



Casa abierta al tiempo

UNIVERSIDAD AUTONOMA METROPOLITANA-IZTAPALAPA

✓ CBI

DONACION POR:  
M.C. Aurora Hernández  
Secretaría Académica CBI

070118

✓ GASIFICACION DE CARBON CATALIZADA POR  
CARBONATOS DE POTASIO, CALCIO Y BARIO

Tesis que presenta la

✓ Q. GLORIA BORDA GUERRA

para la obtención del grado de

✓ MAESTRO EN QUIMICA

Agosto de 1986 ✓

22-11-88 Ben per

ESTA TESIS FUE REALIZADA EN EL AREA  
DE CATALISIS DEL DEPARTAMENTO DE  
QUIMICA DE LA UNIVERSIDAD AUTONOMA  
METROPOLITANA-IZTAPALAPA, BAJO LA  
DIRECCION DEL DR. SERGIO FUENTES  
MOYADO.

A MIS PADRES:

ANA MARIA Y MIGUEL

A MIS HERMANOS:

DARIO, CECILIA, CLARA  
GUSTAVO Y MARTHA

A HUGO ALFONSO

## AGRADECIMIENTOS .

- Al Doctor Sergio Fuentes Moyado, director de la presente tesis.
- Al Doctor Ricardo Gómez Romero, Jefe del Area de Catálisis de la Universidad Autónoma Metropolitana-Iztapalapa.
- Al M. en C. Armando Vázquez Zavala, investigador del Instituto de Física de la UNAM.
- Al Ingeniero Max Asomoza.
- Al M. en C. Alejandro Niño Rojas.

**JURADO ASIGNADO:**

**DR. SERGIO FUENTES MOYADO**

**DR. RICARDO GOMEZ ROMERO**

**DR. ALBERTO ALARCON DIAZ**

# I N D I C E

## INTRODUCCION

### CAPITULO I. CONCEPTOS FUNDAMENTALES

|       |                                                 |    |
|-------|-------------------------------------------------|----|
| 1.1   | Introducción                                    | 1  |
| 1.2   | Clasificación de los sistemas catalíticos       | 3  |
| 1.2.1 | Catálisis homogénea                             | 3  |
| 1.2.2 | Catálisis enzimática                            | 4  |
| 1.2.3 | Catálisis heterogénea                           | 5  |
| 1.3   | Clasificación de los catalizadores heterogéneos | 6  |
| 1.3.1 | Metales                                         | 7  |
| 1.3.2 | No Metales                                      | 8  |
| 1.4   | Características de los catalizadores            | 9  |
| 1.4.1 | Actividad del catalizador                       | 10 |
| 1.4.2 | Selectividad del catalizador                    | 11 |
| 1.4.3 | Area superficial y distribución de poros        | 11 |
| 1.4.4 | Desactivación del catalizador                   | 12 |
| 1.4.5 | Efecto del grado de dispersión                  | 14 |
| 1.5   | Catálisis y Cinética                            | 15 |
| 1.5.1 | Velocidad de reacción                           | 16 |
| 1.5.2 | Adsorción                                       | 20 |

### CAPITULO II. GASIFICACION DEL CARBON

|       |                          |    |
|-------|--------------------------|----|
| 2.1   | Introducción             | 30 |
| 2.2   | El Carbón                | 31 |
| 2.2.1 | Origen                   | 32 |
| 2.2.2 | Proceso de carbonización | 33 |
| 2.2.3 | Constitución química     | 34 |
| 2.2.4 | Estructura del carbón    | 37 |

|       |                                         |    |
|-------|-----------------------------------------|----|
| 2.3   | Antecedentes                            | 38 |
| 2.3.1 | Influencia del catión                   | 41 |
| 2.3.2 | Efecto de los gases de reacción         | 43 |
| 2.3.3 | Mecanismos de reacción e intermediarios | 46 |

### CAPITULO III. TECNICAS EXPERIMENTALES

|       |                                        |    |
|-------|----------------------------------------|----|
| 3.1   | Introducción                           | 50 |
| 3.2   | Preparación de los catalizadores       | 53 |
| 3.2.1 | Método de impregnación                 | 54 |
| 3.3   | Tratamiento Térmico                    | 56 |
| 3.4   | Equipo de reacción                     | 57 |
| 3.4.1 | Características de la balanza          | 60 |
| 3.4.2 | Condiciones de reacción                | 61 |
| 3.5   | Análisis Termogravimétrico (ATG)       | 62 |
| 3.5.1 | Condiciones de operación               | 63 |
| 3.6   | Microscopio Electrónico de Transmisión | 64 |
| 3.6.1 | Alineación                             | 67 |
| 3.6.2 | Calibración                            | 68 |
| 3.6.3 | Técnicas de imagen utilizadas en MET   | 74 |
| 3.6.4 | Condiciones experimentales             | 77 |

### CAPITULO IV. RESULTADOS

|     |                                                                     |     |
|-----|---------------------------------------------------------------------|-----|
| 4.1 | Introducción                                                        | 80  |
| 4.2 | Reacciones de gasificación del carbón en presencia de oxígeno puro  | 85  |
| 4.3 | Reacciones de gasificación del carbón en presencia de aire          | 97  |
| 4.4 | Reacciones de gasificación del carbón en presencia de vapor de agua | 104 |



|       |                                                                             |     |
|-------|-----------------------------------------------------------------------------|-----|
| 4.5   | Reacciones de gasificación del carbón en presencia de oxígeno-vapor de agua | 111 |
| 4.6   | Resultados experimentales de la microscopía electrónica                     | 120 |
| 4.6.1 | Carbonato de Calcio sobre carbón                                            | 122 |
| 4.6.2 | Carbonato de Potasio sobre carbón                                           | 127 |
| 4.6.3 | Carbonato de Bario sobre carbón                                             | 132 |
|       | DISCUSION                                                                   | 137 |
|       | CONCLUSIONES                                                                | 141 |
|       | BIBLIOGRAFIA                                                                | 143 |

## INTRODUCCION

Los recursos probados de carbón son la fuente energética más abundante de que dispone el mundo para hacer frente a las demandas de energía en el Siglo XXI. Esto ha motivado a muchas empresas a estudiar la obtención de productos gaseosos a base de la gasificación del carbón. Si bien en el presente momento la disminución en los precios del petróleo ha retardado por algún tiempo la utilización industrial de estos procesos se prevee que ya a finales de los 80 se empezará a usar como fuentes alternas para obtener combustibles y petroquímicos. Una área prometedora para la eficiencia y economía de la gasificación del carbón es el uso de catalizadores, los cuales aumentan la velocidad y realzan la selectividad para la obtención de los productos deseados.

La ventaja de estos procesos de gasificación catalítica es su gran versatilidad, ya que pueden ser aplicados a cualquier sustancia sólida que contenga carbón como son los residuos celulósicos del papel, los residuos del petróleo, etc.

El estudio de la gasificación del carbón empleando como catalizadores carbonatos, alcalinos y alcalino-térreos se llevó a cabo en cuatro etapas. Antecedentes, preparación de catalizadores, caracterización por microscopía electrónica, evaluación catalítica en una termobalanza.

En los antecedentes se analizan los avances logrados por varios investigadores, teniendo en cuenta nuevas técnicas experimentales y el estudio cuidadoso del comportamiento del material carbonáceo empleado.

En la segunda etapa fueron preparados los catalizadores por el método clásico de impregnación del carbón a partir de sales alcalinas, carbonato de bario, de calcio y de potasio al 5 y 10% en peso de metal.

Posteriormente se caracterizó el tamaño promedio de partícula y la fase activa involucrada para cada uno de los catalizadores por microscopía electrónica.

Finalmente la reacción de gasificación del carbón, se estudió en una balanza electromagnética bajo diferentes medios gaseosos ( $O_2$ ,  $N_2+H_2O$ ,  $O_2-H_2O$ , Aire) a presión atmosférica en el intervalo de temperatura de 250 a 450°C,

obteniendo la velocidad de gasificación para cada catalizador de las variaciones de peso en un intervalo de tiempo a temperatura constante.

