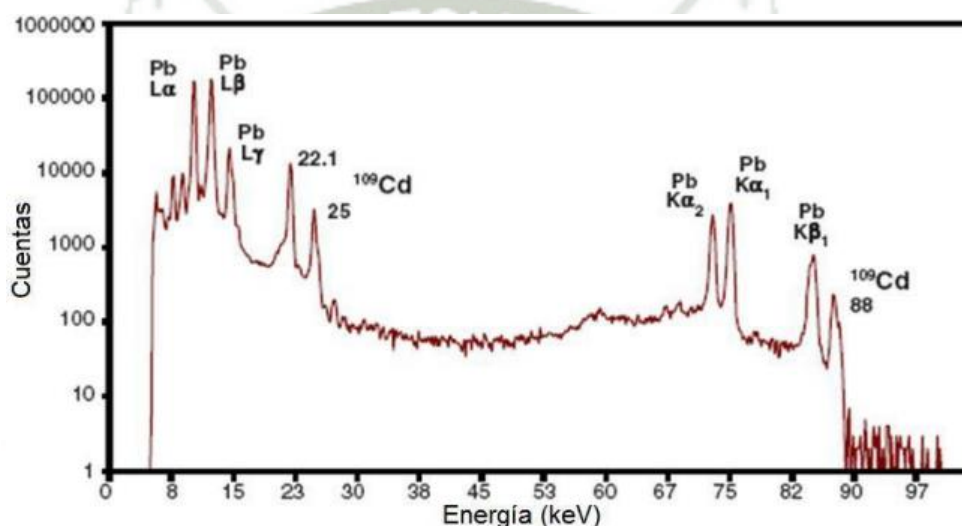


Ilustración 2-28: Espectro de fluorescencia de rayos-X

Fuente: José Amado Abraham, *Estudio de los Mecanismos de Cristalización y Maduración de Fosfatos de Calcio en Medio Biológico usando Radiación de Sincrotrón*

Este método es comúnmente utilizado para determinar la composición elemental de los materiales y elegido en aplicaciones de producción industrial en control de materiales, debido a que es rápido y no destructivo para la muestra. Si es necesario también puede realizarse con otras fuentes de excitación como partículas α , protones o haces de alta energía.

2.5.7 Métodos Físicos Instrumentales (Microscopía Electrónica)

Resulta difícil caracterizar los catalizadores por los métodos anteriores si no se dispone de cierta información previa, debido a que en su mayoría estos se componen de más de un elemento, especialmente los de importancia técnica o industrial. Mediante los métodos instrumentales es posible conocer las fases individuales presentes, su localización entre sí, su composición y estructura superficial en los catalizadores complejos.

La microscopía electrónica se basa en la emisión e incidencia de un haz de electrones sobre una superficie tratada previamente para hacerla conductora, mediante una interacción de electrones el sólido genera diversas señales recibidas en una pantalla. Existen tres tipos de microscopía:

2.5.7.1 Microscopía Electrónica de Barrido (SEM)

Utiliza un haz de electrones que se mueve sobre una pequeña área de la muestra mediante un conjunto de bobinas deflectoras, para formar una imagen ampliada de su superficie. Es posible obtener un efecto tridimensional variando la orientación de la muestra respecto de la señal del detector que produce un efecto de luz-oscuridad. Se utiliza principalmente para examinar la topología de la superficie del catalizador y la morfología de las partículas, las ventajas que posee son alta resolución (hasta 1 nm), gran profundidad de campo, que permite un enfoque de gran parte de la muestra, y preparación sencilla de esta.

2.5.7.2 Microscopía Electrónica de Transmisión (TEM)

Una pistola eléctrica (cátodo) emite electrones acelerados por dos electrodos (ánodo), que luego pasan a través de un sistema condensador, la muestra y un sistema de lentes magnéticos. Se utiliza para determinar el tamaño de los cristallitos metálicos soportados y sus cambios de tamaño, forma y posición usando el catalizador, con tamaños en el intervalo de 1 nm a 30 pm.

La combinación de los dos tipos descritos es llamada STEM. Estas técnicas espectroscópicas miden la respuesta de los sólidos cuando se someten a radiación, por ondas electromagnéticas o partículas, las cuales se pueden dispersar o absorber. Estas técnicas se pueden clasificar según la naturaleza de la radiación incidente y respuesta estudiada (89).

2.5.8 Actividad Catalítica

Como se definió anteriormente, los llamados “centros activos” son puntos o sitios en la superficie con la capacidad de acelerar la reacción y se les atribuye usualmente la eficacia del proceso catalítico, sin embargo, definir su naturaleza y funcionamiento de forma clara es difícil. A pesar que por años se ha realizado una intensa labor científica para explicar el origen y formular una teoría sobre los principios y postulados que rigen la acción catalítica, el avance ha sido lento y sin acercamiento a la formulación de una teoría unificadora.

Algunos de los progresos logrados son la solución e interpretación de muchos mecanismos y comportamientos a través de la aplicación de la física de los sólidos a los fenómenos catalíticos heterogéneos, definiendo los “factores geométricos y electrónicos” como causas inmediatas y fundamentales de la actividad catalítica (91).

2.6 SISTEMA REACTOR DE GASES

De entre los diversos tipos de reactor, el concerniente a este proyecto es el reactor químico, en este dispositivo acontece un cambio de composición debido a una reacción química, en otras palabras es cualquier recipiente en cuyo interior ocurre una reacción química. Su diseño debe maximizar la conversión y selectividad de la reacción al menor costo posible, con una metodología independiente del tamaño y de la reacción a desarrollarse y basado en conocimientos termodinámicos, de cinética química, mecánica de fluidos, transferencia y balance de masa y energía. Los parámetros de diseño, a través del tamaño, tipo de reactor y método de operación, predicen con cierta precisión la conducta del reactor a determinadas condiciones (92).

2.6.1 Funciones de un Reactor

Para que un reactor pueda albergar las reacciones químicas apropiadamente debe cumplir las siguientes funciones:

1. **Proporcionar el tiempo de contacto necesario entre reactivos y catalizadores:** el tamaño del reactor se determina por el tiempo que un elemento reaccionante permanece en él (tiempo de residencia), que está determinado por la dinámica de fluidos del sistema y la posibilidad de mezcla o difusión. Conocer los tiempos de residencia y sus distribuciones también previenen diferencias de productos. Si el tiempo de residencia es el mismo para todos los elementos se trata de un reactor ideal (sistemas discontinuos), caso contrario, es un reactor real (sistemas continuos: tubulares y tanques agitados), en los cuales se realizan aproximaciones teóricas para considerarlos ideales (reactores de flujo de pistón, y de mezcla completa) (93).
2. **Facilitar la mezcla de las fases presentes en la reacción:** Puede ser de modo natural, por la dinámica de fluidos en el reactor, o forzada, mediante agitación o mezcladores estáticos. Para reacciones homogéneas se utilizan reactores tipo tanque (líquido) o tubulares (fluido), mientras que para reacciones heterogéneas se usan reactores de contacto en torres o agitados. Los catalizadores sólidos son dispuestos en forma de lechos fijos (con reposición discontinua) o móviles y fluidizados (con regeneración y posible transporte neumático) (93).
3. **Suministrar o eliminar calor del sistema:** Para diseñar un reactor adecuadamente es necesario conocer la magnitud de energía absorbida o desprendida durante la reacción, por medio de conocimientos de termodinámica y para diseñar sus dispositivos, transmisión de calor. Existen reactores isotérmicos, adiabáticos, no isotérmicos y programados (control del intercambio térmico definiendo pautas de temperaturas) (93).

2.6.2 Clasificación de Reactores Químicos

La clasificación de reactores se realiza por los siguientes criterios:

- Dinámica del flujo: continuo, semicontinuo, discontinuo.
- Geometría: tanques agitados (operaciones discontinuas “batch” o continuas con mezcla), reactores tubulares (operaciones continuas)
- Número de fases en contacto: homogénea, heterogénea (bifásica, trifásica o multifásica)
- Régimen térmico: estacionario, no estacionario.
- Tipo de reacción química: catalítica, bioquímica, etc.

Entre las características principales de los reactores intermitentes (“batch” o por lotes) se destaca la variación de concentraciones dentro del reactor en el tiempo y ejecución de los siguientes pasos que conforman un ciclo de operación:

1. Es agregada la carga de reactivos.
2. El reactor se lleva a condiciones de operación.
3. La reacción se ejecuta en el reactor a condiciones estables por un periodo de tiempo determinado (máximo días).
4. El reactor es llevado a condiciones para descarga del producto.
5. El reactor se limpia o lava adecuadamente.

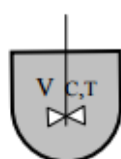
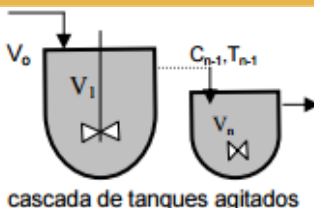
Por otro lado, los reactores continuos poseen un flujo estable de alimentación de reactivos y salida de productos, no varía el grado de reacción en un punto fijo en el tiempo y a medida que este varía se obtienen distintas composiciones. Por lo tanto, permite un mejor control de calidad de los productos, lo que requiere costos de instalación y construcción altos, al contrario de sus costos de operación que son bajos, siendo ideal para producciones grandes como refinación de petróleo (94).

2.6.3 Tamaño, Disposición y Condiciones de Operación

Los reactores se dimensionan de acuerdo al flujo de producción que se desea y el tiempo de residencia que se necesita para lograr su conversión, el cual coincide con la variable de diseño más utilizada: el tiempo espacial (cociente entre volumen de reactor y flujo volumétrico de alimentación), si la densidad de la mezcla es constante. Es posible disponer al reactor en sistemas múltiples en serie (cascada) o en paralelo (batería) (93).

El reactor posee condiciones de operación con variables de composición, régimen de temperatura y presión (pérdidas de carga, gases no ideales), dispersión o agitación (tipo de mezcla, potencia disipada, fricción), junto con otros aspectos de diseño como bombeo, intercambio de calor, seguridad, etc. Las características generales de reactores continuos y discontinuos se resumen en la tabla 2-10:

Tabla 2-10: Diferencias entre Reactores Discontinuos y Continuos

Reactores Discontinuos	Reactores Continuos	
 reactor "batch"	 cascada de tanques agitados	 reactor "tubular"
Poseen sistemas cerrados (con acumulación) Tanques generalmente con agitación isotérmicos y a volumen constante Su estado final es de máxima conversión por equilibrio (calculable por termodinámica).	Poseen sistemas abiertos, los principales son: - Reactores tipo tanque agitado. - Reactores tubulares (ideales): presentan diferencias de velocidad o temperatura radiales, en régimen transitorio (alimentación o intercambio de calor) Su estado final es de máxima conversión estacionaria (calculable por termodinámica y estado de flujo)	
Aplicado a producción limitada o de laboratorio (obtención de datos cinéticos), son versátiles, de bajo costo, pequeños, su instrumental externo es escaso, para procesos en primera etapa de desarrollo	Aplicado a gran escala, son mucho más específicos, requieren mayor costo de capital, automatización de funcionamiento y control: poseen mejor rendimiento, constancia del proceso, calidad del producto, menor costo operativo y de mano de obra.	
Los reactores de tipo no estacionario están incluidos en los reactores semicontinuos se debido a que el volumen o la composición varían (operaciones continuas de tanques no estacionarios)		

Fuente: Fernando Gutiérrez Martín, Ingeniería de la reacción química

2.6.4 Fundamentos del Diseño y Selección de los Reactores Químicos

El objetivo de la ingeniería de la reacción química, o también llamada ciencia de los reactores, es el diseño y control de los mismos, lo cual implica su análisis, tanto en diseño como operación. El reactor se puede considerar como una unidad donde ocurren las reacciones con objetivos principalmente de producción industrial y aunque no sea predominante en la inversión económica (<10%), es el núcleo del proceso químico, debido a que las operaciones están condicionadas a su comportamiento (95).

Para implementar un reactor en un proceso hay que seguir las etapas de diseño, construcción y operación; mientras que para diseñarlo se necesita seleccionar su tipo, dimensionarlo y realizar el diseño o ingeniería de detalle. Por medio de una selección adecuada se maximiza el rendimiento material y energético de la planta, para lo cual es necesario considerar:

- a. **Características de la reacción:** Tales como número de fases presentes, mecanismo de reacción (una o varias etapas), existencia de equilibrios, efectos térmicos y sensibilidad a condiciones físicas (temperatura, presión, agitación, etc.). Las cuales modifican radicalmente a las reacciones químicas y dificultan mucho el diseño del reactor, en especial si se desea preservar la seguridad y medio ambiente y optimizar rendimiento y costos. Las principales características seguidas de las dificultades que generan se listan en la tabla 2-11.

Tabla 2-11: Características principales de las reacciones químicas y dificultades que imponen a los reactores (G=Gas, L=Líquido, S=Sólido)

Criterios	Tipos de Reacción	Dificultades	Ejemplos Industriales
Número de fases presentes	Homogéneo (1 fase)		Vapofraccionamiento de una mezcla petrolífera (G)
	Heterogéneo (2 o más fases)	Poner las fases en contacto y asegurar las transferencias entre fases	Síntesis de amoníaco (G/S catalítica) Nitración de aromáticos
Estequiometria (nº de ecuaciones químicas para describir la transformación)	Reacción simple	Obtener una tasa de conversión elevada	Síntesis de trióxido de azufre
	Reacciones múltiples (existencia de reacciones secundarias)	Obtener un rendimiento elevado del producto deseado y desfavorecer las reacciones secundarias	Cloración de benceno
Equilibrio (limitación eventual por un equilibrio termodinámico)	Irreversible (sin limitación)	Regular las condiciones físicas y operatorias	Polimerización de estireno
	Reversible (en las condiciones en las que se opera)		Síntesis del metanol, de la urea, etc.
Termicidad	Atérmica		Esterificación del etanol
	Exotérmica (desprende calor)	Evacuar el calor de reacción	Síntesis del anhídrido ftálico por oxidación del ortoxileno
	Endotérmica (absorbe calor)	Aportar el calor de reacción	Fabricación del estireno por deshidrogenación del etilbenceno
Sensibilidad a los factores físicos	Factores químicos determinantes	Obtener una velocidad de reacción elevada	Alquilación de benceno
	Factores físicos determinantes	Controlar las transferencias de materia y calor	Síntesis del óxido de etileno

Fuente: F. Cunill, M. Iborra, J. Tejero, J. F. Izquierdo, C. Fité, Reactores Químicos

- b. **Aspectos técnicos:** Como agresividad del medio y naturaleza de los materiales.
- c. **Económicos:** Considera materiales disponibles en el mercado, producción, costo de energía, etc. Basado empíricamente en utilizar unidades continuas para grandes producciones y discontinuas para pequeñas producciones.

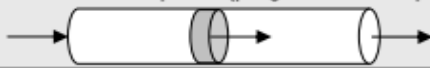
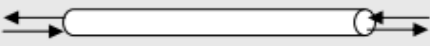
Es necesario considerar los siguientes aspectos si se desea obtener un rendimiento óptimo deseado:

- Determinar el modo adecuado para poner en contacto las diversas fases y asegurar la transferencia entre dichas fases. Se debe favorecer o desfavorecer la transferencia de materia y calor según convenga.
- Obtener del tipo de reactor la máxima conversión en caso de reacción única y máxima selectividad en reacciones múltiples. Está documentado que una configuración adecuada del reactor y su modo de operación puede incrementar notablemente la selectividad.
- Optimizar condiciones de operación.
- Utilizar de manera óptima la energía.

En la selección del reactor se debe escoger:

- Modo de operación o tratamiento de carga
- Régimen en función del tiempo: estacionario o no estacionario
- Modelo de flujo ideal
- Modo de contacto de las fases presentes
- Selección de materiales de construcción

Tabla 2-12: Criterios para la clasificación de reactores y aplicación industrial

Criterios	Tipos de reactor	Ejemplos industriales
Modo de tratamiento de la carga	Cerrado (sin intercambio de materia con el exterior) 	Química fina, polimerización en discontinuo
	Semicerrado (una parte de la carga es añadida o extraída en el curso de la reacción) 	Cloración orgánica de "pequeños productos"
	Abierto (la carga circula dentro del reactor) 	Intermediarios o productos básicos petroquímicos de gran tonelaje
Evolución en el tiempo	Régimen no estacionario	Operaciones discontinuas, puestas en marcha
	Régimen estacionario	Marcha continua de los reactores abiertos
Modelo de flujo ideal	Reactor prácticamente agitado (composición uniforme) 	Sulfonaciones, nitraciones, polimerizaciones
	Reactor de circulación en pistón (progresión en bloque) 	Reactores catalíticos en lecho fijo, reactores homogéneos en circulación turbulenta.
Puesta en contacto de las fases *	Co-corriente 	Hidrodesulfuración de las fracciones petrolíferas
	Contra-corriente 	Absorción y reacción química gas-líquido
	Corrientes cruzadas 	Combustión del carbón sobre soporte transportador

*Falta el estado de agregación de las fases.