## CONCEPTOS FUNDAMENTALES

### 1.1. INTRODUCCIÓN

La catálisis agrupa todos los procesos que aceleren u orienten una reacción química sin modificar el balance final entre reactivos y productos. (1)

La palabra catálisis fue empleada por primera vez en el siglo XIX para dar reconocimiento a una fuerza desconocida por la cual al introducir una sustancia extraña a un sistema se llevan a cabo reacciones difíciles de realizar. A esta sustancia extraña de naturaleza orgánica, inorgánica o biológica se le denominó catalizador.

A finales del Siglo XIX la utilización del hierro como catalizador en la síntesis de amoníaco fue la primera aplicación a gran escala realizada por F. Haber. Posteriores aplicaciones a la industria fueron; el pentóxido de Vanadio para la fabricación de ácido sulfúrico, así como mallas de platino para la síntesis de ácido nítrico. A partir de la creciente importancia industrial de los catalizadores su estudio fue adquiriendo carácter científico.

La trascendencia actual de los catalizadores se manifiesta en la segunda mitad del Siglo XX con la era del petróleo. El uso intensivo de este para su transformación en productos que eleve el nivel de vida, tales como fibras sintéticas, plásticos, gasolinas, combustibles insecticidas, etc., trajo como consecuencia la aplicación cada vez más creciente de procesos catalíticos.

Actualmente el 90% de todos los procesos de transformación química son de naturaleza catalítica. Como ejemplo se puede citar el proceso de transformación catalítica de gasolinas que ha permitido elevar el índice de octano de este combustible para su utilización en motores de alta eficiencia. Paralelamente a esto, los niveles de contaminación se ven reducidos. Es posible instalar catalizadores en el escape de los gases de combustión de los automóviles que permiten reducir al mínimo la contaminación por monóxido de carbono y óxidos de nitrógeno. Los catalizadores que se utilizan son metales de transición (Pt, Pd, Rh, Ir, Re) soportados en óxido de aluminio parcialmente hidratado.

La presencia de un catalizador en el sistema de reacción se limita a modificar la velocidad de transformación. El catalizador no se considera ni reactivo ni producto en

la reacción, su función es la de abrir un nuevo camino el cual requiere de una menor energía de activación. Esta nueva vía de reacción es energéticamente más favorable, aún cuando el número de etapas de reacción sea mayor.

## 1.2 CLASIFICACION DE LOS SISTEMAS CATALITICOS

La catálisis en general puede clasificarse dependiendo de la naturaleza del medio reaccionante en: catálisis homogénea, catálisis enzimática y catálisis heterogénea.

### 1.2.1 Catálisis homogénea

En la catálisis homogénea el catalizador y las especies reaccionantes constituyen una sola fase. El catalizador se encuentra homogéneamente distribuido, por lo cual la velocidad de reacción es igual en cualquier punto del sistema. Un ejemplo clásico de reacciones catalíticas en fase homogénea lo constituye la hidroformilación de olefinas para la obtención de aldehídos. La reacción se conoce industrialmente como proceso "oxo" y el catalizador que se utiliza es el

hidruro de Tetracarbonil Cobalto I.

### 1.2.2 Catálisis enzimática

Debido a la naturaleza biológica del catalizador, la catálisis enzimática tiene un lugar aparte. Los catalizadores enzimáticos son sustancias orgánicas muy complejas. Son producidas por células vivientes de animales y plantas y llevan a cabo reacciones de las cuales depende la vida.

### 1.2.3 Catálisis heterogénea

En esta clasificación el catalizador es insoluble en los sistemas químicos en los cuales provoca la transformación constituyendo una fase distinta generalmente sólida. Existen dos fases y una superficie de contacto, la reacción se lleva a cabo en la interfase siendo el fluido una reserva de moléculas por transformar o ya transformadas. Al menos uno de los reactivos (gas o líquido) debe estar enlazado con la superficie del catalizador (adsorción). El fenómeno catalítico es inducido por el campo de fuerza del sólido.



do (valencias libres u orbitales enlazantes).

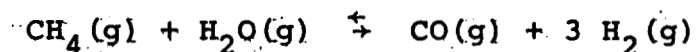
Un catalizador heterogéneo generalmente está constituido de tres elementos principales: fase activa, soporte y promotores.

La fase activa o superficie catalítica es la responsable directa de la actividad y puede ser clasificada en función de las características electrónicas que presenta: conductor, semiconductor y aislante. En la superficie de contacto ocurre un rearrreglo electrónico entre las moléculas reaccionantes y la superficie del catalizador.

En ocasiones se requiere ofrecer la mayor superficie de contacto posible entre las moléculas de reactivo y la fase activa, esto se logra utilizando una matriz o soporte para dispersar. Cuando se trata de catalizadores de metales nobles como Pt, Pd, Rh, etc., este soporte es indispensable para disminuir el costo del catalizador.

Una fase activa en ocasiones requiere un promotor de sus funciones catalíticas. Se conocen dos efectos promotores: a) estabilización de la fase activa y b) exaltación de las propiedades electrónicas y/o catalíticas. Un promotor no es un catalizador ya que por sí mismo es incapaz de

efectuar la reacción. En el proceso de reformación para obtener gas de síntesis



el catalizador utilizado industrialmente está compuesto de Ni con fase activa al 25% en peso,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  como soporte 54%, CaO al 14% en peso y  $\text{SiO}_2$  al 0.1% en peso como promotores.

### 1.3 CLASIFICACION DE LOS CATALIZADORES HETEROGENEOS

La selección adecuada de la especie activa de un catalizador es el fundamento de un diseño adecuado del mismo. La actividad, la selectividad y la vida del catalizador, dependen de la forma directa de la naturaleza de la fase activa empleada.

Por esta razón un catalizador suele clasificarse según las características de la fase activa que lo compone. En general, se distinguen dos grupos principales. El primero está formado por los elementos y compuestos que presentan propiedades de conductores electrónicos, en el segundo se

agrupan los sólidos carentes de electrones libres,

En esta clasificación los componentes del primer grupo se identifican con metales y semiconductores y durante el proceso catalítico dan lugar a la formación de especies intermediarias de tipo radical. Los del segundo grupo originan especies de tipo iónico.

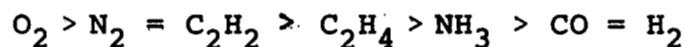
### 1.3.1 Metales

Los catalizadores actúan según un esquema de reversibilidad, es decir, que los que son activos en reacciones de hidrogenación, también lo son en procesos de deshidrogenación, este caso se presenta en catalizadores metálicos que encuentran su mayor aplicación en reacciones de adición o eliminación de hidrógeno.

Dentro de estos catalizadores, ocupan un lugar muy especial los metales de transición los cuales quimisorben reversiblemente y poseen una función catalítica. La acción de estos catalizadores es debida principalmente a la presencia de átomos coordinados de forma incompleta que contienen orbitales "d" disponibles y que son los que dan

lugar a las propiedades químicas,

El calor de adsorción de diferentes gases sobre estos metales sigue el siguiente orden:



### 1.3.2 No metales

Se dividen de acuerdo a su conductividad en:

#### 1. Óxidos metálicos semiconductores

Los catalizadores preparados a partir de óxidos metálicos se dividen en dos grupos. El primero lo forman los óxidos estequiométricos; el segundo lo componen los óxidos no estequiométricos que por la acción del calor ganan o pierden oxígeno de la superficie, y presentan cierta conductividad eléctrica, este grupo de catalizadores está integrado por óxidos de los elementos de las tres series de transición y presentan excelentes propiedades catalíticas en procesos de oxidación por la facilidad que presentan de intercambiar oxígeno superficial.

## 2. Oxidos metálicos aislantes (ácidos y bases)

Forman parte de este grupo los catalizadores preparados con óxidos metálicos estequiométricos, de gran utilidad en procesos de isomerización, hidratación, etc. Generalmente son compuestos, carentes de electrones libres y durante el proceso catalítico dan lugar a intermedios iónicos tipo ión carbonio.

En la superficie de estos sólidos se ha demostrado la presencia de centros activos básicos y ácidos.

El catalizador más importante de este grupo es el formado por Alúmina dispersa en una matriz de sílice.

### 1.4 CARACTERISTICAS DE LOS CATALIZADORES

Las propiedades que debe reunir un catalizador para su efectividad deben ser:

- Actividad: que sea capaz de obtener conversiones aceptables o condiciones de operación razonables (presión y temperaturas bajas).

- Estabilidad química: cuando presenta resistencia al envenenamiento.
- Estabilidad física: debe ser resistente al cambio de estructura cristalina.
- Estabilidad mecánica: que sea resistente a la abrasión y a la erosión.
- Propiedades térmicas: esto es, eliminación de los fenómenos de transferencia de calor.
- Regenerabilidad: en el caso de que sean necesarias regeneraciones sucesivas. Reproducibilidad en su preparación.

#### 1.4.1 Actividad del catalizador

La actividad se define como la cantidad de reactante que se transforma (en determinadas condiciones que incluyen temperatura, presión y velocidad espacial) al entrar en contacto con el catalizador. Un catalizador con alta actividad permite llevar a cabo la reacción a bajas temperaturas, a una presión conveniente y con bajo tiempo de con-

tacto, como resultado se minimizan posibles degradaciones térmicas y disminuye la energía.

#### 1.4.2 Selectividad del catalizador

Cuando se lleva a cabo una reacción catalizada puede ser que sean posibles otras reacciones, las cuales no son muy deseables ya sea porque sus productos permanezcan adsorbidos o porque no tengan interés alguno, por tanto disminuye el rendimiento de los productos aprovechables. Uno de los factores de mayor importancia en la consideración de un catalizador, explica por qué las reacciones catalizadas son más simples que las reacciones homogéneas puramente térmicas. Orientar la selectividad de un catalizador es necesario cuando el sistema a transformar puede evolucionar en las condiciones de operación en varias direcciones termodinámicamente posibles.

#### 1.4.3 Area superficial y distribución de poros

En catalizadores heterogéneos, es característico una estructura microporosa de notable complejidad, que pueden tener una superficie interna superior a los

1,000 m<sup>2</sup>/g. Las reacciones catalíticas son sin duda fenómenos superficiales que se ven favorecidas por catalizadores de área elevada. El tamaño de los poros es importante ya que permiten la entrada y salida de reactivos y productos de la reacción. Se establece un compromiso entre la distribución de tamaños de los poros y la superficie total del catalizador, donde intervienen fenómenos de transferencia de materia y calor y la cinética de la propia reacción química.

Por otro lado, áreas superficiales elevadas en varias reacciones facilitan la degradación del producto. En estos casos se prefiere el uso de catalizadores de área superficiales bajas con el fin de conseguir valores adecuados de selectividad al producto que se quiere obtener.

#### 1.4.4 Desactivación del catalizador

Un catalizador es estable cuando su actividad y selectividad se mantienen casi invariables frente al tiempo de utilización. La estabilidad de un catalizador implica resistencia a los venenos presentes en la corriente de reactivos que son transformados.



El envenenamiento es un problema de selectividad de adsorción. Los venenos se adsorben fuertemente sobre el catalizador y en forma preferencial, impidiendo que las moléculas de reactivo tengan oportunidad de transformarse sobre los centros activos. En otros casos no sólo origina la eliminación de centros catalíticamente activos, sino que actuando como nuevos centros catalizan la reacción a productos no deseables.

Existen otras sustancias llamadas promotores, su efecto es contrario, debido a que su presencia en el catalizador en pequeñas cantidades aumenta la velocidad de la reacción en forma considerable.

Un catalizador envejece cuando presenta una caída lenta en la actividad, si la caída es brusca, se dice que el catalizador está envenenado. El envejecimiento por su lentitud se le atribuye a una recristalización de la masa y/o a una disminución del área específica. El envejecimiento generalmente es frecuente para catalizadores que se han trabajado a alta temperatura.

Este envejecimiento irreversible no se debe confundir con la desactivación del catalizador debido a la formación de depósitos en la superficie, como la carbonización, que

es común en las reacciones catalíticas de hidrocarburos y se explica por el depósito de productos no volátiles o de coke, su activación se puede hacer mediante el arrastre de vapor de agua o por combustión en corriente de aire.

El envenenamiento puede ser reversible o irreversible, según las condiciones de trabajo. La regeneración de un catalizador envenenado se puede hacer mediante una oxidación seguida de una reducción.

#### 1.4.5 Efecto del grado de dispersión

Otro factor que influye sobre las características funcionales de un catalizador, es su dispersión sobre el soporte. Típicamente se puede determinar el tamaño y orientación de los cristales que se forman en la superficie del soporte. Aunque en algunos casos es difícil porque existen catalizadores donde la fase activa está en concentraciones muy pequeñas que no forman grupos.

El grado de dispersión es definido como el porcentaje de átomos o moléculas de fase activa, situadas en la super-

ficie del catalizador, respecto del total presente en toda la masa catalítica.

Existen reacciones donde la actividad específica del catalizador es independiente de su forma de preparación. Estos sistemas Boudart<sup>(3)</sup> los llamó reacciones fáciles. En el caso donde la actividad depende de la forma de preparación del catalizador, son sistemas sensibles a la estructura, se consideran como reacciones difíciles.

## 1.5 CATALISIS Y CINETICA

El estudio de la velocidad de reacciones catalíticas, así como de los factores que influyen sobre ella, es un tema de gran amplitud e interés, tanto desde el punto de vista fundamental, como bajo un aspecto de aplicación industrial.

En una reacción sencilla, el modelo cinético caracterizará únicamente la velocidad o actividad del catalizador. Cuando la reacción principal coexiste con otras, el modelo debe describir no sólo la actividad, sino la selectividad del catalizador.

En general, el estudio de la velocidad de una reacción o el planeamiento de un modelo cinético, se unifica atendiendo fundamentalmente los siguientes objetivos:

1. Conocer la influencia de diferentes variables de operación sobre la dinámica de reacción.
2. Profundizar en el conocimiento o esclarecer el mecanismo de reacción.
3. Determinar una expresión matemática que describa la cinética de la reacción con el objeto de posibilitar el desarrollo de una ecuación de diseño del reactor donde el proceso químico podría llevarse a cabo industrialmente.

Cuando el modelo cinético carece de una base teórica, hay que tener en cuenta los intervalos de variables donde se ha determinado con objeto de marcar las limitaciones de la ecuación empírica correspondiente.

#### 1.5.1 Velocidad de reacción

En las reacciones catalíticas heterogéneas, reactan-

tes y productos se encuentran generalmente en fase gaseosa dando lugar a sistemas de contacto gas-sólido.

La velocidad suele expresarse como las moles de una sustancia producida o consumida por unidad de tiempo y unidad de peso o volumen del catalizador.

$$v = \frac{1}{W} \frac{dn}{dt} = k n_A^n n_B^m$$

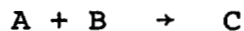
$W$  = peso o volumen del catalizador

A veces, los fenómenos de transferencia de calor y de materia, que tienen lugar durante el proceso, pueden enmascarar los efectos reales de algunas variables. En consecuencia, conviene plantear la experimentación de forma adecuada con objeto de eliminar o minimizar este tipo de fenómenos.

### 1. Efecto de la concentración

En el caso de reacciones elementales como por ejem-

plo:



se considera que la transformación se produce cuando una molécula de A interacciona con una molécula de B. La velocidad de reacción será proporcional al número de colisiones entre las moléculas A y B (con una cierta energía) y por tanto dependerá de la concentración de ambos compuestos.

La velocidad de transformación de A se puede expresar:

$$-v_A = kC_A C_B$$

Este no puede ser el caso de una reacción catalizada, puesto que hay una función del catalizador y en consecuencia la velocidad de la reacción en presencia de éste no responderá a la ecuación deducida de la estequiometría del sistema. Es decir, en reacciones complejas que transcurren a través de diversos pasos intermedios, siguiendo mecanismos más complicados debidos a la acción del catalizador.