Fuente: F. Cunill, M. Iborra, J. Tejero, J. F. Izquierdo, C. Fité, Reactores Químicos

Luego de seleccionar el tipo de reactor y su modo de operación se debe dimensionar por medio del parámetro básico del equipo, el cual según el tipo de reacción puede ser:

- Volumen total (reacción homogénea)
- Masa de catalizador (reacción catalítica heterogénea)
- Altura de la columna (reacciones G/L)

Para finalizar se realiza la ingeniería de detalle, la cual comprende desde aspectos como distribución de volumen (relación altura/diámetro) según pérdidas de carga permisibles, consumo de energía de agitación y cálculo del área de transmisión de calor necesaria, hasta de ingeniería civil.

Tabla 2-13: Elección del reactor según modo de operación

Operación Intermitente	Operación Continua
Volúmenes de producción bajos	Mayor volumen de producción
Costo de inversión bajo a. Construcción relativamente simple b. Sistema de control sencillo	Costo de inversión alto a. Construcción y diseño específicos b. Sistemas de control avanzado
Costos variables altos: debido a mano de obra (cargado, vaciado, limpieza, etc.)	Costo operativo bajo: supervisión instrumental, se reducen los riesgos de errores de operación
Flexibilidad en la producción (diferentes productos en el mismo equipo)	Equipos específicos por producto
Obtención de cinéticas de reacción (debido a la fácil interpretación de los datos)	Requiere que las especificaciones del producto no se alteren en gran medida a través del tiempo
Fabricación de productos de alto costo	Diseño específico del equipo

Fuente: Dr. Rogelio Cuevas García – Introducción a los reactores químicos



Capítulo 3 PLANTEAMIENTO METODOLÓGICO

3.1 UBICACIÓN DEL ÁREA DE INVESTIGACIÓN

El estudio se basa en el desarrollo de una metodología de obtención de catalizadores de cobre y níquel soportados en alúmina por medio del método de impregnación a diferentes concentraciones químicas, se caracterizó mediante las técnicas de microscopía electrónica de barrido y fluorescencia de rayos X y se midió su eficiencia mediante la actividad de los diferentes catalizadores reducidos a diversas temperaturas, para lo cual se realizó el diseño e implementación del sistema reactor y de suministro de gases. La preparación de los catalizadores e implementación del sistema reactor en conjunto se realizó en los laboratorios de materiales de la Universidad Católica de Santa María; la caracterización morfológica de los catalizadores se realizó en los laboratorios de la Universidad de Paraíba en Brasil. El tipo de investigación es experimental aplicada.

3.2 PROCEDIMIENTO DE PREPARACIÓN DE CATALIZADORES MEDIANTE EL MÉTODO DE IMPREGNACIÓN

3.2.1 Reactivos y Materiales

3.2.1.1 Reactivos

- Nitrato de níquel $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ hexahidratado $6 \text{ H}_2\text{O}$ p.a.
- Nitrato de Cobre trihidratado $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ p.a.
- Nitrato de aluminio monohidratado $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ p.a.
- Agua destilada

3.2.1.2 Materiales

- Bagueta de vidrio
- Pinza para crisol
- Luna de reloj de vidrio
- Mortero de Porcelana con mazo
- Cisoles de porcelana
- Espátula de acero inoxidable
- Desecador de vidrio
- Frasco de polipropileno de tapa ancha
- Cápsula de porcelana
- Pipetas gravimétricas de vidrio
- Probeta de vidrio
- Matraz de vidrio borosilicato de fondo redondo
- Vaso de precipitado de vidrio

- Varilla agitadora magnética

3.2.2 Instrumentos y Maquinaria

- Balanza analítica de capacidad max. 300 gr con precisión de 0.01 gr
- Horno/reactor eléctrico tubular con límite de temperatura de 1200 °C
- Agitador magnético con plancha caliente
- Horno Nabertherm con límite de temperatura de 1050 °C
- Microscopio Electrónico de Barrido LEO, modelo 1430 ZEISS
- Equipo de Ensayo de Fluorescencia de Rayos X Shimadzu 1800
- Sistema Reactor de Gases

3.2.3 Metodología

3.2.3.1 Definición de Variables

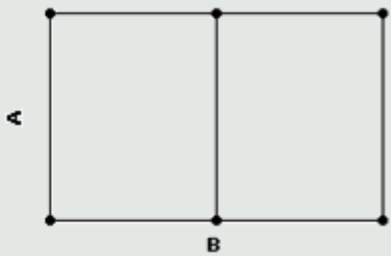
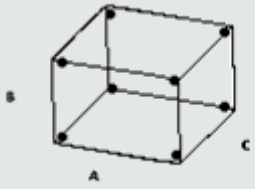
Para la investigación se planteó las siguientes variables dependientes e Independientes:

- **Variables independientes**
 - ✓ Fracción molar de Níquel en la composición química del catalizador
- **Variables dependientes**
 - ✓ Caracterización morfológica del catalizador
 - ✓ Rendimiento de los tipos de catalizadores obtenidos

3.2.3.2 Número de Ensayos

Para analizar el rendimiento de los catalizadores obtenidos se realizó una matriz de ensayos de acuerdo a las variables independientes mediante el método de diseños factoriales, el cual es un tipo de experimento que permite estudiar los efectos e interacciones entre varios factores, variando los niveles de todos al mismo tiempo en lugar de uno a la vez. En la tabla 3-1 cada punto representa una combinación única de niveles de los factores:

Tabla 3-1: Diseños Factoriales de dos y tres factores

	
Diseños de dos factores • 2 niveles del factor A • 3 niveles del factor B	Diseños de tres factores • 2 niveles de cada factor

Fuente: Soporte de Minitab, Diseños Factoriales

También se tiene en cuenta en el diseño factorial un punto central, el cual permite evaluar si existe curvatura en la superficie de respuesta y es el único lugar donde se puede modelar el efecto de dicha curvatura, mas no es posible crear una gráfica de contorno. Además se midieron las

respuestas con todas las combinaciones de niveles de los factores, por lo tanto se considera un diseño factorial completo.

Tabla 3-2: Diseño Factorial empleado

	Máximo	Mínimo	Punto Central
Carga (% molar)	50	30	40

Fuente: Elaboración Propia

En este caso se posee 2 niveles correspondientes a un factor, que es la variable independiente, y al ser un diseño factorial completo de 2 niveles el número de corridas necesarias es de $2^k + 1$, donde k es el número de factores. Como resultado, sumado al punto central, se obtienen 3 ensayos, denominados fracciones de diseño, las cuales se ordenan con base a los signos asignados, como se muestra en la tabla 3-3:

Tabla 3-3: Codificación de los Ensayos Realizados

Ensayo	Código	Carga	Carga
1	Ni30	-	30
2	Ni50	+	50
3	Ni40	0	40

Fuente: Elaboración Propia

3.2.3.3 Relación Molar de los catalizadores

Tabla 3-4: Relación Molar de los catalizadores

Designación del Catalizador	Relación Molar (Ni / Cu / Al ₂ O ₃)
Ni30	30:5:65
Ni40	40:5:55
Ni50	50:5:45

Fuente: Elaboración Propia

Tabla 3-5: Pesos de las sales precursoras para la preparación de los catalizadores a diferentes relaciones molares

Designación del Catalizador	Pesos de las sales precursoras (gr)		
	Ni (NO ₃) ₂ 6 H ₂ O	Cu (NO ₃) ₂ 3 H ₂ O	Al ₂ O ₃
Ni30	8.724	1.208	6.627
Ni40	11.63	1.208	5.608
Ni50	14.54	1.208	4.588

Fuente: Elaboración Propia

3.2.4 Procedimiento Experimental

3.2.4.1 Procedimiento de Obtención de Alúmina

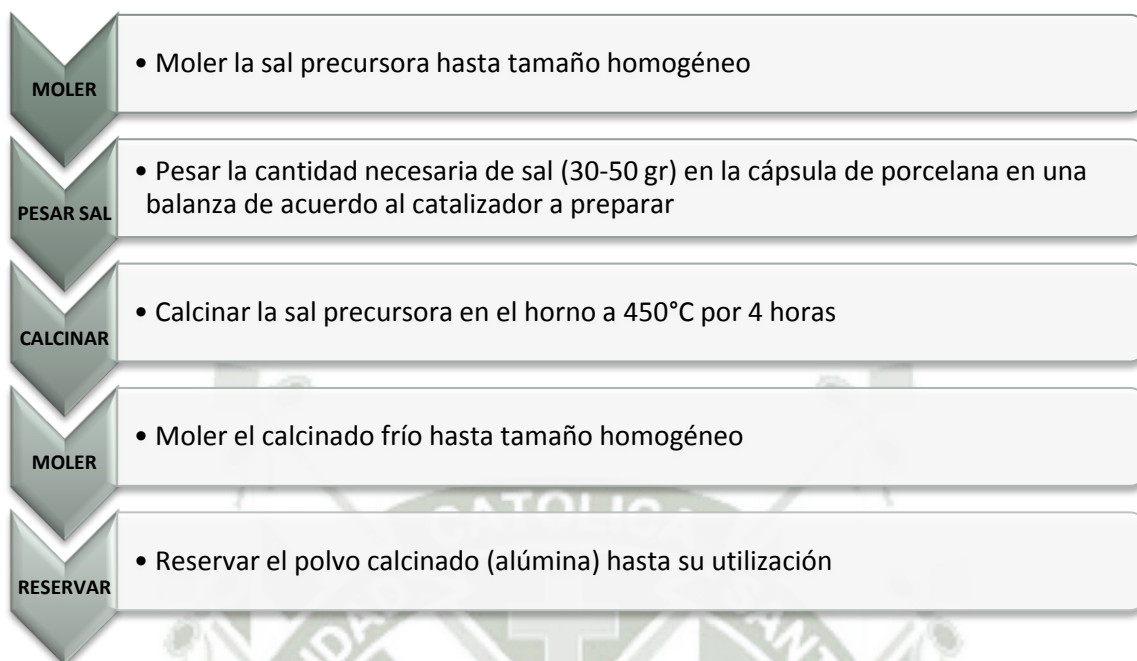


*Ilustración 3-1: Procedimiento de Obtención de Alúmina
Fuente: Elaboración Propia*

3.2.4.2 Procedimiento de Preparación de las Soluciones

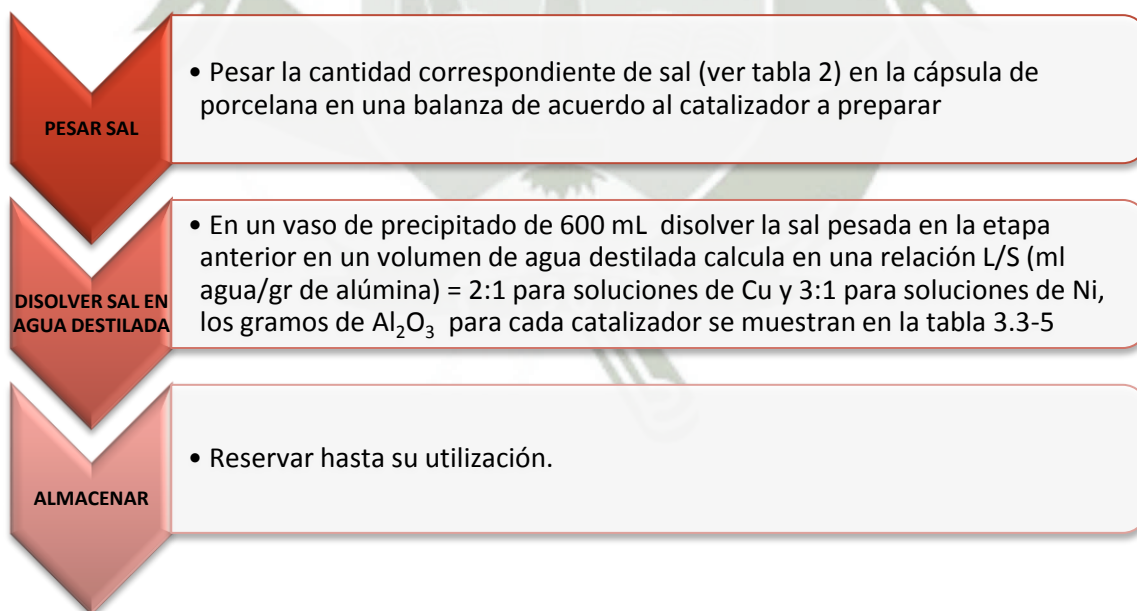


*Ilustración 3-2: Procedimiento de Preparación de Soluciones
Fuente: Elaboración Propia*

3.2.4.3 Procedimiento de Preparación del Catalizador



Ilustración 3-3: Procedimiento de Preparación del Catalizador
Fuente: Elaboración Propia

3.2.5 Caracterización de los Catalizadores Obtenidos

- **Microscopía Electrónica de Barrido:** Esta técnica se utilizó para caracterizar estructuralmente los catalizadores, por la cual se estudió la homogeneidad, el grado de dispersión del Ni y Cu en los catalizadores en el estado de óxidos, así como la morfología de sus superficies. Los análisis se llevaron a cabo en las instalaciones de la Universidad de Paraíba en Brasil, con un microscopio electrónico de barrido LEO, modelo 1430 ZEISS, operado a 15 kV., las muestras en polvo y metalizados con oro.
- **Fluorescencia de Rayos X:** Esta técnica se utilizó para determinar la composición química de los diferentes catalizadores y del soporte utilizado. Los análisis se llevaron a cabo en las instalaciones de la Universidad de Paraíba en Brasil, en el laboratorio de Solidificación Rápida (LSR) con un equipo XRF Shimadzu 1800.

3.2.6 Estimación de la Actividad Catalítica

Mediante la comparación con catalizadores en los cuales se realizaron las mismas técnicas de caracterización que las realizadas en el catalizador desarrollado, se determinó si el mismo posee una actividad catalítica importante.

3.3 IMPLEMENTACIÓN DEL SISTEMA REACTOR Y DE SUMINISTRO DE GASES

3.3.1 Diseño y Selección de Componentes del Sistema Reactor y de Suministro de Gases

Se realizó el diseño del sistema de suministro de gas hacia el horno reactor, integrado por tres líneas de flujo continuo e independiente para alimentar los gases de nitrógeno, hidrógeno y metano (ilustración 3-4); se seleccionaron válvulas y reguladores de flujo adecuados para cada gas. En el sistema es necesario controlar la presión y regular el caudal de suministro para realizar las mezclas de gases, el tiempo y el momento exacto de apertura de las válvulas de cada línea para determinar un método adecuado de dosificación.

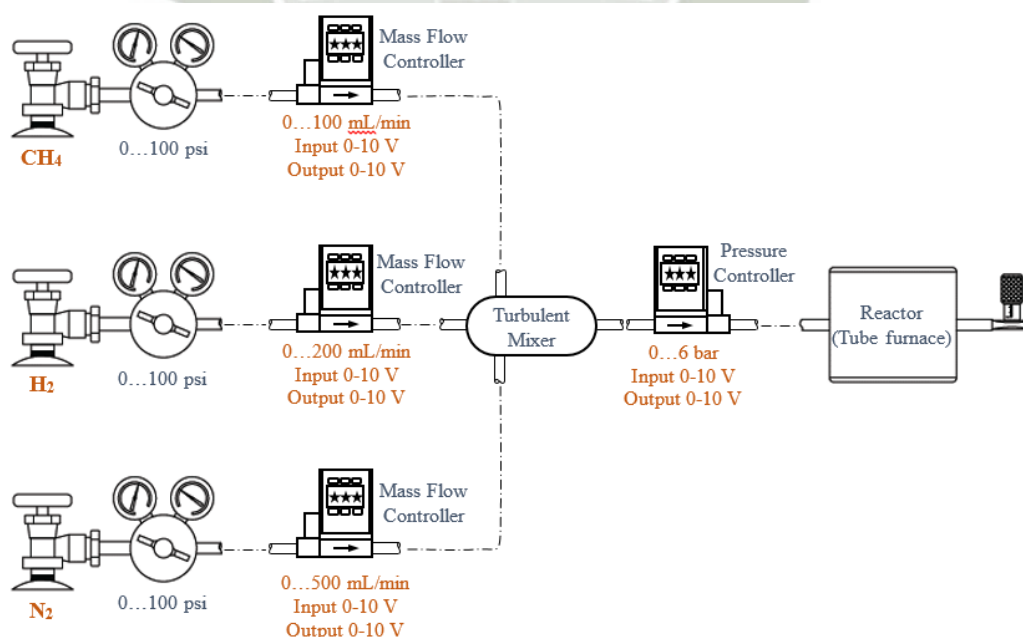


Ilustración 3-4: Instalación experimental para la síntesis de fibra de carbono

Fuente: Metodología de Investigación, Proyecto "Obtención de trazas de fibra de carbono a partir de metano"

Para las pruebas de reactividad en el catalizador es necesario sintetizar fibra de carbono, por lo cual se diseñó un proceso que contempla las siguientes etapas (ilustración 3-5):

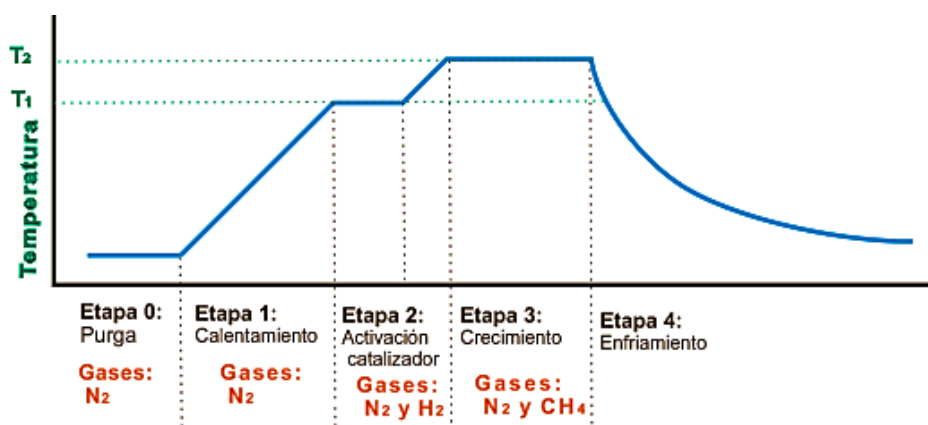


Ilustración 3-5: Etapas para la síntesis de fibra de carbono

Fuente: Metodología de Investigación, Proyecto "Obtención de trazas de fibra de carbono a partir de metano"

I. Etapa 0: Purga

Su objetivo es extraer todas las impurezas que se encuentren en el reactor. Se efectúa antes de ingresar el catalizador al reactor y se realiza introduciendo a este un flujo elevado de nitrógeno a temperatura ambiente.

II. Etapa 1: Calentamiento

El catalizador inactivo es colocado en el reactor antes del calentamiento. Luego se programa el horno a una temperatura y velocidad de calentamiento determinada; seguidamente se introduce en el sistema un flujo de nitrógeno el cual genera un ambiente inerte en el reactor.

III. Etapa 2: Activación del Catalizador

Se utiliza hidrógeno para reducir los óxidos de níquel y cobre a su forma metálica, es decir en esta etapa se eliminan los óxidos del catalizador, obteniendo partículas metálicas de escala nanométrica, las que estarán aptas para actuar como soportes de las fibras de carbono.

IV. Etapa 3: Crecimiento

Para la formación de estructuras de carbono a partir de metano en el reactor se reajustan las condiciones de temperatura y composición de los gases en el reactor, introduciéndose al reactor un flujo de metano como fuente de carbono mezclado con nitrógeno.

V. Etapa 4: Enfriamiento

Para finalizar la síntesis, el horno se enfría mediante una corriente de nitrógeno hasta temperatura ambiente.

Mediante el diagrama de flujo del Anexo 01 se puede apreciar el sistema de suministro de gases necesario para el sistema junto con la lista de componentes correspondiente, los cuales son los mínimos necesarios para garantizar una operación acorde con los requerimientos del proyecto y con una operación segura.

3.3.1.1 Diagrama de Flujo del Proceso

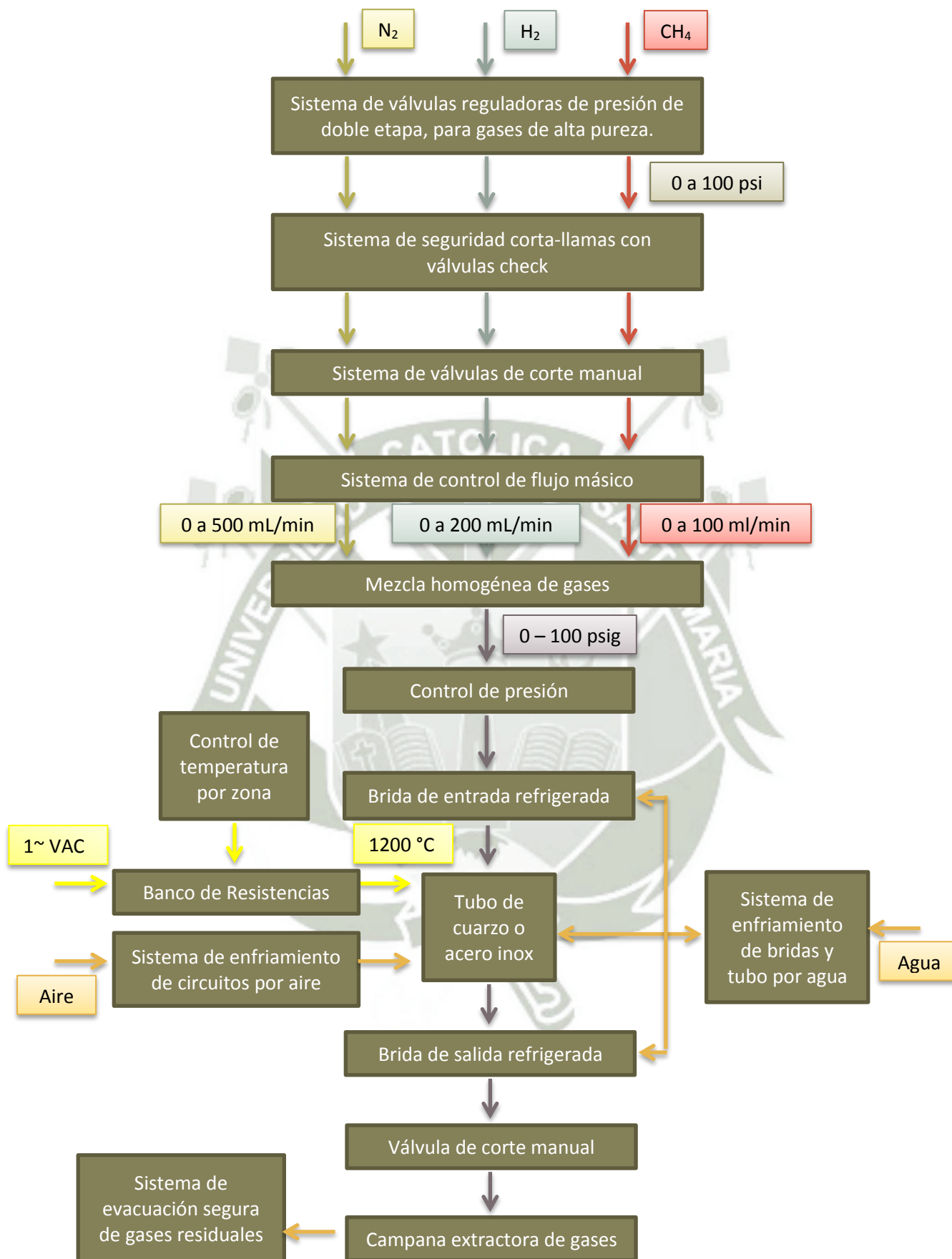


Ilustración 3-6: Diagrama de Flujo del Proceso
Fuente: Elaboración Propia

3.3.1.2 Lista de Exigencias

Para realizar el diseño se realizó el concepto del proyecto, siguiendo el procedimiento según la norma VDI 2225, comenzando por la lista de exigencias del sistema, con la cual se especifican los parámetros que se requieren en cuanto a las funciones, geometría, control, materiales, seguridad, entre otros.

Tabla 3-6: Lista de Exigencias del Diseño del Componente Físico

Proyecto: Obtención de trazas de fibra de Carbono a partir de metano soportado en catalizadores metálicos			Cliente: CONCYTEC
N°	D ó E	Exigencias	Responsable
Función			
1	E	Horno tubular horizontal articulado de 3 zonas	A. B. H.
2	E	Temperatura de trabajo hasta de 1200°C	A. B. H.
3	E	Operación con N ₂ , H ₂ y CH ₄ en mezclas variables	A. B. H.
4	E	Asegurar una mezcla homogénea de los gases	A. B. H.
5	E	Presión de trabajo variable de 0 a 6 bar	A. B. H.
Geometría			
6	E	Zonas de precalentamiento, reacción y enfriamiento de 150, 300 y 150 mm respectivamente	A. B. H.
7	E	Tubo de diámetro exterior de 60 mm y longitud 1200 mm	A. B. H.
Control			
8	E	Control independiente de temperatura de cada zona, con una precisión de ± 1 °C	A. B. H.
9	E	Controlador de flujo másico para CH ₄ de 0 a 100 mL/min - 100 psi	A. B. H.
10	E	Controlador de flujo másico para H ₂ de 0 a 200 mL/min - 100 psi	A. B. H.
11	E	Controlador de flujo másico para N ₂ de 0 a 500 mL/min - 100 psi	A. B. H.
12	E	Controlador de presión de 0 a 100 psi	A. B. H.
Materiales			
13	E	Tubo de cuarzo de 60ODx1200L mm	A. B. H.
14	E	Tubo de acero inoxidable de 60 OD x1200L mm	A. B. H.
15	E	Cilindro de 8 m ³ para Hidrógeno UHP de alta pureza 5.0, con válvula reguladora de presión para gases de alta pureza.	A. B. H.
16	E	Cilindro de 10 m ³ para Nitrógeno de alta pureza 5.0, con válvula reguladora de presión para gases de alta pureza.	A. B. H.
17	E	Cilindro de 7.3 m ³ para Metano de alta pureza 5.0, con válvula reguladora de presión para gases de alta pureza.	A. B. H.
18	E	Tubería, conexiones y válvulas de acero inoxidable	A. B. H.

Seguridad			
19	E	Operación dentro de una campana extractora de gases	A. B. H.
20	E	Sistema seguro de evacuación de hidrógeno y metano	A. B. H.
21	E	Sistema de seguridad corta-llamas con válvulas check	A. B. H.
22	D	Sistema de enfriamiento de bridas por agua	A. B. H.
24	E	Señalización de seguridad	A. B. H.
Uso			
25	E	Empleo de equipo de protección personal adecuado	A. B. H.
Acabado			
26	E	Campana extractora con pintura al horno	A. B. H.

Fuente: Elaboración Propia

3.3.1.3 Estructura de Funciones

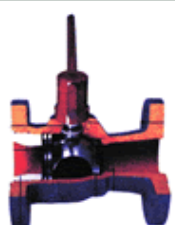
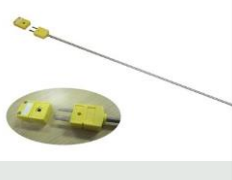
A continuación se detalla la estructura de funciones que cumple el sistema y mediante ella se establece el diagrama de flujo del proceso.

- Temperatura hasta 1200°C por calentamiento en 3 zonas.
- Mezcla homogénea de gases.
- Presión de trabajo de 0 a 6 bares.
- Control de temperatura por cada zona del horno.
- Control de flujo másico para cada línea de suministro de gas.
- Control de presión de 0 a 100 psi.
- Contener tubo de cuarzo o de acero inoxidable.
- Cilindros de H₂, N₂ y CH₄, con válvulas reguladoras de presión para gases de alta pureza.
- Sistema de válvulas de corte manual.
- Campana extractora de gases.
- Sistema de seguridad corta-llamas con válvulas check.
- Sistema de enfriamiento de bridas y tubo por agua.

3.3.1.4 Matriz Morfológica

Por último se propuso y se seleccionó las diferentes variables de solución para los componentes clave del sistema, a través de una matriz morfológica.

Tabla 3-7: Matriz Morfológica de Sub-Sistemas

SUB-SISTEMAS	FUNCIONES PARCIALES	ALTERNATIVAS		
SUMINISTRO DE GASES	Válvula reguladora de presión para gases de alta pureza	Acero Inoxidable  Model 3810A High Purity Stainless Steel, Dual Stage Regulator	Latón niquelado  Model 3120A High Purity Brass, Dual Stage Regulator	
	Sistema de válvulas de corte manual	De aguja 	De diafragma 	De bola 
		Estándar 	Baja caída de Presión 	Anti-Corrosivos 
CONTROL Y AUTOMATIZACIÓN DE PARÁMETROS	Controlador de flujo másico			
	Controlador de presión de 0 a 100 psi.	Válvula simple 	Doble válvula 	
	Controlador de temperatura	Tipo N (-270 – 1300 °C)  N	Tipo K (-200 – 1250 °C) 	Tipo B (0 - 1700 °C) 

SEGURIDAD	Dispositivos de seguridad	Válvula de seguridad o alivio 	Sistema con válvulas check 	Detector de gas H ₂ 
	Sistema de evacuación de gases	Campana Extractora de Gases 	Ventilador Centrífugo 	

Fuente: Elaboración Propia

El diseño de distribución física de los componentes se encuentra en el Anexo 02 junto con los planos del detalle de ensamble.

3.3.2 Montaje y Acondicionamiento de los Componentes Adquiridos

El sistema de suministro de gases se realiza en dos secciones: la primera sección comprende desde los cilindros de gas que conectan a sus respectivas estaciones de protocolo, las cuales constan cada una de un regulador de simple etapa para gases de alta pureza de latón niquelado, una válvula check y purga en la salida, la conexión se realiza a través de tres líneas de tubería de acero inoxidable 316 que se acoplan mediante conectores de acople rápido, para garantizar estanquidad, hasta sus respectivos puestos de consumos, que constan cada uno de un regulador de línea para gases de alta pureza de latón niquelado, una válvula de aguja y manómetros de entrada y salida.

La segunda etapa de suministro parte de los puestos de consumo hacia los controladores de flujo Alicat a través de mangueras 6/4 de poliuretano con conectores rápidos, luego se mezclan los gases en un mixer que se encuentra dentro del controlador del horno/reactor y en la salida se conecta a un regulador de presión Alicat, seguido de una válvula de paso y de un manómetro de entrada para finalizar en la brida de entrada del tubo del reactor.

3.3.3 Realización de Pruebas en Vacío para Verificar Funcionalidad

Se realizaron dos pruebas de calentamiento en el horno/reactor, en las cuales se registraron las temperaturas sensadas por el controlador del horno/reactor, por una termocupla interna que alcanza el centro del tubo y por un pirómetro en las bridas del tubo, todo con el propósito de determinar las diferencias entre la temperatura interna y externa en el tubo del reactor, para consideraciones en experimentos con el sistema, y en las bridas, cuidando de no exceder la temperatura máxima permisible para estas. Las pruebas son descritas a continuación:

- **Prueba 1:** Se utilizó un tubo reactor de acero inoxidable de 60 mm de diámetro y 1.2 m de largo, el cual posee bridas soldadas y empernadas y sellos de cobre, no hubo flujo de gas y se programaron rampas de calentamiento, las cuales inician con el sistema a temperatura

ambiente, luego se eleva la temperatura hasta 600°C en un periodo de 60 minutos y se mantiene la misma por 30 minutos más, seguidamente se vuelve a elevar la temperatura hasta 700°C en un periodo de 10 minutos y se permanece en ella 30 minutos más y finalmente se eleva hasta 900°C en un periodo de 20 minutos con un tiempo de permanencia nuevamente de 30 minutos.

- **Prueba 2:** Se realizó con un tubo reactor de cuarzo de 60 mm de diámetro y 1.2 m de largo con bridas, el cual posee bridas empernadas y sellos de silicona, de la misma forma se programaron rampas de calentamiento, iniciando el sistema a temperatura ambiente, luego se eleva la temperatura hasta 600°C en un periodo de 60 minutos y un tiempo de permanencia de 30 minutos, a continuación se eleva hasta 700°C durante 10 minutos y por un tiempo de permanencia de 30 minutos y para finalizar se eleva hasta 900°C durante 20 minutos y por un tiempo de 30 minutos. La prueba se realizó con un flujo de gas Nitrógeno UHP 5.0, el cual es introducido en el reactor a través de mangueras de poliuretano y es regulado a 500 mL/min por un regulador de flujo Alicat a su límite máximo. La inyección de Nitrógeno se realizó 15 minutos después de que la temperatura se estabiliza a 600, 700 y 900°C permaneciendo durante 15 minutos más, con el propósito de determinar si existe variaciones de temperatura debido al flujo y verificar una correcta instalación y medición de los componentes para que no existan pérdidas.



Capítulo 4 RESULTADOS Y DISCUSIÓN

4.1 OBTENCIÓN DE CATALIZADORES METÁLICOS MEDIANTE EL MÉTODO DE IMPREGNACIÓN A DIFERENTES PORCENTAJES DE NÍQUEL

- En primer lugar se realizó el calcinado de nitrato de aluminio para obtener alúmina, obteniendo en promedio 4.35 gr de producto por cada 30 gr de materia prima. Por ende, es necesaria una gran cantidad de nitrato de aluminio para producir alúmina, aproximadamente 6.9 gr de nitrato por cada gramo de alúmina obtenido.

Tabla 4-1: Procedimiento de obtención de alúmina

ETAPA	DESCRIPCIÓN	
Moler	Se molió la sal precursora hasta tamaño homogéneo.	
Pesar Sal	Se pesó la cantidad necesaria de sal (30 – 50 gr) en la cápsula de porcelana en una balanza de acuerdo al catalizador a preparar.	
Calcinar	Se calcinó la sal precursora en el horno a 450°C por 4 horas.	

Moler	Se molió el calcinado frío hasta tamaño homogéneo.		
Reservar	Se reservó el polvo calcinado (alúmina) hasta su utilización.		

Fuente: Elaboración Propia

- Se realizaron las soluciones de las sales precursoras en agua destilada y no fue necesario su almacenamiento, ya que al tener el soporte de alúmina ya preparado se realizaron los siguientes pasos en la preparación del catalizador.