Sin embargo, la expresión cinética tendrá una forma

semejante a la obtenida en el tratamiento de reacciones elementales que igualmente, señalará el efecto de la concentración de reactantas y productos sobre la dinámica del sistema.

$$v = k_f(C_i) \qquad v = k C_A C_B C_{cat}.$$

## 2. Efecto de la temperatura

La ecuación de Arrhenius relaciona la constante de velocidad  $K$  con la temperatura absoluta de reacción ( $^{\circ}K$ ) y ha sido confirmada experimentalmente:

$$K = A e^{-E/RT}$$

$$\ln K = \ln A - \frac{E}{RT}$$

$A$  = factor de frecuencia

$E$  = energía de activación de la reacción

$R$  = constante de los gases y es expresada en  
cal/mol. grado

La energía de activación se interpreta como la energía

que deben adquirir los reactantes para que la transformación se lleve a efecto. Su valor se calcula representando el  $\ln K$  frente al inverso de la temperatura absoluta y hallando la pendiente de la recta.

La presencia de un catalizador en medio de la reacción, normalmente reduce la energía de activación del sistema facilitando así la transformación química.

En la Figura 1 se muestra el diagrama energético de una reacción exotérmica, en donde la línea continua representa la reacción química en ausencia del catalizador y la línea de trazos corresponde a una reacción catalizada. De igual forma en la Figura 2 se representa una reacción endotérmica.

#### 1.5.2 Adsorción

Dentro del campo de la catálisis heterogénea, se denomina adsorción la interacción entre la superficie de un sólido catalíticamente activo con alguno de los compuestos que intervienen en la reacción química.



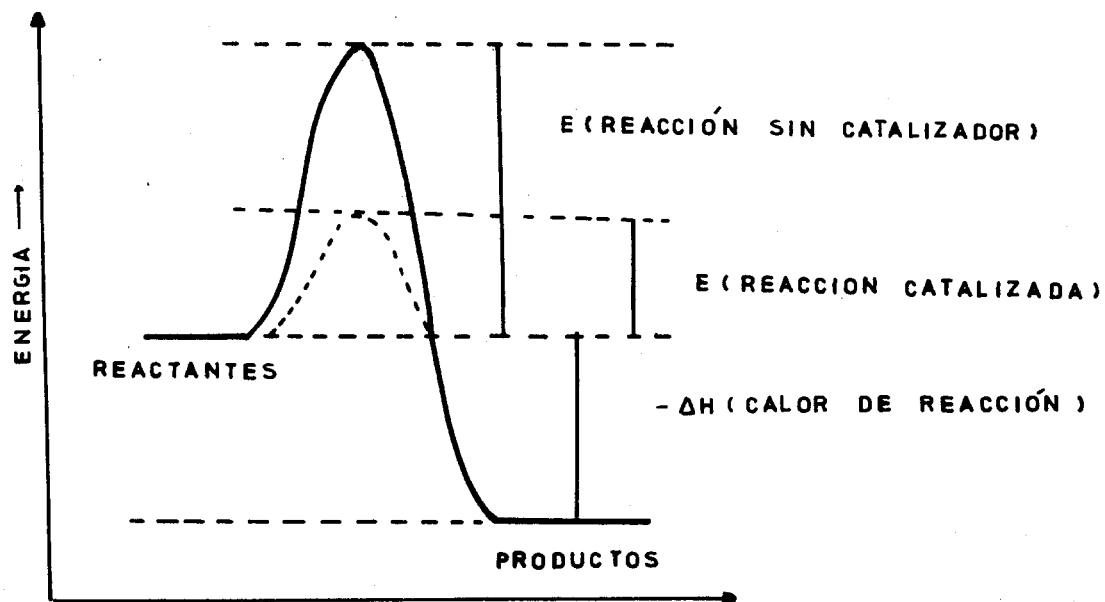


FIG I-1 REACCIÓN EXOTERMICA

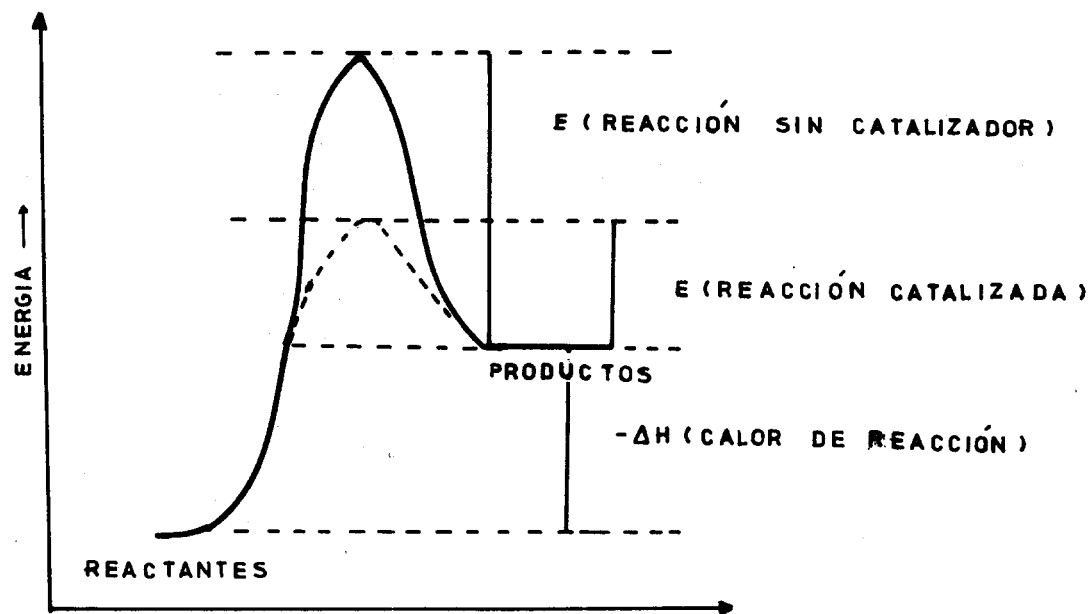


FIG I-2 REACCIÓN ENDOTERMICA

Este paso tiene lugar antes de que la reacción superficial se lleve a cabo y por este motivo, los catalizadores deben poseer adecuadas propiedades adsorbentes, además de mostrar las funciones catalíticas necesarias.

La adsorción siendo un fenómeno de superficie, va a depender del área específica del sólido, de las fuerzas que existen en su superficie y de las características electrónicas del adsorbato.

En general, se distinguen dos tipos de adsorción: El, primero, en el que determinadas moléculas son adsorbidas por la superficie de ciertos sólidos, debido a la tendencia que tienen estas superficies a saturar sus valencias libres, (covalentes o electrónicas). A este tipo de adsorción donde se forman nuevos enlaces entre el gas y el sólido se denomina Quimisorción y su naturaleza corresponde a una verdadera reacción química.

La otra forma de adsorción se denomina adsorción física o fisisorción, en este sistema la fuerza que atrae a las moléculas hacia la superficie de el sólido son semejantes a las que originan la condensación de un vapor (fuerzas de Van der Waals), o sea energías débi-

les entre el adsorbato y el adsorbente, por lo que la fuerza de unión entre ambos es pequeña.

De forma general, puede admitirse que en los catalizadores:

a) La actividad catalítica es inversamente proporcional a la energía de activación de la quimisorción del reactante o reactantes.

b) La actividad catalítica es directamente proporcional al grado de recubrimiento del reactante quimisorbido.

Son de interés por tanto, sólidos capaces de grandes recubrimientos con energías de adsorción lo más pequeñas posibles.

Para distinguir entre un tipo y otro de adsorción se usan varios criterios, y aunque parezca obvia su diferencia, algunas veces se puede confundir una con la otra:

### 1. Velocidad de adsorción

En la adsorción física el equilibrio se establece instantáneamente debido al bajo valor de la energía de activación (5-10 Kcal/mol), sin embargo en la quimisorción la energía de activación es elevada y se supone una velocidad de adsorción relativamente lenta. La velocidad de quimisorción se afecta sensiblemente por cambios en la temperatura de operación.

### 2. Velocidad de desorción

En la fisisorción se necesita pequeña energía de activación para que ocurra, es rápida.

La quimisorción necesita una energía de activación elevada, es lenta.

### 3. Calor de adsorción

**Fisisorción:** Del orden de los calores de licuefacción ( $\approx 10$  Kcal/mol).

Quimisorción: Del orden de una reacción química  
( $\approx 20$  Kcal/mol).

#### 4. Especificidad

Fisisorción: No específica (puede ocurrir en cualquier punto de la superficie).

Quimisorción: Altamente específica (requiere de ciertos sitios de la superficie).

#### 5. Rango de temperatura

En la adsorción física o fisisorción la temperatura de ebullición del adsorbato deberá ser igual a la temperatura de operación. Pero cuando el sólido es poroso, aunque la temperatura de ebullición esté por abajo de la temperatura de operación, ocurre la fisisorción.

Quimisorción: Intervalos bastante alejados del punto de ebullición del gas.

Para entender los cambios de energía involucrados en la adsorción, se utilizan los diagramas de energía potencial de Lennard-Jones.

En la Figura 3 se presenta la quimisorción de un átomo de reactivo en la superficie de un sólido.

En la Figura 4 se hace notar que cuando la molécula de adsorbato se acerca más a la superficie, debido a la formación de dipolos inducidos, la energía potencial se va acercando a un mínimo. En este mínimo de energía, la adsorción física ocurre. Cuando la molécula de gas adsorbida se acerca más a la superficie del sólido, las interacciones de las nubes electrónicas, tanto del adsorbato como del adsorbente, provocarían repulsiones electrónicas que traerían en gran aumento la energía potencial.

El calor de adsorción está dado por la diferencia de energía del adsorbato cuando está infinitamente alejado del adsorbente, y la energía del estado de equilibrio con la superficie.

Se puede pasar de la fisisorción a la quimisorción si hacemos variar la temperatura. Esto sucede porque al tener la especie físicamente adsorbida y al elevar la tem-

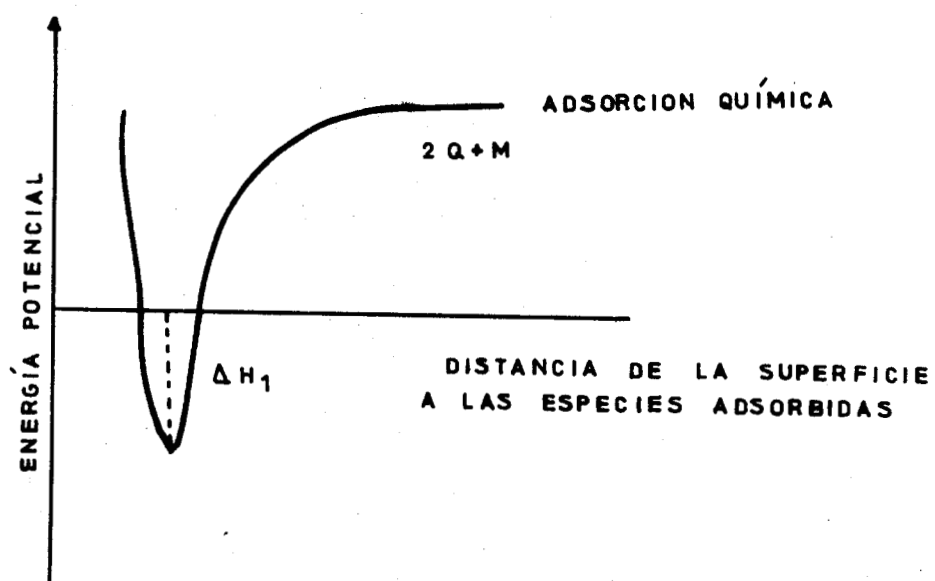


FIG I-3

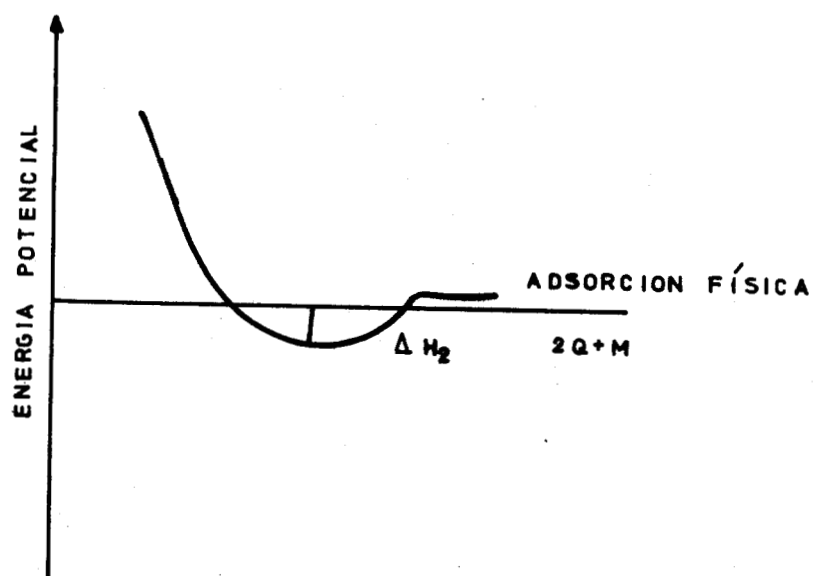


FIG I-4 DIAGRAMAS DE LA ENERGÍA POTENCIAL EN  
FUNCIÓN DE LAS ESPECIES ADSORBIDAS QUÍMICAMENTE,

peratura, las capas adsorbidas físicamente disminuyen, pero se aumenta la energía cinética de las moléculas.

Estos fenómenos tanto el de quimisorción como el de fisisorción se pueden estudiar en un sistema donde se determina el volumen adsorbido a diferentes temperaturas y presión constante. El resultado es una isóbara de adsorción.



## BIBLIOGRAFIA

1. S. J. Thomson, G. Webb. Heterogeneous Catalysis. (University of Glasgow, 1968).
2. Bond, G. C., Catalysis by Metals (Ed. Academic Press, Londres 1964).
3. Germain, J. E. Catalyse Heterogene (Ed. Dunod Francia 1959).
4. Thomas, J. M. y Thomas, W. J. Introduction to the principles of heterogeneous catalysis (Ed. Academic Press, Nueva York 1967).
5. Jesús Blanco, Ricardo Linarte. Fundamentos y aplicaciones industriales. Instituto Mexicano del Petróleo, México 1974).

## GASIFICACION DEL CARBON

### 2.1 INTRODUCCION

La combustión del carbón ha sido desde hace mucho tiempo una de las principales fuentes de energía en el mundo ocupando un papel muy significativo en el desarrollo industrial para la solución de problemas energéticos. La conversión catalítica del carbón a combustibles líquidos y gaseosos ha sido demostrada mediante diferentes técnicas experimentales, siendo esta transformación un proceso económicamente aceptable, de tal forma que permita que sus derivados desempeñen un papel importante en la substitución de los combustibles derivados del petróleo y del gas natural.

Las investigaciones sobre la gasificación del carbón se han orientado por el empleo de catalizadores, teniendo en cuenta los problemas inherentes a todo proceso catalítico, tales como: el control de la selectividad y la actividad, la presencia de impurezas inorgánicas, los mecanismos del comportamiento catalítico dependiendo del tipo de catalizador y de la atmósfera gaseosa, etc. Otros factores que influyen pueden ser la naturaleza y estructura química de los materiales carbonáceos empleados.

070118

En los últimos años el interés en este campo ha aumentado significativamente y notables avances han sido realizados sobre el entendimiento de este fenómeno catalítico.

## 2.2 EL CARBON

### 2.2.1 Origen

El carbón se origina principalmente a partir de los organismos del reino vegetal, y está sometido a procesos geológicos de acción bacterial, sepultamiento, compactación y calentamiento geotérmico. El carbón comienza a formarse de la descomposición de las plantas bajo condiciones de humedad principalmente subáreas. La forma usual por la que se inicia la formación de carbón es un pantano en el que se acumule material vegetal sin el aporte de oxígeno que tendría lugar en un bosque o en cualquier suelo poroso. Al ser gradualmente comprimida esta acumulación pantanosa de material vegetal, el agua y el oxígeno son expulsados, hasta que en los carbones más transformados los restos pueden llegar a ser de carbono casi puro. Conforme la materia vegetal primitiva se somete a presiones y temperaturas cada vez más elevadas, el carbón sufre una serie de cambios del mismo modo que una roca metamórfica cambia a diferentes

asociaciones de minerales.