Tabla 4-2: Procedimiento para solución de sales

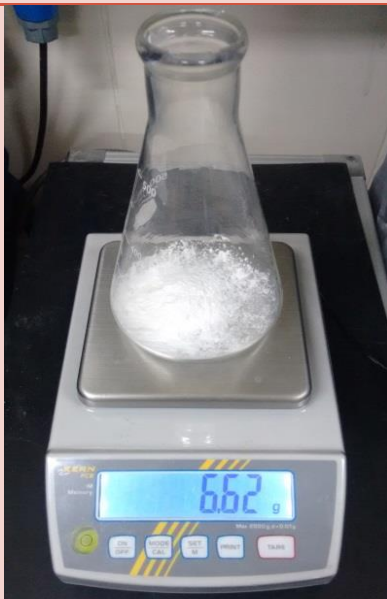
ETAPA	DESCRIPCIÓN
Pesar Sal	Se pesó la cantidad correspondiente de sal (ver tabla 2) en la cápsula de porcelana en una balanza de acuerdo al catalizador a preparar.  

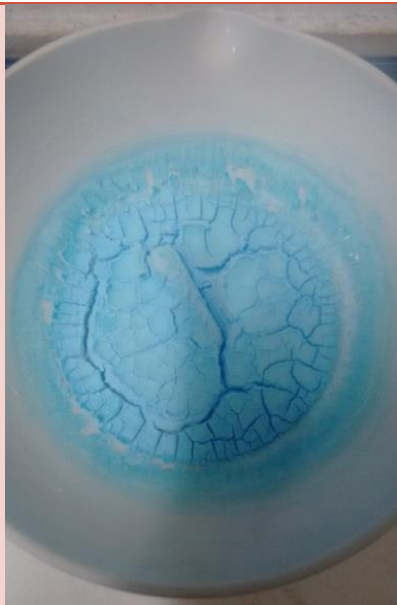
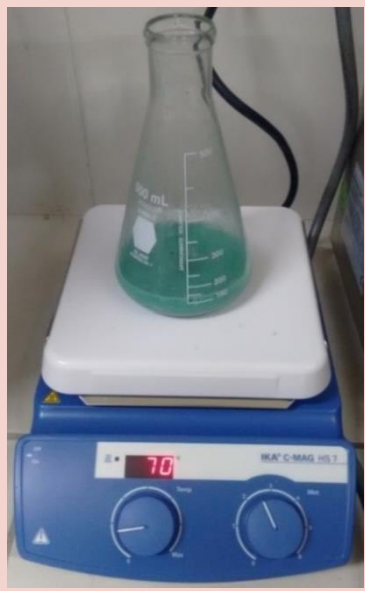
Disolver la sal en agua destilada	En un vaso de precipitado de 600 mL se disolvió la sal pesada en la etapa anterior en un volumen de agua destilada calculado.
Almacenar	Reservar hasta su utilización.

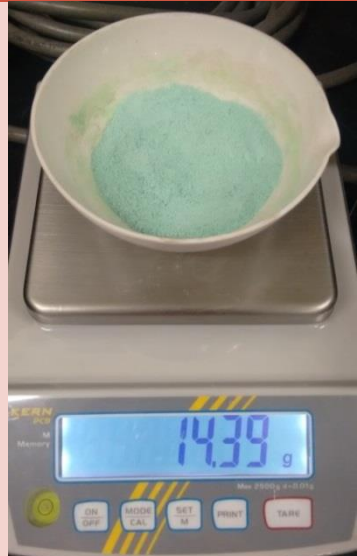
Fuente: Elaboración Propia

- Se procedió a realizar ensayos de síntesis para cada una de las diferentes composiciones presentadas en la tabla 3-4, para el cual se demoró un aproximado de 4 días de trabajo en el laboratorio y obtuvo como producto, utilizando los pesos indicados en la tabla 3-5, entre 6 y 8 gr de catalizador.

Tabla 4-3: Procedimiento de síntesis de catalizadores por método de impregnación

ETAPA	DESCRIPCIÓN	
Pesar alúmina seca	Se pesó la alúmina seca y fría.	
Traslado	Se trasvasó la alúmina a un balón de fondo redondo	
Añadir solución de $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (P.A.)	Se añadió la solución de $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (P.A.) cuya concentración dependerá de la cantidad de metal que se pretende incorporar.	
Mezclar	Se mezcló en el agitador magnético a 70°C durante tres horas, a velocidad 2.	

Verter la solución	Se vertió la mezcla a un crisol de porcelana	
Secar la mezcla	Se evaporó el agua de la mezcla a 90°C por 5 horas.	
Moler	Se molió la mezcla hasta tamaño homogéneo.	
Calcinar	Se calcinó a 350°C durante 3 horas.	
Traslado	Se trasvasó la mezcla a un matraz de fondo redondo.	
Añadir solución de $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (P.A.)	Se añadió la solución de $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (P.A.).	
Mezclar	Se mezcló en el agitador magnético a 70°C durante tres horas.	

Reservar	En el balón se reservó la solución durante 24 horas.	
Verter la mezcla	Se vertió la mezcla a un crisol de porcelana	
Secar	Se evaporó el agua de la mezcla a 90°C por 5 horas.	
Moler	Se molió la mezcla hasta tamaño homogéneo.	
Verter la mezcla	Se vertió la mezcla a un crisol de porcelana	

Calcinar	Se calcinó a 450°C durante 4 horas.	
Moler	Se molió la mezcla hasta un tamaño homogéneo.	
Almacenar	Se almacenó en un recipiente polipropileno de tapa ancha de 100 gr de capacidad.	

Fuente: Elaboración Propia

- Se observaron partículas blancas y negras en algunas etapas de la mezcla, lo cual podría deberse a una insuficiente disolución o molienda de las sales, lo cual a su vez se puede deber a que estas se han hidratado antes de su utilización produciendo una calcinación inadecuada.
- Se determinó durante pruebas previas que se debe moler la mezcla luego de realizar su secado, porque de otra forma en la calcinación se va a producir un quemado inadecuado en los bordes del crisol en donde estas están depositadas.

- En cada prueba se registraron los pesos de reactivos, temperaturas y tiempos de secado y de calcinación, para su cálculo teórico y una posterior mejora de la metodología de preparación del catalizador.

4.2 CARACTERIZACIÓN DE CATALIZADORES POR MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO Y FLUORESCENCIA DE RAYOS X

4.2.1 Resultados de Microscopia Electrónica de Barrido

- Los resultados SEM de la muestra de alúmina muestran características similares a los tipos de alúmina alfa y gamma, debido a que posee una estructura con bordes más definidos que la alúmina gamma pero no tan geométrica como la alúmina alfa. Además las imágenes de los catalizadores que poseen una mayor ampliación se observa una estructura vermicular (tipo gusano), la cual es característica del tipo gamma.

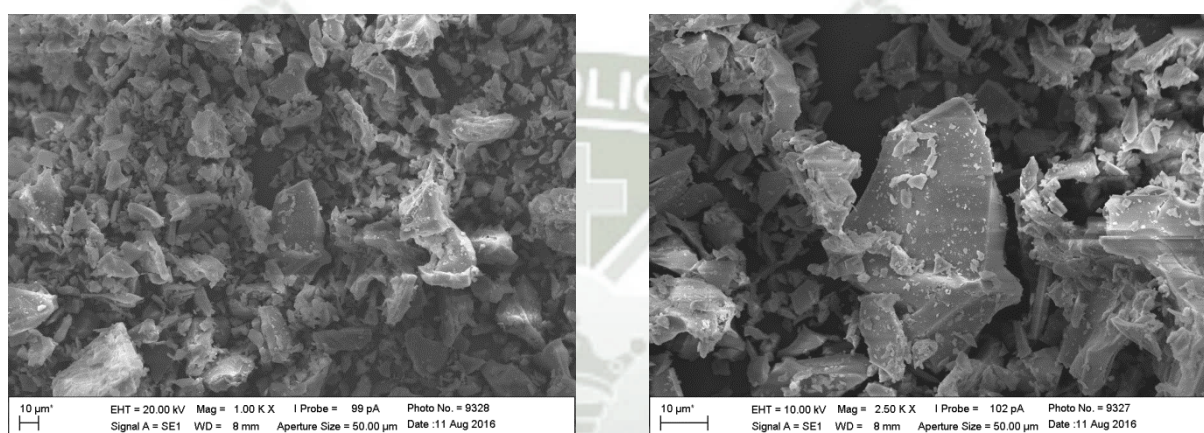


Ilustración 4-1: Imágenes SEM de alúmina obtenida en el laboratorio
Fuente: Imagen generada por microscopio electrónico de barrido LEO, modelo 1430 ZEISS

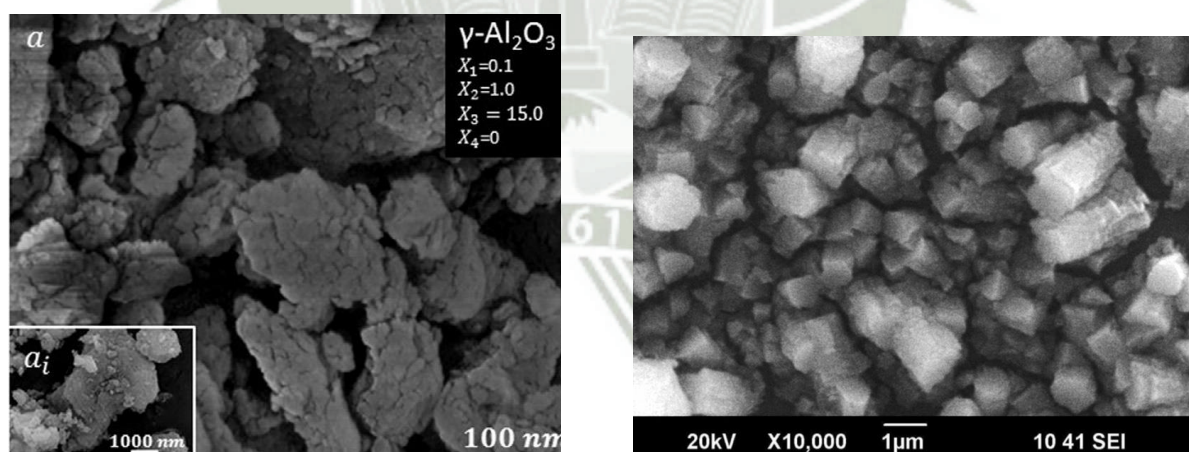


Ilustración 4-2: Imagen SEM de película fina de alúmina gamma recocida a 400°C (izquierda) y de alúmina alfa (derecha)
Fuente: Efgan Kibar M, Ozcan O, Dusova-Teke Y, Yonel-Gumruk E, Nilgun Akin A, Optimization, modeling and characterization of sol-gel process parameters for the synthesis of nanostructured boron doped alumina catalyst supports. Kathirvel P, Chandrasekaran J, Manoharan D, Kumar S, Deposition and characterization of alpha alumina thinfilms prepared by chemical bath deposition

- En las imágenes de los catalizadores se puede observar que la adición de cobre permite obtener una mejor dispersión de Níquel en la superficie del soporte a comparación de los catalizadores de Ni/Al₂O₃ puros. Además se aprecia que mientras es mayor la cantidad de Níquel en su composición, su dispersión es más homogénea.

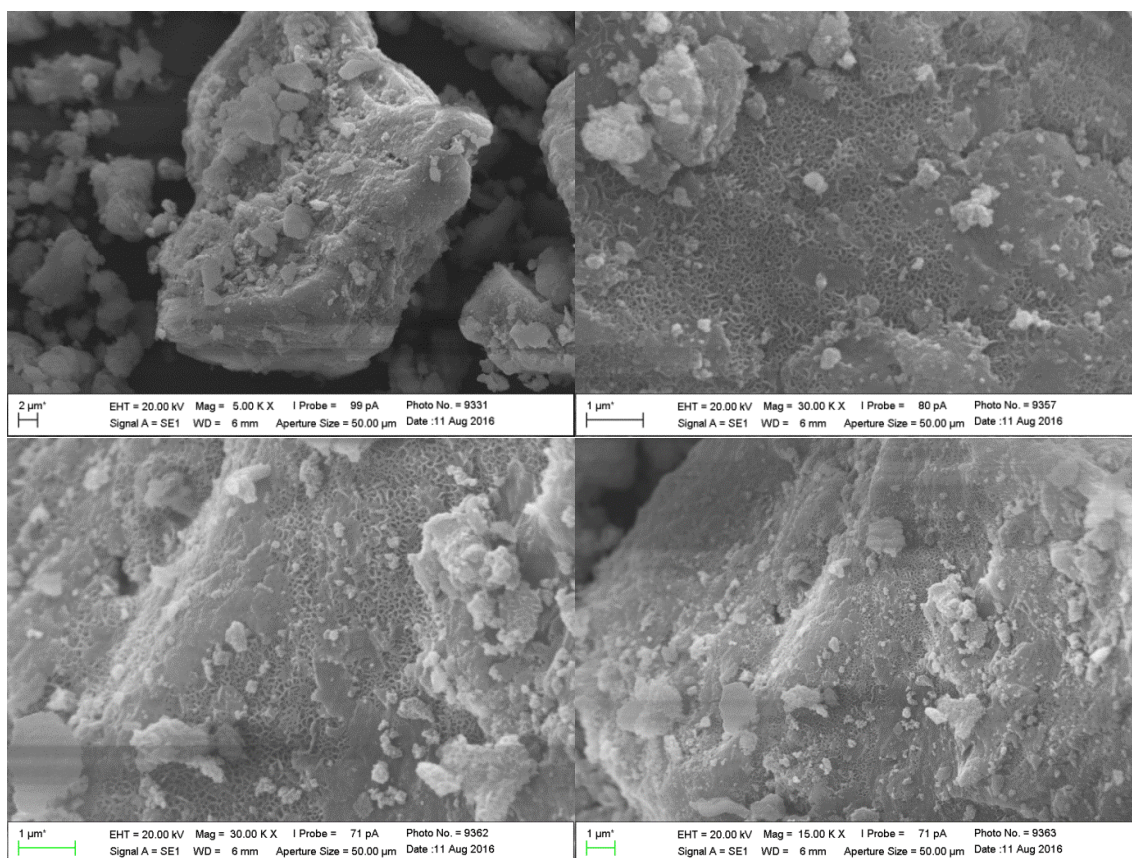


Ilustración 4-3: Imágenes SEM de catalizador Ni3O

Fuente: Imagen generada por microscopio electrónico de barrido LEO, modelo 1430 ZEISS

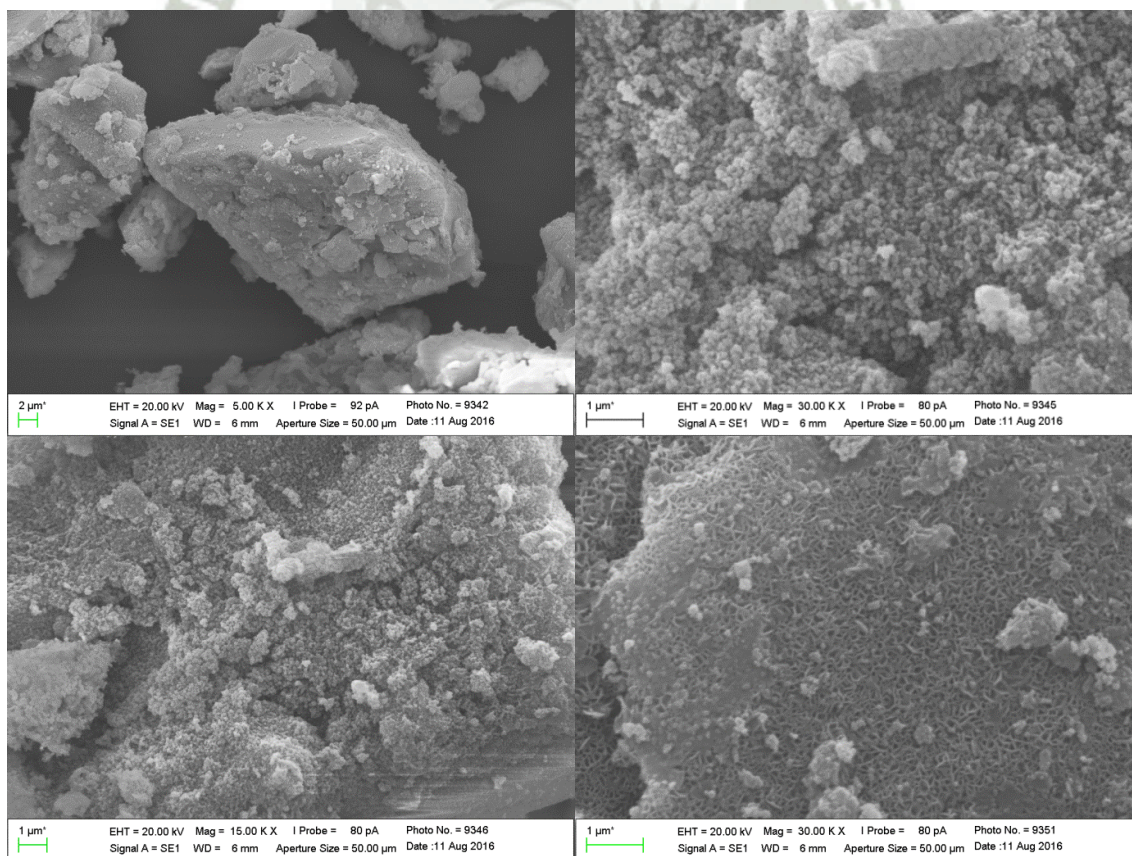


Ilustración 4-4: Imágenes SEM de catalizador Ni4O

Fuente: Imagen generada por microscopio electrónico de barrido LEO, modelo 1430 ZEISS