El grado más bajo de carbonización es simplemente una acumulación de restos de troncos y de plantas verdes que ha sufrido solamente descomposición parcial y en la que se suele distinguir con facilidad los diferentes tipos de plantas. Esta materia, generalmente de color pardo se llama Turba y se usa como combustible en regiones donde no existe carbón de mayor grado de transformación. Las áreas pantanosas donde se forma la Turba se llaman Turberas.

Cuando la Turba es sometida a una mayor profundidad y temperatura se convierte en un tipo de carbón llamado bituminoso, que es de color negro o pardo oscuro, blando y frágil, no brilla mucho al romperse y es característico de las capas de carbón que se encuentran en la mayoría de las regiones excepto en las de gran actividad tectónica.

El más alto grado de carbonización se encuentra en la antracita (carbón de piedra) que es muy duro, brillante de fractura regular y está compuesto en gran parte por carbono puro. La transformación de la materia orgánica en carbono elimina del carbón las materias que no se queman por completo y por ello, la antracita no produce humo prácticamente<sup>(56)</sup>.

### 2.2.2 Proceso de carbonización

La carbonización es el proceso de cambio químico y físico que se realiza por la temperatura, presión y tiempo impuesto sobre los componentes orgánicos que sobreviven al proceso de formación de la Turba. Estas etapas del proceso de carbonización se denominan rangos, indicando la madurez del carbón.

El rango de un carbón puede determinarse mediante parámetros generales, tal como la reflectancia, contenido de humedad y contenido de materia volátil, o mediante parámetros esencialmente químicos, tales como el contenido de carbono o hidrógeno y el valor calorífico.

Entre los principales cambios físicos que originan la carbonización se tiene la reducción en el contenido de agua, aumento de la densidad, disminución de la porosidad y aumento del índice de refracción en las etapas finales. Los cambios químicos que ocurren son la condensación, polimerización, aromatización y pérdida de grupos funcionales, es decir, las funciones que contienen O, S, N, unido a la estructura molecular del carbón. La polimerización y con-

densación se presentan como una extensión del proceso de humificación que se realiza en los carbones de categoría inferior. El resultado neto de estos cambios es un enriquecimiento continuo pero no lineal del carbón con el aumento de la categoría.

### 2.2.3 Constitución química

Por analogía con el término mineral aplicado a las rocas, cada componente microscópicamente identificable del carbón se denomina un maceral, de acuerdo con la clasificación de Stopes/Heerlen (Manual Internacional 1972). Los tres principales grupos de macerales son: restos de componentes leñosos y húmicos denominados humita o vitrinita, en los carbones de bajo y alto rango respectivamente; los restos de planta ricos en lípidos, tales como las resinas, ceras, esporas, cutículas y cuerpos algales, son denominados liptinita; y las más duras y frágiles partículas ricas en carbono, son llamadas inertinita. Este último grupo contiene varios macerales que están presentes en todos los rangos, y que presentan los compuestos más aromáticos y oxidados. Algunos macerales del grupo

de la inertinita son posiblemente restos de oxidación biológica o de fuegos forestales. La huminita en los carbones café y la vitrinita en los carbones duros bituminosos, son los componentes más comunes.

La composición química está constituida por una parte de material mineral y otra parte de materia orgánica.

La materia mineral representa frecuentemente el 8% del carbón. Los constituyentes principales son aluminio-silicatos, carbonatos (calcita, dolomita, siderita), sulfuros, principalmente pirita  $\text{FeS}_2$ . La identificación de estos compuestos se ha llevado a cabo mediante el empleo de técnicas tales como termogravimetría, espectroscopía mossbauer, difracción de rayos X, etc., generalmente después de la eliminación de materia orgánica por mineralización a bajas temperaturas, (menores a  $200^\circ\text{C}$ ) por medio de oxígeno activado en un campo de radio frecuencia.

La materia orgánica está constituida por varios grupos funcionales, principalmente aromáticos, que contienen hidróxilos, ésteres, éteres, carboxilos, así como

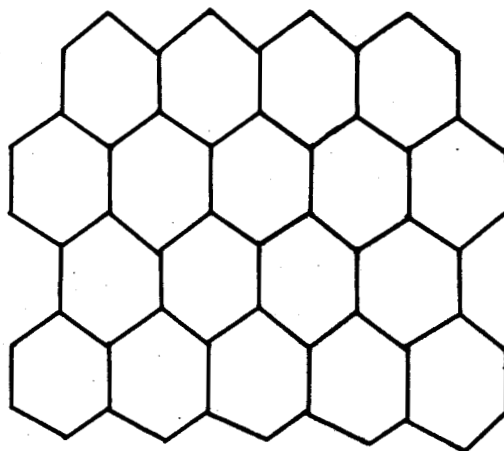


FIG III-1

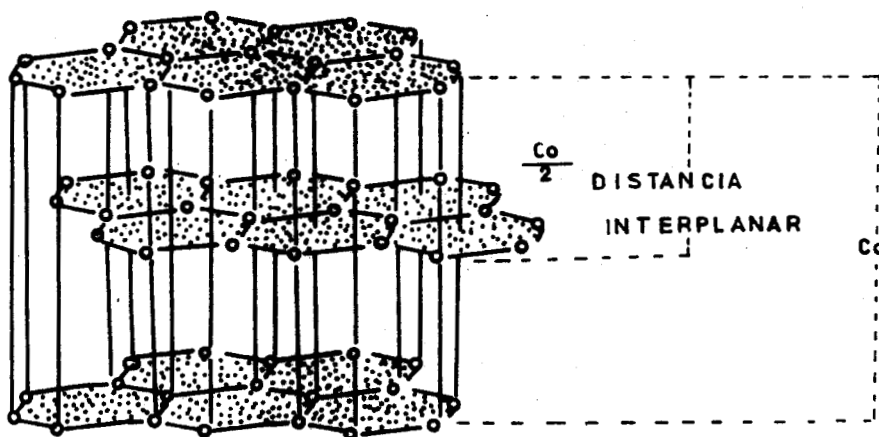


FIG III-2

ESTRUCTURA DEL CARBÓN.



también estructuras heterocíclicas que contienen azufre y nitrógeno<sup>(57)</sup>.

El azufre inorgánico frecuentemente en forma de pirita es un componente presente en casi todos los carbones.

#### 2.2.4 Estructura del carbón

La estructura del carbón generalmente consiste de una sucesión de láminas hexagonales paralelas al plano basal, superpuestas y unidas por átomos de carbono. La distancia entre los átomos de carbono que forman las láminas es de  $1.42 \text{ \AA}$  y la distancia interplanar es de  $6.69 \text{ \AA}$ <sup>(58)</sup>.

La Figura II.1-II.2 muestra una estructura de este tipo.

El enlace entre los átomos de carbono en la lámina es covalente, por lo tanto es un enlace fuerte, mientras que el enlace interplanar es de tipo de Van der Waals y de ahí que sea débil.

### 2.3 ANTECEDENTES

Los procesos para la conversión de carbón con vapor,  $O_2$ ,  $CO_2$ ,  $H_2$  en combustibles gaseosos o petroquímicos son bases fundamentales y de interés en la gasificación catalítica.

Antes de 1975 la mayoría de los estudios realizados sobre gasificación del carbón fueron investigaciones empíricas de la eficiencia de varios minerales, metales, sales inorgánicas como promotores de velocidad. En la última década la conversión del carbón como una alternativa de energía ha sido considerada por existir mundialmente un número probado de reservas muy elevado. Investigaciones sobre la gasificación catalítica han sido concentradas sobre la más abundante reserva mineral "El carbón".

Durante mucho tiempo varios investigadores han estudiado el aumento de la gasificación reactiva de materiales carbonáceos con catalizadores de carbonatos alcalinos.

La actividad catalítica generalmente ha sido medida bajo diferentes condiciones de presión, temperatura, tipo

de carbón, medio gaseoso, etc.

A elevadas temperaturas el carbón es convertido en productos gaseosos por reacción con  $O_2$ ,  $CO_2$ , vapor de agua, e  $H_2$ . Es conocido que las velocidades de reacciones de gasificación pueden ser aumentadas por la presencia en el sólido de impurezas inorgánicas o aditivas. Durante la gasificación estos materiales inorgánicos son modificados pero no consumidos. Por tanto el papel que realizan en estas reacciones es considerado catalítico y a estos procesos se les ha reconocido universalmente como "gasificación catalítica".