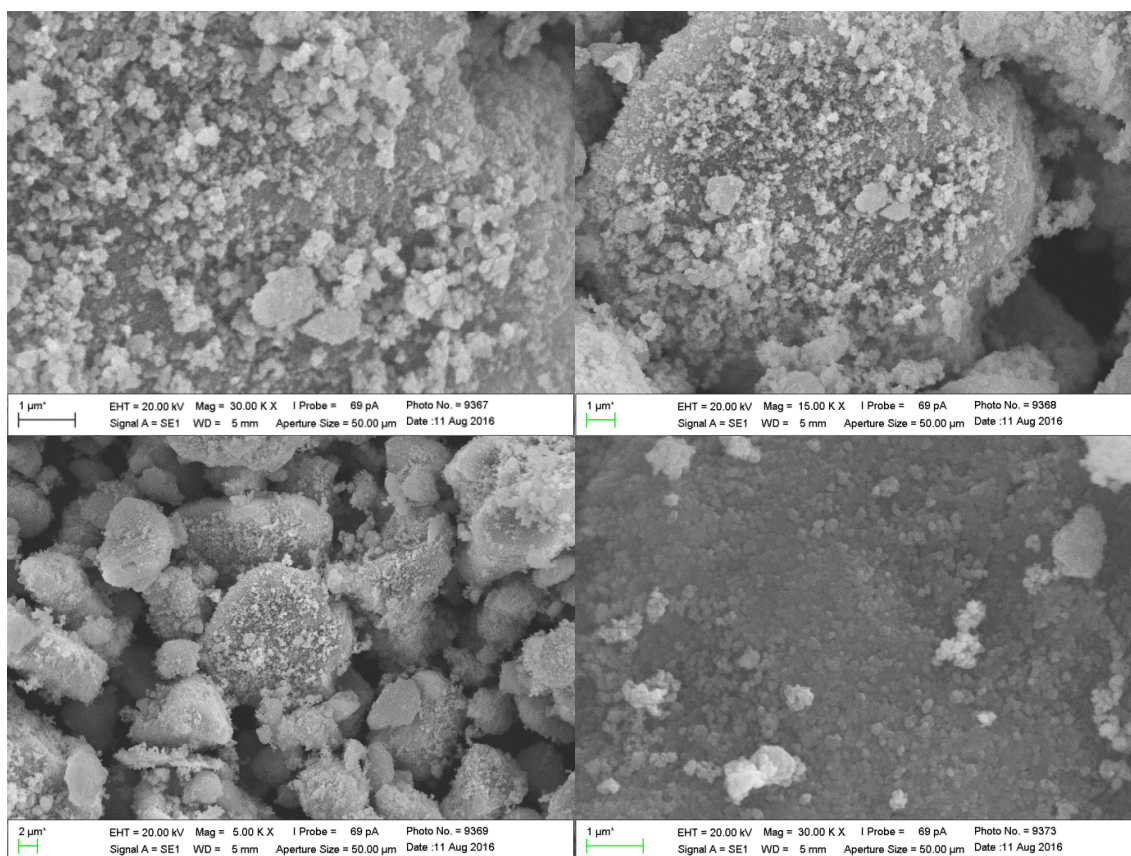


Ilustración 4-5: Imágenes SEM de catalizador Ni50

Fuente: Imagen generada por microscopio electrónico de barrido LEO, modelo 1430 ZEISS

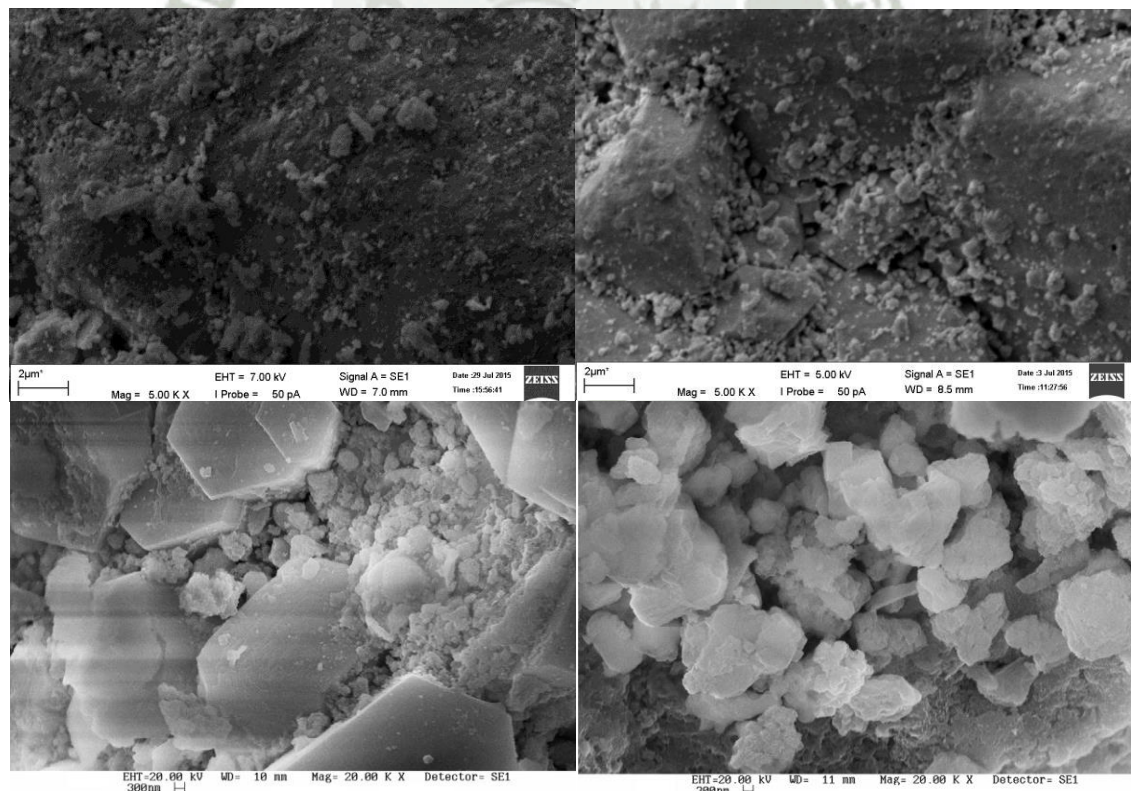


Ilustración 4-6: Imágenes SEM de catalizadores Ni/Al₂O₃

*Fuente: Bahari MB, Chin Goo B, Pham TLM, Ji Siang T, Danh HT, Ainirazali N, Vo DN, Hydrogen-rich Syngas Production from Ethanol Dry Reforming on La-doped Ni/Al₂O₃ Catalysts: Effect of promoter loading.
Asencios YJO, Elias KFM, Assaf EM, Oxidative-reforming of model biogas over NiO/Al₂O₃ catalysts: The influence of the variation of support synthesis conditions.*

4.2.2 RESULTADOS DE FLUORESCENCIA DE RAYOS X

- Mediante los ensayos de fluorescencia de rayos X se obtuvo la composición de las muestras de alúmina y de catalizadores enviadas, en forma de óxidos y de metal en estado puro, con lo cual se comprueba las proporciones utilizadas, con pequeñas alteraciones correspondientes a contaminantes, a excepción de la muestra de catalizador Ni50 que posee una mayor cantidad de níquel a la esperada, posiblemente debido a una calibración inadecuada de los instrumentos de medición.
- Entre las sustancias extrañas que se detectaron en los análisis se encuentran: sílice, cloro y óxidos de azufre, de hierro, de calcio, de galio y de zinc. Los cuales, a pesar de componer al catalizador como máximo en 1%, se deben tener en cuenta en su etapa de desactivación si es por envenenamiento o ensuciamiento.
- Estos resultados, además de corroborar la composición utilizada en la preparación, también permite comparar los catalizadores preparados con otros analizados para estimar su actividad catalítica y determinar el más eficiente, como se describe en el siguiente punto.

- Alúmina:

Tabla 4-4: Resultados XRF de muestra de Alúmina

Analyte	Result
Al ₂ O ₃	99.5798 %
SiO ₂	0.2104 %
Otros	0.2098 %

Analyte	Result
Al	98.9882 %
Si	0.3857 %
Cl	0.2604 %
Otros	0.3657 %

Fuente: Resultados obtenidos por equipo XRF Shimadzu 1800

- Catalizador Ni30:

Tabla 4-5: Resultados XRF de muestra de Ni30

Analyte	Result
Al ₂ O ₃	56.1923 %
NiO	35.5365 %
CuO	7.7864 %
Otros	0.4848 %

Analyte	Result
Ni	46.7319 %
Al	42.3949 %
Cu	10.4491 %
Otros	0.4241 %

Fuente: Resultados obtenidos por equipo XRF Shimadzu 1800

- Catalizador Ni40:

Tabla 4-6: Resultados XRF de muestra de Ni40

Analyte	Result
Al ₂ O ₃	47.0733 %
NiO	44.9063 %
CuO	7.2434 %
Otros	0.777 %

Analyte	Result
Ni	55.8086 %
Al	34.4282 %
Cu	9.1781 %
Otros	0.5851 %

Fuente: Resultados obtenidos por equipo XRF Shimadzu 1800

- Catalizador Ni50:

Tabla 4-7: Resultados XRF de muestra de Ni50

Analyte	Result
Al ₂ O ₃	23.8324 %
NiO	66.7635 %
CuO	8.3053 %
Otros	1.0988 %

Analyte	Result
Ni	73.7254 %
Al	16.2255 %
Cu	9.3406 %
Otros	0.7085 %

Fuente: Resultados obtenidos por equipo XRF Shimadzu 1800

4.3 ESTIMACIÓN DE ACTIVIDAD LOS DIFERENTES TIPOS DE CATALIZADORES OBTENIDOS

- Se seleccionaron tres publicaciones científicas, en las cuales se realizaron análisis de actividad a catalizadores de níquel en función a su composición.
- En el primer artículo se prepararon catalizadores tipo Raney, compuestos por níquel, aluminio y en algunos de ellos, lantano o cobre. En las tabla 4-8 se indica la composición atómica de los catalizadores y en la tabla 4-9 su actividad a diferentes condiciones:

Tabla 4-8: Caracterización de superficie de catalizadores tipo Raney

Catalyst	Ni		Cu		La	Al ³⁺	R _{Ni} ^a	R _{Cu} ^a	R _{La} ^a	R _{Al} ^a
	2p ^{3/2} [eV]	3p ^{3/2} [eV]	2p ^{3/2} [eV]	3d ^{5/2} [eV]	3d ^{5/2} [eV]	2p [eV]				
Ni30	854.0	/	/	/	/	73.9	0.80	/	/	0.20
Ni30 (HPT)	852.2	/	/	/	/	74.3	0.17	/	/	0.83
Ni30La	/	67.4	/	834.8	/	73.6	0.45	/	0.06	0.49
Ni30La (HPT)	/	65.2	/	834.7	/	73.7	0.13	/	0.07	0.80
Cu50	/	/	931.2	/	/	73.5	/	0.43	/	0.57
Ni30Cu50 (ITT)	856.5	/	932.0	/	/	74.2	0.10	0.13	/	0.77
NiCuLa (HPT)	/	64.5	932.3	835.4	/	74.3	0.04	0.11	0.12	0.73

R^a: atomic fraction on catalyst surface.

Fuente: Figueiredo JL, Órfao JJM, Cunha AF, Hydrogen production via methane decomposition on Raney-type catalysts

Tabla 4-9: Resultados seleccionados para la descomposición catalítica de metano

Catalyst [reference]	Mass of each phase [g]	Experimental conditions	X _{CH₄} ^{max} [%] ^c	X _{CH₄} ^t [%] ^d	t [h]
Ni30 [23]	0.1	^a	61	6	5
Ni30 [23]	0.5	^a	73	33	5
Ni30 (HPT) [23]	0.5	^a	69	49	5
Ni30 [23]	2.5	^a	83	80	12
Ni30Cu50 (ITT) [26]	0.5 + 0.5	^a	67	60	5
Ni30Cu50 (ITT) [26]	0.5 + 1.0	^a	69	67	5
Ni30La (HPT)	0.5 + 0.03	^a	75	73	5
Ni30La (HPT)	0.5 + 0.06	^a	67	65	5
NiCuLa (HPT)	0.1 + 0.1+0.024	^a	43	40	28
NiCuLa (HPT)	0.2 + 0.2+0.048	^a	56	56	19
NiCuLa (HPT)	0.5 + 0.5+0.12	^a	64	63	14
NiCuLa (HPT)	2.5 + 2.5+0.6	^a	79	79	10
NiCuLa (HPT)	0.1 + 0.1+0.024	^b	76	64	18
NiCuLa (HPT)	0.5 + 0.5+0.12	^b	79	79	22

^aTemperature = 600 °C; Total volumetric flow rate = 110 Ncm³ min⁻¹; N₂ molar flow rate = 4.46 mmol min⁻¹; CH₄ molar flow rate = 0.446 mmol min⁻¹. These experimental conditions correspond to a methane equilibrium conversion of 88.0%.

^bTemperature = 700 °C; Total volumetric flow rate = 10 Ncm³ min⁻¹; N₂ molar flow rate = 0 mmol min⁻¹; CH₄ molar flow rate = 0.446 mmol min⁻¹. These experimental conditions correspond to a methane equilibrium conversion of 80.8%.

^c Maximum methane conversion attained during experiment.

^d Methane conversion at time t.

Fuente: Figueiredo JL, Órfao JJM, Cunha AF, Hydrogen production via methane decomposition on Raney-type catalysts

- En el segundo artículo se prepararon catalizadores soportados en alúmina OMA (Organized mesoporous alumina) y SIG (Sigma–Aldrich aluminium nitrate Al(NO₃)₃·9H₂O) y por los

métodos de impregnación y fusión, con las composiciones indicadas en la tabla 4-10 y la eficiencia de conversión de metano, junto con factores de sostenibilidad en la tabla 4-11, con diferentes tiempos en flujo (TOS).

Tabla 4-10: Parámetros de síntesis de catalizadores preparados

Name	Ni:Al molar ratio	Al ₂ O ₃	Method
NiO-30-OMA	30:70	OMA	Impregnation
NiO-30-SIG	30:70	SIG	Impregnation
NiO-67-OMA	67:33	OMA	Fusion ^a
NiO-67-SIG	67:33	SIG	Fusion ^a
NiO-67-SIG2	67:33	SIG	Fusion ^b

^a Prepared by mixing Ni nitrate with the previously calcined Al₂O₃.

^b Prepared by mixing at the same time Ni and Al nitrates.

Fuente: de Llovet S, Pinilla JL, Moliner R, Suelves I, Effect of the synthesis conditions of Ni/Al₂O₃ catalysts on the biogas decomposition to produce H₂-rich gas and carbon nanofibers

Tabla 4-11: Composición de gases de escape, conversiones de CH₄ y factores de sostenibilidad (S.F.CH₄) obtenidos con los diferentes catalizadores luego de 5 y 180 minutos TOS.

Catalyst	TOS (min)	H ₂ (%)	CO (%)	CH ₄ (%)	CO ₂ (%)	X _{CH₄} (%)	S.F.CH ₄ (-)
Ni-30-OMA	5	38	38	19	6	52	0.70
	180	29	33	28	11	36	
Ni-30-SIG	5	37	35	20	7	48	0.58
	180	26	29	32	14	28	
Ni-67-OMA	5	46	39	12	4	68	0.51
	180	28	31	29	12	35	
Ni-67-SIG	5	28	30	29	13	34	0.69
	180	21	24	37	18	24	
Ni-67-SIG2	5	42	36	16	6	61	0.53
	180	25	29	32	14	32	

Fuente: de Llovet S, Pinilla JL, Moliner R, Suelves I, Effect of the synthesis conditions of Ni/Al₂O₃ catalysts on the biogas decomposition to produce H₂-rich gas and carbon nanofibers

- Por último en la tercera publicación se descompone metano para la producción de hidrógeno con catalizadores de níquel, cobre y aluminio preparados por fusión, calcinado a diferentes temperaturas. En la tabla 4-12 se muestra la composición de los catalizadores por espectrofotómetro de emisión atómica con plasma de acoplamiento inductivo (ICP-OES) junto con la temperatura de calcinación y en la ilustración 4-7 se observa los rendimientos en volumen para la producción de hidrógeno.

Tabla 4-12: Composición de los catalizadores calcinados a diferentes temperaturas determinados por ICP

Catalyst	Calcination temperature (°C)	Molar ratio (Ni:Cu:Al; nominal)	Molar ratio (Ni:Cu:Al; determined by ICP)
Ni:Al—2:1	450	67:0:33	67.2:0:32.8
	600	67:0:33	65.2:0:34.8
	800	66:0:33	74.0:0:26.0
	1000	66:0:33	92.8:0:7.2
Ni:Cu:Al—78:6:16	450	78:6:16	78.6:7:15.3
	600	78:6:16	77.3:6.7:16
	800	78:6:16	80.3:7.7:12
	1000	78:6:16	88.5:7.8:3.7

Fuente: Echegoyen Y, Suelves I, Lázaro MJ, Moliner R, Palacios JM, Hydrogen production by thermocatalytic decomposition of methane over Ni-Al and Ni-Cu-Al catalysts

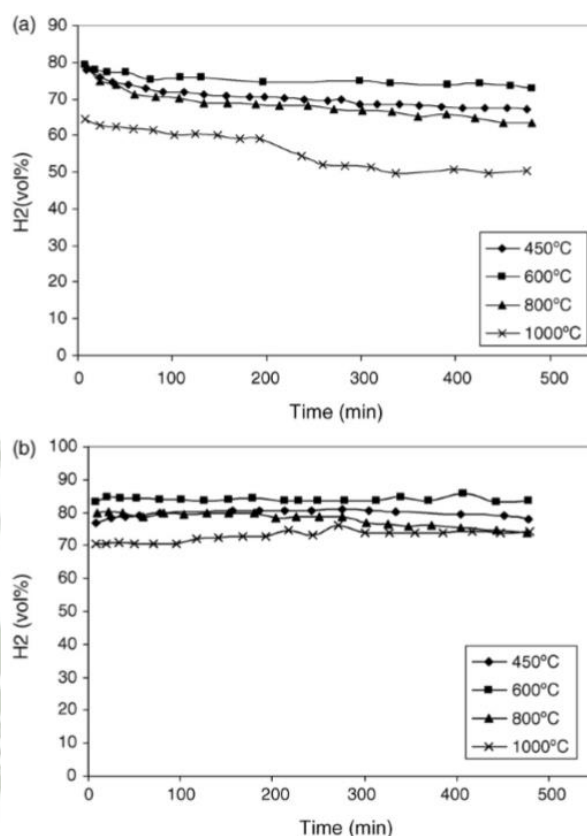


Ilustración 4-7: Efecto de las temperaturas de calcinación en la producción de hidrógeno. (a) Catalizadores Ni:Al. (b) Catalizadores Ni:Cu:Al.

Fuente: Echegoyen Y, Suelves I, Lázaro MJ, Moliner R, Palacios JM, Hydrogen production by thermocatalytic decomposition of methane over Ni-Al and Ni-Cu-Al catalysts

4.4 DISEÑO E IMPLEMENTACIÓN DEL SISTEMA REACTOR Y DE SUMINISTRO DE GASES

- Mediante la metodología del proceso se identificaron las exigencias del sistema y las funciones de debe cumplir el mismo.
- Acorde a las exigencias y funciones identificadas se diseñó un diagrama de flujo que represente la solución óptima a los requerimientos y limitaciones del proyecto.
- La selección de componentes se realizó mediante la revisión bibliográfica y de catálogos de proveedores, representado en la matriz morfológica, considerando un flujo adecuado y bajo las condiciones necesarias para los ensayos que se desarrollarán, y asegurando que el sistema opere de manera segura.
- El material de los componentes es el adecuado para que los gases no se vean contaminados en su interior y tenga un tiempo de vida útil razonable, dentro de los dos años de ensayos.
- Se realizó el diseño en software CAD de la distribución física de los componentes, así como los planos necesarios para su fabricación y/o ensamble junto con la lista de componentes (Anexo).
- La mayoría de componentes fueron adquiridos y ensamblados, por lo cual no es necesario acortarlos en detalle, sólo los componentes que se fabricaron o modificaron fueron detallados.

- Se realizaron pruebas de funcionamiento del horno reactor a temperaturas programadas para determinar la diferencia de temperaturas internas y externas en el mismo y si el flujo de gas altera la temperatura interior. Mediante las cuales se obtuvieron los siguientes datos:
- Prueba 1:

Tabla 4-13: Temperaturas registradas durante prueba 1

Rampa de Calentamiento		T HORNO/REACTOR (°C)	T TERMOCUPLA (°C)	T BRIDAS (°C)
Tiempo (min)	Temperatura (°C)			
Inicio	0	25	22	25
60	600	600	574	-
30	600	600	601.5	60.9
10	700	700	688.5	-
30	700	700	701.25	84.5
20	900	700	892.25	-
30	900	700	893	119.9

Fuente: Elaboración Propia

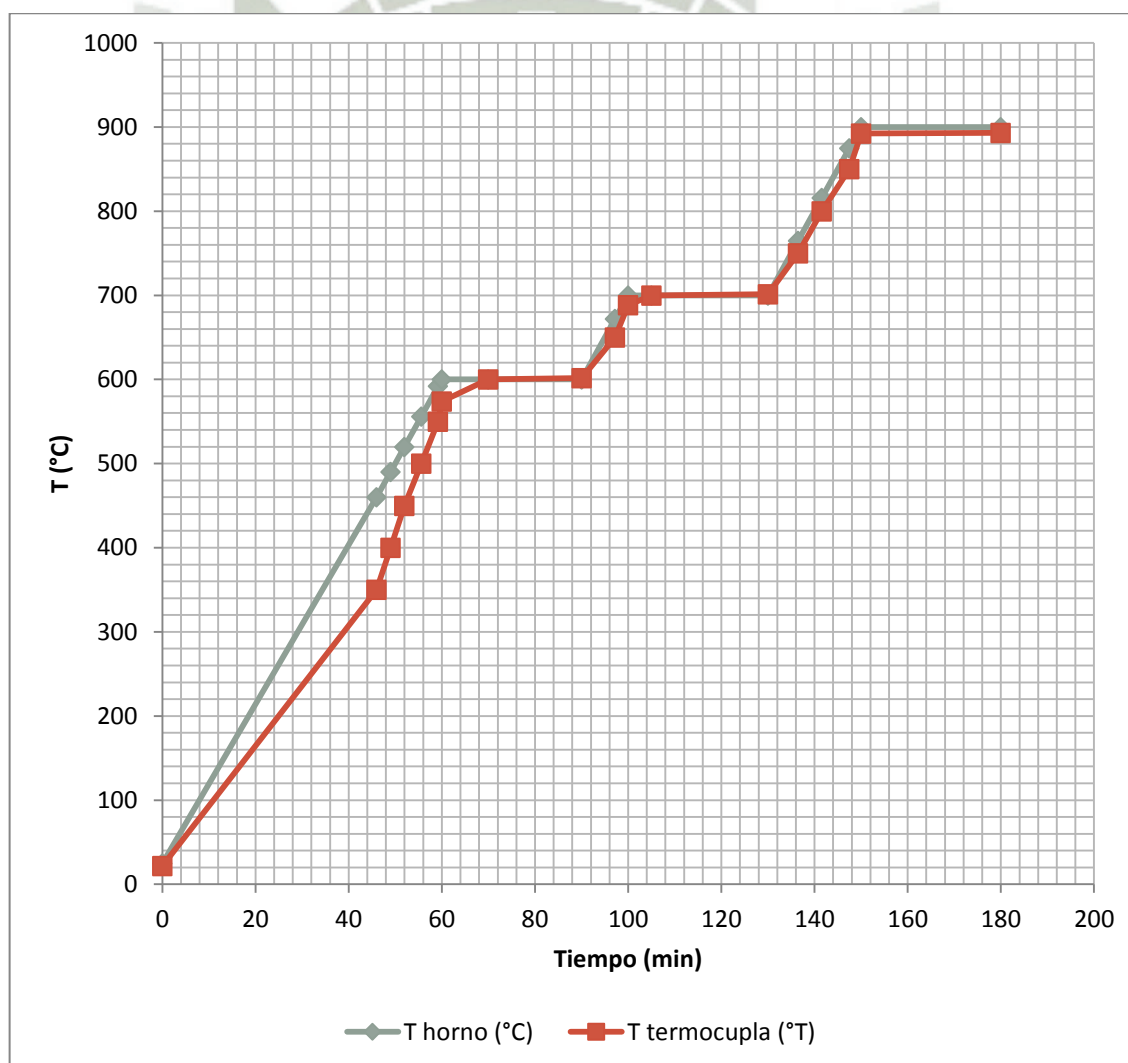


Ilustración 4-8: Gráfica de rampa de temperaturas obtenidas en prueba 1

Fuente: Elaboración Propia



Ilustración 4-9: Procedimiento de Prueba 1
Fuente: Elaboración Propia

- Prueba 2:

Tabla 4-14: Temperaturas registradas durante prueba 2

Rampa de Calentamiento		T HORNO/REACTOR (°C)	T TERMOCUPLA (°C)	T BRIDAS (°C)
Tiempo (min)	Temperatura (°C)			
Inicio	0	24	20	25
60	600	600	597.5	30.4
30	600	600	600	90.5
10	700	700	696.5	105.9
30	700	700	698	130.1
20	900	700	888.5	138.7
30	900	700	889.5	139.2

Fuente: Elaboración Propia

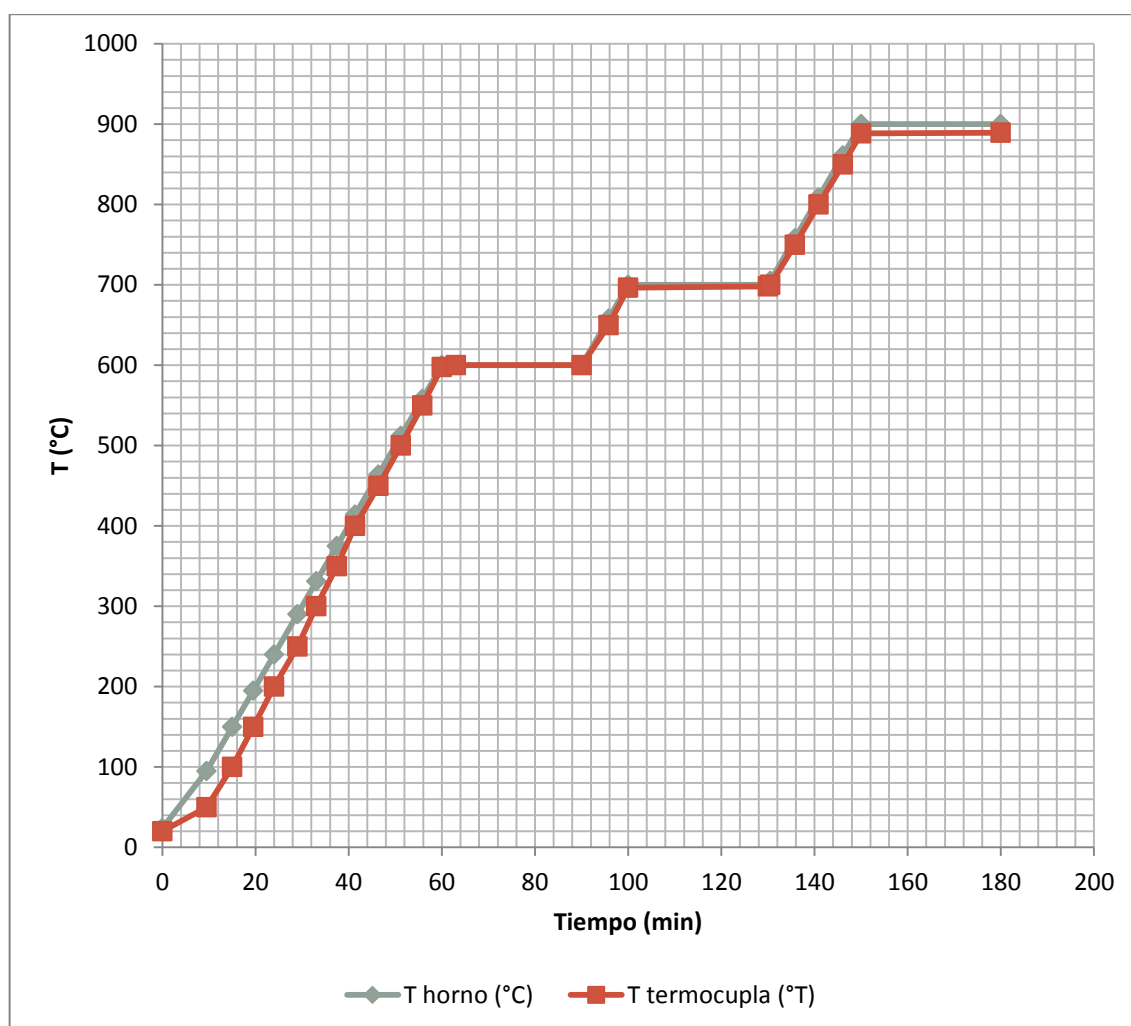


Ilustración 4-10: Gráfica de rampa de temperaturas obtenidas en prueba 2
Fuente: Elaboración Propia

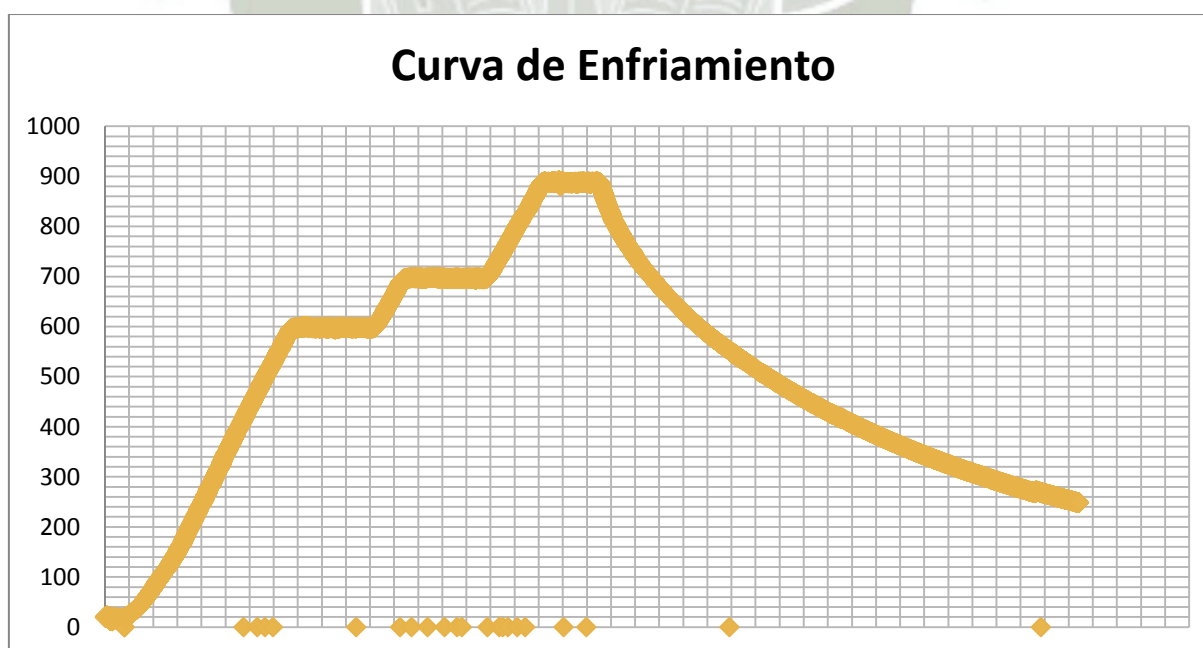


Ilustración 4-11: Gráfica de curva de enfriamiento obtenida en prueba 2
Fuente: Elaboración Propia



Ilustración 4-12: Procedimiento de Prueba 2
Fuente: Elaboración Propia

- Antes de realizar las pruebas se comprobó el correcto funcionamiento de los controladores de masa y presión, así como la estanqueidad de los componentes y conexiones utilizados.
- Mediante las tablas de temperatura es posible observar que en la prueba 1 se alcanza los 600 y 700°C en el interior del tubo de acero inoxidable luego de haber transcurrido 10 y 5 minutos de alcanzar la temperatura en el controlador, respectivamente. Sin embargo no se alcanza internamente los 900°C que se programan en el controlador, sino sólo 893°C.
- Por otro lado en la prueba 2, se alcanzó los 600°C en el interior del tubo de cuarzo al transcurrir 3 minutos y no es posible alcanzar la temperatura programada en a 700 y 900°C, 696.5 y 889.5°C respectivamente.
- En la misma prueba se determinó que el flujo de 500 mL/s de Nitrógeno no afecta en mayor medida la temperatura interna del reactor, ya que la variación de temperatura es menor a 2°C y la misma se estabiliza en menos de 1 minuto. Dichas variaciones son menores conforme es mayor la temperatura, por lo que es posible inyectar este flujo de gas en cualquier momento de la operación, sin verla comprometida.
- También se registró el enfriamiento del horno/reactor desde los 900°C, en el que se observa que la temperatura disminuye exponencialmente más lento en función del tiempo. Este es un comportamiento normal debido al equilibrio progresivo de la temperatura interna con la

temperatura ambiente y el aislamiento que proporcionan tanto los componentes del horno/reactor como del tubo en sí, sin embargo se debe considerar en el momento de la operación ya que puede tomar horas antes de poder abrir el horno, sin dañar su refractario, dependiendo de la temperatura alcanzada.