Se ha reportado que algunos parámetros del carbón como área superficial contenida en su sistema de microporos, la distribución en su estructura química, y la diversidad de minerales combinados, tienen influencia en la velocidad de gasificación.

Recientemente han aparecido estudios sobre el uso de catalizadores para promover la gasificación de materiales celulósicos. Yokoyama<sup>(6)</sup>, Ross y Fong<sup>(7)</sup> reportaron que el KOH y el  $K_2CO_3$  promueven la gasificación con vapor, de varias sustancias a un grado comparable con la observada

para el carbón. Por otra parte Kawai<sup>(8)</sup> gasificó celulosa en contacto con catalizadores de metales nobles soportados y reportó la producción de hidrógeno, CO y CH<sub>4</sub> a 573°K. Kikuchi<sup>(9)</sup> examinó la gasificación de residuos de refinería del petróleo (líquidos a elevadas temperaturas), inyectados dentro de un reactor de lecho fluidizado que contenía compuestos de metales alcalinos soportados en esferas de alúmina.

Basados en los resultados obtenidos en estas investigaciones, es apropiado decir que los catalizadores efectivos de gasificación pueden ser usados con cualquier tipo de material carbonáceo.

Las diferencias observadas en el funcionamiento de los metales alcalinos para gasificación pueden ser menores y son explicadas por factores específicos como desactivación del catalizador por minerales, presencia o ausencia de heteroátomos o reacciones bajo condiciones limitadas de transporte de masa. Se ha sugerido<sup>(10)</sup> que un solo mecanismo es el que gobierna la acción de estos catalizadores con todas las sustancias carbonáceas.

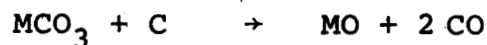
Hayness<sup>(11)</sup> en 1974 examinó sistemáticamente el aumento de la velocidad de gasificación en vapor producido

070118

por la adición individual al carbón de 24 óxidos metálicos, así como haluros, carbonatos, sulfatos y metales puros. Los resultados de estas investigaciones le permitieron elaborar una lista de cuáles eran las sustancias efectivamente catalíticas, obteniendo que las más efectivas eran las sales de metales alcalinos, alcalinotérreos, níquel y óxido de hierro.

### 2.3.1. Influencia del catión

La actividad relativa de los carbonatos como catalizadores en carbón decrece cuando disminuye el peso atómico del catión  $Cs > K > Na > Li$ . McKee<sup>(12)</sup> atribuye la variación en la actividad a la estabilidad relativa de los carbonatos con respecto a su reducción por carbón a óxidos.



Los compuestos de hierro y níquel como catalizadores de gasificación han sido examinados recientemente por varios investigadores<sup>(13-15)</sup>. Estos cationes son generalmen-

te inferiores a los carbonatos alcalinos y alcalinotérreos para la gasificación de carbón en vapor de agua o  $\text{CO}_2$ , pero son muy activos como catalizadores de hidrogasificación<sup>(16)</sup>. Walker y colaboradores sugirieron al hierro como un catalizador efectivo de gasificación sólo cuando las relaciones  $\text{CO}/\text{CO}_2$  o  $\text{H}_2/\text{H}_2\text{O}$  en el gasificador son suficientemente altas para mantener la mayor parte del metal como una fase estable termodinámicamente<sup>(17)</sup>. Resultados reportados por Wigmans y colaboradores, sostienen esta conclusión.

En los últimos años se ha llegado a un acuerdo entre varios investigadores, en el hecho de que los carbonatos e hidróxidos son catalizadores superiores en comparación con los haluros<sup>(19-21)</sup>. A los sulfatos de los metales alcalinos, óxidos, nitratos y acetatos se les ha dado menos atención que a los carbonatos pero también han sido reportados como activos. Los haluros de estos metales son catalizadores deficientes en la gasificación aunque se han reportado pocos casos donde estas sales específicas tienen actividad. Kosky<sup>(22)</sup> encontró que el  $\text{KF}$ ,  $\text{LiCl}$ ,  $\text{NaF}$  son activos en la gasificación de grafito en  $\text{CO}_2$ , notando además que en presencia de vapor de agua y carbón estas sales pueden hidrolizarse. Otra evidencia

para esta conclusión es dada por Mims y Pabst<sup>(23)</sup> quienes estudiaron el comportamiento de  $K_2CO_3$  impregnado sobre un carbón amorfo, convertido a KCl por reacción con HCl a 573°K. En este estudio se observó que la actividad catalítica del  $K_2CO_3$  con vapor de agua fue eliminada. Parece ser que un requisito indispensable para un catalizador de gasificación es poseer un ligando oxígeno. Otto<sup>(24)</sup> observó un papel catalítico significativo de los iones Ca en lignito notando que otros factores como el área superficial, la estructura química y el contenido de sulfuros puede afectar la eficiencia del catalizador. Examinó además<sup>(25)</sup> la interacción entre aditivos de óxidos alcalinotérreos y sulfuros en el carbón exponiendo las muestras a  $H_2S$ . Este tratamiento redujo significativamente la actividad de gasificación, pero aumentó grandemente el área superficial, posiblemente debido a la expansión acompañada de una conversión del óxido al sulfuro.

### 2.3.2 Efecto de los gases de reacción

Desde el punto de vista de su utilización industrial, el vapor de agua es el reactante gaseoso de mayor interés para la producción de combustible o gas de síntesis<sup>(26)</sup>.

También se ha estudiado la reacción de carbón con otros gases oxidantes como  $\text{CO}_2$  y  $\text{O}_2$ , estos tres gases muestran gran variación en la velocidad de gasificación, la cual aumenta cuando disminuye el rango del carbón, las variaciones observadas fueron atribuidas principalmente a diferencias de contenido de iones alcalinos, a la fracción de materia volátil y tamaño de distribución del poro. La adición de carbonatos alcalinos y alcalinotérreos aumentó la reactividad de todos los gases oxidantes en todos los carbones<sup>(27)</sup>. De esta información Linares-Solano sugiere que el mecanismo de gasificación es el mismo para todos los gases oxidantes.

Estudios realizados por Kosky<sup>(28)</sup> indican que en ausencia de catalizadores la velocidad de gasificación del grafito con  $\text{H}_2\text{O}$  es el doble que para  $\text{CO}_2$ , pero al adicionarles los carbonatos las velocidades fueron casi idénticas para los dos gases, aunque más grandes que en ausencia del catalizador. Estudios microscópicos de estas reacciones en la superficie del grafito, han demostrado que las regiones de aumento de la velocidad están asociadas con la interfase entre el grafito y las partículas de catalizador (29-31).

En ausencia de un gas oxidante, la descomposición de los carbonatos de metales alcalinos ocurre cuando son ca-



lentados en presencia de carbón a temperaturas inferiores a la desgasificación.

Investigaciones realizadas marcando isotópicamente el carbón del carbonato de potasio demostraron que calentando estas sales mezcladas con carbón cerca de  $800^{\circ}\text{K}$ , el  $\text{CO}_2$  formado viene de la descomposición del carbonato<sup>(23,32)</sup>. McKee y Yates<sup>(33)</sup> obtuvieron resultados similares marcando el carbón del carbonato de Bario y grafito. Frericks<sup>(34)</sup> combinó TPD con infrarrojo (I.R). para examinar el  $\text{K}_2\text{CO}_3$  impregnado con carbón y encontró que el carbonato comienza a descomponerse alrededor de  $750^{\circ}\text{K}$  produciendo  $\text{CO}_2$  y un compuesto de potasio no identificado.

Un tipo de interacción entre los compuestos de metales alcalinos y el carbón que últimamente ha sido propuesto es la formación de compuestos intercalados.

Es bien conocido que los metales alcalinos dan lugar a la formación de compuestos de intercalación o estructuras laminares con grafito<sup>(35,36)</sup>. El grado de gasificación del carbón determina el grado de intercalación por los metales. Generalmente cuando pasan de  $800^{\circ}\text{K}$  estos compuestos son térmicamente inestables<sup>(37)</sup>.