CONCLUSIONES

1. Se obtuvieron catalizadores metálicos de Níquel y Cobre soportado en alúmina mediante el método de impregnación con las tres concentraciones previstas, para lo cual se realizó el estudio correspondiente a catálisis heterogénea y su procedimiento. Todo el procedimiento fue documentado y registrado para una posterior optimización del mismo.
2. Se enviaron a los laboratorios de la universidad de Paraíba en Brasil las muestras de las tres composiciones diferentes de los catalizadores y del soporte de alúmina para ser caracterizadas.
3. De acuerdo a los resultados de los análisis de microscopía electrónica de barrido (SEM), se determinó que el soporte está compuesto por una mezcla de alúmina gamma y alfa, siendo predominante el tipo gamma, lo cual proporciona al catalizador una mayor área superficial. Mientras que las imágenes de las muestras de catalizador presentan una mejor dispersión debido a la adición del Cobre y al mayor contenido de Níquel.
4. Los resultados de los análisis de fluorescencia de rayos X proporcionan la composición química del catalizador, tanto de compuestos como de metales puros. En ellos se identifican elementos contaminantes en un porcentaje muy bajo, que pueden deberse al desprendimiento del material de los instrumentos. Además los cálculos teóricos presentan una variación considerable a los porcentajes obtenidos en el ensayo, lo cual puede haber sido causado por una calibración incorrecta de los equipos de medición.
5. De acuerdo a los artículos seleccionados se puede determinar que mientras mayor sea la cantidad de níquel en el catalizador tendrá una mayor efectividad, otros metales como el cobre parecen no tener mayor incidencia en la actividad catalítica, en cambio otros parámetros tienen mayor relevancia, como el soporte, ya que si posee una estructura porosa ordenada incrementará la actividad, el tiempo de exposición al metano, que normalmente debe extenderse alrededor de las 10 horas para acercarse a una máxima conversión de metano, y la temperatura de calcinación, la cual al excederse los 450°C decrece la actividad del catalizador.
6. Por los resultados obtenidos se puede concluir que de los catalizadores preparados el que posee mejores características es Ni50, debido a que posee una mayor cantidad de agente activo y mejor distribución de este en el soporte, lo cual es un indicador de poseer la mayor actividad catalítica.
7. Según el procedimiento estudiado, se seleccionaron los componentes adecuados y se implementaron en el sistema de suministro de gas para el horno/reactor. Se realizaron las pruebas de temperatura y flujos correspondientes para garantizar un funcionamiento apropiado, de acuerdo a la temperatura programada se debe considerar las diferencias entre temperatura interna y externa para que la operación sea a las condiciones exactas, en caso de operarse a una temperatura diferente a la probada es necesario hacer una prueba en vacío previa.

RECOMENDACIONES

1. Para obtener la alúmina por medio de la calcinación del nitrato de aluminio es necesario contar con un ambiente ventilado o un dispositivo para el desfogue de los gases producidos, los cuales pueden causar molestias en el personal y cargar el ambiente.
2. Los frascos con las sales precursoras deben permanecer cerrados excepto en el momento de su utilización, ya que al estar expuestas al ambiente, las sales se hidratarán y será más difícil su disolución en el agua.
3. Se tuvo que supervisar la operación del agitador magnético que no se salpique mezcla fuera del recipiente y no se sedimente la misma en el fondo, en los lugares que el agitador no alcanzaba.
4. Al realizar el secado de una mezcla se debe cuidar que siempre esté abierto el escape de gases del horno o mufla, de otra forma el vapor se va a condensar en los componentes internos, lo que puede conllevar a su deterioro.
5. Se debe tratar de utilizar los mismos instrumentos o materiales durante la realización de una sola mezcla para minimizar las pérdidas al depositarse material en el mismo.
6. Se debe asegurar que los instrumentos o materiales se encuentren limpios y libres de cualquier posible agente contaminante de la mezcla. De la misma forma después de ser utilizados se deben lavar y limpiar con agua destilada para su posterior secado y utilización.
7. Se notó que cuando a la mezcla se le agrega el níquel, luego del secado se obtiene un producto muy duro, difícil de retirar del crisol y difícil de moler, por ello se debe tener mayor cuidado en su manipulación para no tener pérdidas.
8. El transporte de gases de alta pureza se debe realizar a través de tuberías de acero inoxidable, para las cuales existen conectores rápidos que aseguran que no haya fugas o pérdidas de presión y son más prácticos que las conexiones roscadas. De igual forma es más conveniente utilizar acoples rápidos para las conexiones con mangueras.
9. Es recomendable utilizar un chiller de enfriamiento por agua para las bridas del tubo reactor de cuarzo, para evitar un calentamiento por encima de los 300°C en ellas, lo cual podría dañar los sellos de silicona en su interior.
10. El horno reactor debe enfriar cerrado y a temperatura ambiente para evitar daños al material refractario en su interior, asimismo no se debe desconectar la alimentación hasta que se encuentre por debajo de los 400°C, de modo que sigan en funcionamiento los ventiladores del sistema de control y se eviten daños al mismo.
11. Antes de utilizar los gases es necesario purgar sus respectivas líneas de suministro para evitar contaminantes y evitar explosiones en el caso de algunos gases, como hidrógeno y metano.

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. Catalizadores y Catálisis Heterogénea. Universidad Nacional de Trujillo.
2. Caballero Suárez LM. Introducción a la catálisis heterogénea. In. Bogotá: Universidad Nacional de Colombia; 2002. p. 1-4.
3. Droguett SE. Elementos de Catálisis Heterogénea. In. Santiago, Chile: Universidad de Chile; 1983. p. 1.
4. Rodríguez F, Reinoso. Carbono. 1989; 27(305).
5. Alcañiz-Monge J, Cazorla-Amorós D, Linarez-S A. Fibras de carbón: Preparación y Aplicaciones. Publicaciones de la Universidad de Alicante. 1998.
6. Dickakian G, inventor; Post-treatment of Spinnable Precursors from Petroleum Pitch. patent US4502943 A. 1977.
7. Otani S, Oya A. Petroleum-Derived Carbons. (Eds: J. D. Bacha, J. W. Newman y J. L. White). ACS Symposium Series. 1986;: p. 323.
8. Solymosi F, Erdohelyi A, Bánsági T. Methanation of CO₂ on supported rhodium catalyst. J. Catal. 1981;(68): p. 371-382.
9. Iijima S. Nature. 1991;(354): p. 56.
10. Kroto HW, et al.. Nature. 1985;(318): p. 162.
11. Alcca Quispe F. Tesis Digitales Universidad Nacional Mayor de San Marcos. [Online]. Available from: http://sisbib.unmsm.edu.pe/bibvirtualdata/tesis/Basic/alcca_qf/cap4.PDF.
12. Meyer RA. Carbon. 1989;(27): p. 765.
13. International A. Engineered Materials Handbook Metals Park; 1987.
14. Fu X, Lu W, Chung. DDL. Carbon. 1998;(36): p. 1337.
15. Fu Y, Chung DDL. Carbon. 2001;(39): p. 1995.
16. de Jong KP, et al.. Carbon-Nanofibers: Catalytic Synthesis and Applications. Catal. Review Sci. Eng. 2000;(42): p. 481.
17. Gadiou R, Saadallah SE, Piquero T, David P. The Influence of textural properties on the adsorption of hydrogen on ordered nanostructured carbons. Microporous and Mesoporous Materials. 2005;(79): p. 121-128.
18. Endo M. Chemtech. 1988;(18): p. 568.
19. Kidena K, Kamiyama Y, Nomura M. A Possibility of the Production of Carbon Nanotubes from Heavy Hydrocarbons. Fuel Process. Technol. 2008;(89): p. 449-454.
20. Dupuis AC. The Catalyst in the CCVD of Carbon Nanotubes - A Review. Prog. Mat. Sci. 2005; 8(50): p. 929-961.
21. Kong J, Soh HT, Cassell AM, Quate CF. Nature. 1998;(395): p. 878-881.
22. Zhen Y, Li S, Burke PJ. Synthesis of aligned arrays of millimeter long, straight single-walled carbon nanotubes. Chemical Materials. 2004.
23. Dai H, Acc.. Chem. Res. 2002;(35): p. 1035.
24. Sapountzi F, Tsampas MN, Vayenas CG. Electrocatalysis and electrochemical promotion of CO

- oxidation in PEM fuel cells: the role of oxygen crossover. *Topics Catal.* 2007;(44): p. 461-468.
25. Vayenas CG, Tsampas MN, Katsaounis A. First principles analytical prediction of the conductivity of Nafion membranes. In *Electrochimica Acta* 52; 2007. p. 2244-2256.
26. Wang SY, Moon SH, Vannice MA. Catalytic hydrogenation of CO₂ over supported palladium. *J. Catal.* 1986;(98): p. 166-177.
27. Endo M. *Chemtech.* 1988;(18): p. 568.
28. Lanza Ruiz E, Maudes Camazón G. *Nanotubos de Carbono.* Universidad de Valladolid; 2011 Setiembre.
29. Wang SY, Moon SH, Vennice MA. The effect of SMSI (strong metal-support interaction) behavior on CO adsorption and hydrogenation on Pd catalysts: II. Kicetic behavior in the methanation reaction. *J. Catal.* 1981;(71): p. 167-174.
30. Jiménez Cotillas V. *Síntesis, Activación Química y Aplicaciones de Nanoestructuras de Carbono.* Universidad de Castilla-La Mancha; 2011 Noviembre.
31. Bracey JD, Burch R. Enhanced Activity of Pd/TiO₂ catalysts for the CO/H₂ reaction in the absence of strong metal-support interactions (SMSI). *J. Catal.* 1984;(89): p. 384-391.
32. Erdohelyi A, Pasztor M, Solymosi F. Catalytic hydrogenation of CO₂ over supported palladium. *J. Catal.* 1986;(98): p. 166-177.
33. Nozaki F, Sodesawa T, Satoh S, Kimura K. Hydrogenation of carbon dioxide into light hydrocarbons at atmospheric pressure over Rh/Nb₂O₅ or Cu/SiO₂-Rh/Nb₂O₅ catalysts. *J. Catal.* 1987;(104): p. 339-346.
34. Solymosi F, Pasztor M. Analysis of the IR-spectral behavior of adsorbed CO formed in H₂ + CO₂ surface interaction over supported rhodium. *J. Catal.* 1987;(104): p. 312-322.
35. Andrews R, et al. *Acc.. Chem. Res.* 2002;(35): p. 1008.
36. Torres Bruna O. *Obtención y Estudio de la Estabilidad Mecánica y Térmica de Catalizadores de Cobre Soportado en Alúmina.* Arequipa: Universidad Católica de Santa María, Facultad de Ingenierías Físicas y Formales; 2015.
37. Caballero Suárez LM. *Introducción a la catálisis heterogénea.* In. Bogotá: Universidad Nacional de Colombia; 2002. p. 17-21.
38. Caballero Suárez LM. *Introducción a la catálisis heterogénea.* In. Bogotá: Universidad Nacional de Colombia; 2002. p. 7-10.
39. Solomon EI, Brunold TC, Davis MI, Kemsley JN, Lee SK, Lehnert N, et al. Geometry and Electronic Structure/function Correlations in Non-Heme Iron Enzymes. *Chem. Rev.* 2000;(100): p. 235-349.
40. Torres Bruna O. *Obtención y Estudio de la Estabilidad Mecánica y Térmica de Catalizadores de Cobre Soportado en Alúmina.* Arequipa: Universidad Católica de Santa María, Facultad de Ciencias Físicas y Formales; 2015.
41. Caballero Suárez LM. *Introducción a la catálisis heterogénea.* In. Bogotá: Universidad Nacional de Colombia; 2002. p. 4-5.
42. *Catalizadores y Catálisis Heterogénea.* Universidad Nacional De Trujillo.
43. Avgouropoulos G, Oikonomopoulos E. Complete oxidation of ethanol over alkali-promoted Pt/Al₂O₃ catalysts. *Applied Catalysis B: Environmental.* 2006;(65): p. 62-69.
44. Torres Bruna O. *Obtención y Estudio de la Estabilidad Mecánica y Térmica de Catalizadores de Cobre Soportado en Alúmina.* Arequipa: Universidad Católica de Santa María, Facultad de Ingenierías Físicas y Formales; 2015.
45. Fogler HS. *Elementos de ingeniería de las reacciones químicas.* In. México, D.F.: Prentice Hall; 2008. p. 646-647.
46. Droguett SE. *Elementos de Catálisis Heterogénea.* In. Santiago, Chile: Universidad de Chile; 1983. p. 37-38.
47. JURA J, HARKINS WD. *Am. Chem. Soc.* 1946;(68): p. 1941.

48. Caballero Suárez LM. Introducción a la catálisis heterogénea. In. Bogotá: Universidad Nacional de Colombia; 2002. p. 6-7.
49. Droguett SE. Elementos de Catálisis Heterogénea. In. Santiago, Chile: Universidad de Chile; 1983. p. 35-36.
50. Fogler HS. Elementos de ingeniería de las reacciones químicas. In. México, D.F.: Prentice Hall; 2008. p. 648-651.
51. Torres Bruna O. Obtención y Estudio de la Estabilidad Mecánica y Térmica de Catalizadores de Cobre Soportado en Alúmina. Arequipa: Universidad Católica de Santa María, Facultad de Ingenierías Físicas y Formales; 2015.
52. Torres Bruna O. Obtención y Estudio de la Estabilidad Mecánica y Térmica de Catalizadores de Cobre Soportado en Alúmina. Arequipa: Universidad Católica de Santa María, Facultad de Ingenierías Físicas y Formales; 2015.
53. Caballero Suárez LM. Introducción a la catálisis heterogénea. In. Bogotá: Universidad Nacional de Colombia; 2002. p. 64-67.
54. Yuranov I, Bulushev DA, Renken A, Kiwi-Minsker K. Benzene Hydroxylation over FeZSM-5 Catalysts: Which Fe Sites Are Active? J. Catal. 2004;(227): p. 138-147.
55. Yan QG, Wu TH, Weng WZ, Toghiani H, Toghiani RK, Wan HL, et al. Partial Oxidation of Methane to H₂ and CO over Rh/SiO₂ and Ru/SiO₂ Catalysts. J. Catal. 2004;(226): p. 247-259.
56. Doesburg EB, de Jong KP, van Hooff JH. Preparation of Catalyst Supports, Zeolites and Mesoporous Materials (Eds.) «Catalysis: an Integrated Approach». 1999;: p. 433-456.
57. Caballero Suárez LM. Introducción a la catálisis heterogénea. In. Bogotá: Universidad Nacional de Colombia; 2002. p. 22-23.
58. Caballero Suárez LM. Introducción a la catálisis heterogénea. In. Bogotá: Universidad Nacional de Colombia; 2002. p. 23-25.
59. Keil F. Diffusion and Reaction in Porous Networks. Catal. Today. 1999;(53): p. 245-258.
60. Michaels AS. New Separation Technique for the CPI/(Chemical Process Industry). Chem. Eng. Progr. 1968; 12(64): p. 31.
61. Caballero Suárez LM. Introducción a la catálisis heterogénea. In. Bogotá: Universidad Nacional de Colombia; 2002. p. 47-51.
62. Caballero Suárez LM. Introducción a la catálisis heterogénea. In. Bogotá: Universidad Nacional de Colombia; 2002. p. 171-194.
63. Droguett SE. Elementos de Catálisis Heterogénea. In. Santiago, Chile: Universidad de Chile; 1983. p. 40-42.
64. Bocanegra S, Castro A, Scelza O, de Miguel S. Appl. Catal. 2007; A(333): p. 49-56.
65. de Miguel S, Jablonski E, Castro A, Scelza O. Chem. Technol. Biotechnol. 2000;(75): p. 596.
66. Smith GV, Notheisz F. Heterogeneous Catalysis in Organic Chemistry. Academic Press. 1999.
67. Vinnikova TS, Dzis'ko VA, Kefeli LM, Py LM. Kinetika i Kataliz. 1968; 6(9): p. 1331.
68. Caballero Suárez LM. Introducción a la catálisis heterogénea. In. Bogotá: Universidad Nacional de Colombia; 2002. p. 16-17.
69. Cortright RD, Dumesic JA. J. Catal. 1994;(148): p. 771.
70. Bocanegra S, Rodríguez V, Guerrero-Ruiz A, Scelza OA, de Miguel SR. Actas XVIII. In Simposio Iberoamericano de Catálisis; 2002; Venezuela.
71. Bocanegra S, Castro A, Guerrero-Ruiz A, de Miguel SR, Scelza OA. Chem. Eng. J. 2006;(118): p. 161-166.
72. Ballarini A, Ricci C, de Miguel S, Scelza O. Catal. Today. 2005;(107-108): p. 481-486.
73. de Miguel S, Bocanegra S, Vilella J, Guerrero A. Catal. Lett. 2007; 1-2(119): p. 5-15.
74. van der Puil N, Dautzenberg F, van Bekkum H, Jansen J. Microp. and Mesop. 1999;(27): p. 95-106.

75. Avila P, Montes M, Miró E. Chem Ing. 2005; J.(109): p. 11-36.
76. Souto Serante A, Guitián Rivera F. ES 2. 2003; A1(194): p. 566.
77. Wu X, Weng D, Xu L, Li. H. Surf. and Coat. Technol. 2001;(145): p. 226-232.
78. Agrafiotis C, Tsetsekou A. J. of the Euro. Ceram. Soc. 2000;(20): p. 815-824.
79. Ozawa M, Kimura M, Isogai A, inventors; Alumina Supports. Japón patent U.S. Ptent Vol. 4722920. 1988.
80. Tinhong T, inventor; Corning Incorporated C, assignee. Big Flats et. In Situ Theta Alumina Coated Monolithic Catalyst Supports. NY (US) patent Vol. US 6, 903,051 B2. 2005.
81. Souza Santos P, Souza Santos H, Toledo SP. Standard Transition Aluminas. Electron Microscopy Studies, in Materials Research. 2000;; p. 104-114.
82. Ballarini A. Catalizadores metálicos soportados para la deshidrogenación selectiva de parafinas livianas y pesadas. Universidad Nacional del Litoral; 2009.
83. Elnashaie SSEH, Elshishini SS. Modelling, simulation and optimization of industrial fixed bed catalytic reactors. Topics in chemical engineering. 1993; 7: p. 398-400.
84. Butt JB, Petersen EE. Activation, deactivation, and poisoning of catalysts. Academic press, Inc. 1988;; p. 3-18.
85. Carberry JJ. Chemical and catalytic reaction engineering. In.: McGraw-Hill chemical engineering series; 1976. p. 394-396.
86. Fogler HS. Elementos de ingeniería de las reacciones químicas. In Pearson 4E, editor.; 2008. p. 646-650.
87. Bartholomew CH. Mechanisms of catalyst deactivation. Applied Catalysis A. 2001;(General 212): p. 17-60.
88. Levenspiel O. Ingeniería de la Reacciones Químicas. In. Barcelona: Reverté; 1986. p. 413-415.
89. Caballero Suárez LM. Introducción a la catálisis heterogénea. In. Bogotá: Universidad Nacional de Colombia; 2002. p. 81-92.
90. Amado Abraham J. Estudio de los Mecanismos de Cristalización y Maduración de Fosfatos de Calcio en Medio Biológico usando Radiación de Sincrotrón. Argentina: Universidad Nacional de Córdoba, Facultad de Matemática, Astronomía y Física; 2009.
91. Droguett SE. Elementos de Catálisis Heterogénea. In. Santiago, Chile: Universidad de Chile; 1983. p. 135.
92. Sierra Rubio MY, Díaz Rubio JA. Estudio de Prefactibilidad: Planta de Transformación de Residuos Orgánicos en Bioetanol. Bogotá, Colombia: Universidad EAN; 2014.
93. Gutiérrez Martín F. Ingeniería de la reacción química. Universidad Politécnica de Madrid; 2010.
94. Cuevas García R. Introducción a los reactores químicos. ; 2009.
95. Cunill F, Iborra M, Tejero J, Izquierdo JF. Reactores Químicos. UNIVERSITAT DE BARCELONA; 2010.

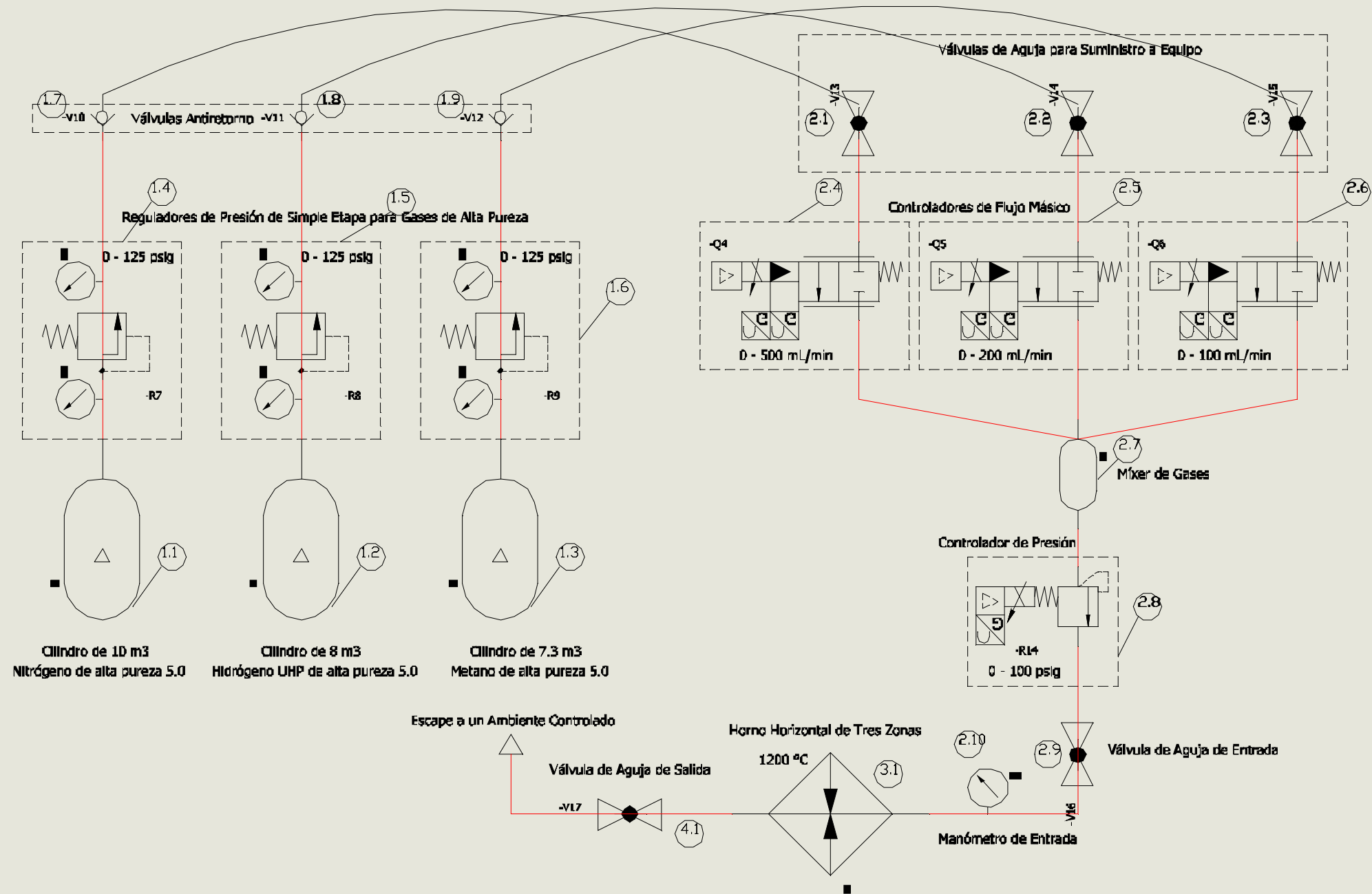
Anexo PLANOS

PLANO 01 : DIAGRAMA DE FLUJO

PLANO 02 : ENSAMBLE GENERAL

PLANO 03 : VISTAS DE DETALLES



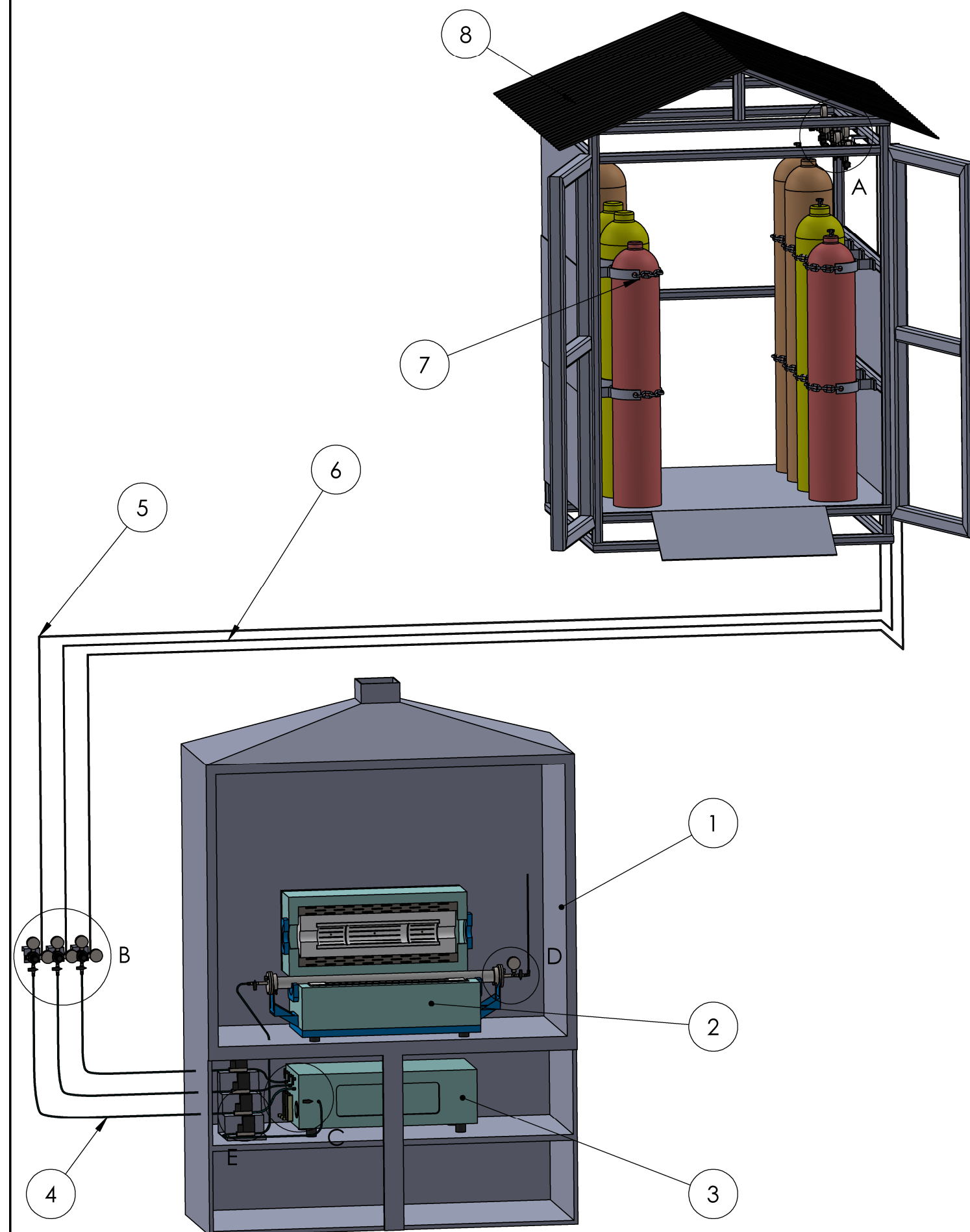


ITEM	DESIGNACIÓN	CANT	ESPECIFICACIONES
1.1	Cilindro de gas	1	Capacidad: 10 m3 para Nitrógeno de alta pureza 5.0
1.2	Cilindro de gas	1	Capacidad: 8m3 para Hidrógeno UHP de alta pureza 5.0
1.3	Cilindro de gas	1	Capacidad: 7.3m3 para Metano de alta pureza 5.0
1.4	Regulador de presión	1	Rango: 0 - 125 psig
1.5	Regulador de presión	1	Rango: 0 - 125 psig
1.6	Regulador de presión	1	Rango: 0 - 125 psig
1.7	Válvula check	1	Material constructivo: Acero inoxidable
1.8	Válvula check	1	Material constructivo: Acero inoxidable
1.9	Válvula check	1	Material constructivo: Acero inoxidable
2.1	Válvula de aguja	1	Material constructivo: Acero Inoxidable
2.2	Válvula de aguja	1	Material constructivo: Acero Inoxidable
2.3	Válvula de aguja	1	Material constructivo: Acero Inoxidable
2.4	Controlador de flujo másico	1	Rango: 0 - 500 mL/min
2.5	Controlador de flujo másico	1	Rango: 0 - 200 mL/min
2.6	Controlador de flujo másico	1	Rango: 0 - 100 mL/min
2.7	Mezclador de gases	1	Material constructivo: Acero inoxidable
2.8	Controlador de presión	1	Material constructivo: Acero inoxidable
2.9	Válvula de aguja	1	Material constructivo: Acero inoxidable
2.10	Manómetro	1	Rango: 0 - 100 psig
3.1	Horno horizontal de tres etapas	1	Temperatura máxima: 1200 °C
4.1	Válvula de aguja	1	Material constructivo: Acero inoxidable

SI NO SE INDICA LO CONTRARIO: LAS COTAS SE EXPRESAN EN MM ACABADO SUPERFICIAL: TOLERANCIAS: LINEAL: ANGULAR:		ACABADO: Sin acabado superficial		REBARBAR Y ROMPER ARISTAS VIVAS		NO CAMBIE LA ESCALA		Revisión Aprobada	
						TÍTULO: Diseño de Sistema Reactor y de Suministro de Gases			
	NOMBRE		FECHA	FIRMA		ESTUDIO Y CARACTERIZACIÓN DE CATALIZADORES METÁLICOS A BASE DE COBRE Y NÍQUEL OBTENIDOS POR EL MÉTODO DE IMPREGNACIÓN PARA LA PRODUCCIÓN DE TRAZAS DE FIBRA DE CARBONO A PARTIR DE GAS METANO			
DIBUJ.	Alvaro Bermejo		25/11/16						
VERIF.	Ing. Jonathan Almirón		25/11/16						
APROB.	Ing. Jonathan Almirón		25/11/16						
						NOMBRE DE DIBUJO Diagrama de Flujo			
			MATERIAL:						
			Tuberías de Acero Inox 316						
			Mangueras de PU						
			PESO: No es relevante		ESCALA: Sin Escala		HOJA 1 DE 3		A3

NOMBRE DE DIBUJO
Diagrama de Flujo

A3



N.º DE ELEM.	N.º DE PIEZA	DESCRIPCIÓN	CANT.
1	Campana Extractora	Marca HNG	1
2	Horno Reactor de Gases	Marca Xinkyo	1
3	Controlador de Temperatura	Marca Xinkyo	1
4	Manguera 6/4 mm	Material: Poliuretano	15 m.
5	Codo 1/4"	Material: Acero Inoxidable 316	12
6	Tubería recta 1/4"	Material: Acero Inoxidable 316	30 m.
7	Rack para soporte de cilindros	con cadena	2
8	Caseta de Cilindros	Estructura: tubo 2" x 1 1/2" Cobertura: TR4	1
9	Cilindro de Nitrógeno UHP 5.0	Capacidad: 8 m3	3
10	Cilindro de Hidrógeno UHP 5.0	Capacidad: 8 m3	3
11	Cilindro de metano UHP 5.0	Capacidad: 7.3 m3	2
12	Estación de Protocolo con regulador	Marca: Argenflow Rango: 0 - 7 bar	3
13	Puesto de Consumo	Marca: Argenflow Rango: 0 - 4 bar	3
14	Conector Recto Neumático	Material: Acero Inoxidable 316	16
15	Caudalímetro	Rango: 0 a 0.3 L/min	3
16	Manómetro	Rango: - 0.1 a 0.15 MPa	2
17	Válvula de Aguja	Material: Acero Inoxidable 316	1
18	Brida refrigerada o no refrigerada	Material: Acero Inoxidable 316	2
19	Controlador de Flujo Másico	Marca: Alicat	3
20	Controlador de Presión	Marca: Alicat	1

SI NO SE INDICA LO CONTRARIO: LAS COTAS SE EXPRESAN EN MM ACABADO SUPERFICIAL: TOLERANCIAS: LINEAL: ANGULAR:		ACABADO: Sin acabado superficial		REBARBAR Y ROMPER ARISTAS VIVAS	NO CAMBIE LA ESCALA	Revisión Aprobada
					TÍTULO: Diseño de Sistema Reactor y de Suministro de Gases	
					ESTUDIO Y CARACTERIZACIÓN DE CATALIZADORES METÁLICOS A BASE DE COBRE Y NÍQUEL OBTENIDOS POR EL MÉTODO DE IMPREGNACIÓN PARA LA PRODUCCIÓN DE TRAZAS DE FIBRA DE CARBONO A PARTIR DE GAS METANO	
					NOMBRE DE DIBUJO	
					A3	
					MATERIAL: Tuberías de Acero Inox 316 Mangueras de PU	
					PESO: No es relevante	
					ESCALA: 1:25	
					HOJA 2 DE 3	



DETALLE A
ESCALA 1 : 5



DETALLE D
 ESCALA 1 : 5



DETALLE E
ESCALA 1 : 5



DETALLE B
ESCALA 1:10



DETALLE C
 FSCAIA 1:5

SI NO SE INDICA LO CONTRARIO: LAS COTAS SE EXPRESAN EN MM ACABADO SUPERFICIAL: TOLERancias: LINEAL: ANGULAR:		ACABADO: Sin acabado superficial		REBARBAR Y ROMPER ARISTAS VIVAS		NO CAMBIE LA ESCALA		Revisión Aprobada	
						TÍTULO: Diseño de Sistema Reactor y de Suministro de Gases			
	NOMBRE		FECHA	FIRMA	ESTUDIO Y CARACTERIZACIÓN DE CATALIZADORES METÁLICOS A BASE DE COBRE Y NIQUEL OBTENIDOS POR EL MÉTODO DE IMPREGNACIÓN PARA LA PRODUCCIÓN DE TRAZAS DE FIBRA DE CARBONO A PARTIR DE GAS METANO				
DIBUJ.	Alvaro Bermejo		25/11/16						
VERIF.	Ing. Jonathan Almirón		25/11/16						
APROB.	Ing. Jonathan Almirón		25/11/16						
			MATERIAL: Tuberías de Acero Inox 316 Mangueras de PU			NOMBRE DE DIBUJO Vistas de Detalles			A3
			PESO: No calculado			ESCALA: 1:25			HOLLA 3 DE 3