Varios estudios cinéticos han sido empleados para identificar las especies reactivas que son producidas cuando una sal y un carbón son tratadas bajo ciertas condiciones. Wigmans<sup>(38)</sup> estudió mezclas de  $K_2CO_3$ -carbón después de diversos pretratamientos (1000-1200°K), de los resultados obtenidos postuló que tres tipos de especies catalíticas pueden ser formadas: un complejo metal-oxígeno débilmente enlazado, un complejo metal-oxígeno fuertemente enlazado y un metal intercalado en la estructura del carbón. Ha sido propuesto por algunos investigadores (34-36,39-40) que la formación de un complejo aromático M-oxígeno en la estructura del carbón por la reacción entre este y la sal catalítica es muy importante.

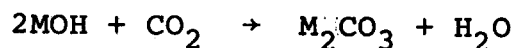
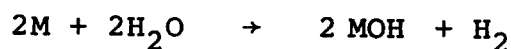
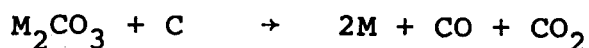
### 2.3.3 Mecanismos de reacción e intermediarios

Las extensivas investigaciones reportadas últimamente han generado mucha información sobre diversos aspectos de los procesos de gasificación catalítica del carbón. Con el fin de entender y unificar esta información se han insinuado algunos mecanismos.

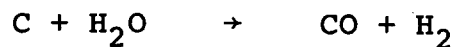
McKee<sup>(20)</sup> hace notar que el mecanismo de transferencia

de oxígeno fue sugerido desde 1931 para explicar el comportamiento del catalizador en la gasificación del carbón. En este mecanismo el oxígeno se extrae del gas reactante ( $\text{CO}_2$  o  $\text{H}_2\text{O}$ ) por el catalizador, el cual lo cede en forma activa al carbón. El punto principal de estos procesos es que se propone como un mecanismo "redox" en el cual el catalizador es reducido por el carbón y oxidado por los reactantes gaseosos.

Un ciclo redox que envuelve la reducción carbotérmica del carbonato hacia el metal (M) es descrito por las tres reacciones siguientes:

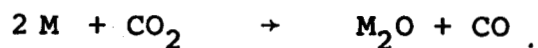
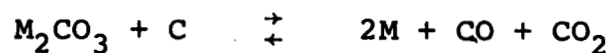


La suma de estas reacciones es la conversión de vapor y carbón para obtener gas de síntesis.

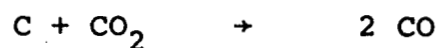


Esquemas similares a estas reacciones pueden ser escritas

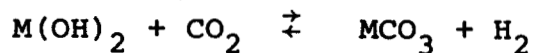
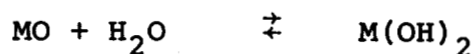
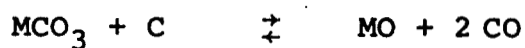
para el  $\text{CO}_2$  como reactante gaseoso



La suma en este caso es la reacción inversa de Boudovard



McKee<sup>(12,41)</sup> también menciona series de reacciones similares para explicar la acción de sales alcalinotérreas en la gasificación de grafito. Para estos catalizadores la etapa inicial de reducción produce el óxido metálico, el cual es reoxidado al carbonato directamente por el  $\text{CO}_2$  o a hidróxido por la acción del agua.



sugiere además que la etapa de reducción carbotérmica debe

gobernar la velocidad de los procesos, ya que las otras etapas del mecanismo tienen grandes energías libres de reacción, y no hay un efecto isotópico en la velocidad de gasificación cuando el  $\text{H}_2\text{O}$  es sustituido por  $\text{D}_2\text{O}$ <sup>(53)</sup>.

Estos experimentos adicionales confirman que la reducción de carbonatos de metales alcalinos ocurre cuando las sales son calentadas en presencia de carbón.

Wigmans<sup>(42)</sup> mediante desorción por temperatura programada (TPD) de carbón- $\text{Na}_2\text{CO}_3$  mezcladas en vacío, observó la formación de  $\text{CO}_2$  y  $\text{CO}$  en discretos picos comenzando a 575°K, indicando la reducción del carbón. La reducción de otros carbonatos de metales alcalinos mezclados con carbón fue confirmada con experimentos realizados en celdas Knudsen de espectrometría de masas<sup>(43)</sup>.

Toda esta información sostiene el concepto de transferencia de oxígeno por un proceso redox para la gasificación catalítica del carbón, pero no especifica la composición o estructura de los intermediarios de la reacción.

## TECNICAS EXPERIMENTALES

### 3.1 INTRODUCCION

El rápido desarrollo de la química y el de la industria basada en ella, está comprometido con la resolución de problemas tecnológicos cada vez más complejos. Esto ha motivado un trabajo creciente relacionado con la preparación de catalizadores, tanto desde el punto de vista de la investigación básica como de la aplicada. Las especificaciones requeridas para los catalizadores (actividad, selectividad, vida media) son cada vez más estrictas, en razón de que las nuevas tareas no siempre pueden resolverse mediante los catalizadores de que se dispone comercialmente.

Es de gran importancia en el catalizador su caracterización como material sólido, la cual permite lograr su reproductibilidad y la predicción de sus propiedades catalíticas, así como una interpretación más clara de los resultados obtenidos mediante su uso.

En la mayoría de los casos, la obtención de un ca-

070118

talizador para uso de laboratorio, se inicia con el método de preparación. Todo depende de una correcta elección, la cual eventualmente puede ser una fuente de incertidumbre en virtud de que la reproductibilidad depende marcadamente de el método de preparación.

Entre las técnicas más empleadas para depositar un metal en la superficie de un sólido se encuentran:

- Impregnación sucesiva
- Coprecipitación
- Intercambio iónico

El empleo de soportes en la preparación de catalizadores es con objeto de dispersar la fase activa sobre una sustancia relativamente inerte, y aumentar la superficie de contacto con la fase fluida.

Los soportes se eligen entre sólidos de gran área superficial, de los cuales los más comunes son:

- Arcillas naturales: bauxita, bentonita, etc.
- Carbones activados
- Geles sintéticos: sílice, alúmina, magnesia, sílice-alúmina, sílice-magnesia.

Sus áreas varían de algunos  $\text{m}^2/\text{g}$ , hasta valores arriba de

1500 m<sup>2</sup>/g.

Los soportes como portadores del componente metálico, mejoran la resistencia mecánica del catalizador. Las más importantes ventajas del uso de un soporte son las siguientes:

1. Aumentan la superficie de los materiales activos, mejorando su actividad al incrementarse la accesibilidad de las moléculas reaccionantes a la superficie activa.
2. Aumentan la estabilidad y vida media de los catalizadores protegiendo la estructura microcristalina de la fase metálica contra la sinterización. Al mejorar el intercambio de calor se evita el sinterizado disminuyendo y aún eliminando el sobrecalentamiento en la superficie del catalizador.
3. Influyen favorablemente en la actividad y selectividad del catalizador y que en algunos casos la interacción entre el soporte y el material activo, puede dar lugar a la formación de compuestos o complejos de superficie cuyos efectos catalíticos pueden exceder a aquellos del componente ac-



tivo solo.

4. El incremento en la superficie activa puede dar lugar a una disminución de la sensibilidad hacia el envenenamiento.
5. El soporte puede actuar como doble promotor, es decir, puede catalizar directamente alguna de las etapas del proceso químico, mientras actúa como soporte del otro componente activo.

### 3.2 Preparación de los catalizadores

La forma de depositar el catalizador sobre el soporte es de gran influencia sobre la dispersión y también sobre las propiedades finales del producto por lo que en este trabajo se utilizará un método muy reproducible que proporciona una mayor dispersión de los carbonatos alcalinos sobre el carbón.

### 3.2.1 Método de impregnación

La impregnación es el procedimiento por medio del cual un material activo o potencialmente activo es sorbido, usualmente desde una fase líquida, sobre un sólido preparado previamente como soporte, ya sea en polvo o forma granulada. El solvente es comúnmente agua, aunque en principio, también se pueden utilizar otras soluciones.

La impregnación de soportes es una técnica sencilla y consiste de los siguientes pasos:

1. Evacuación del soporte
2. Saturación del soporte con la solución impregnadora.
3. Remoción del exceso de solución
4. Secado
5. Activación

Los catalizadores fueron preparados a partir de un carbón de marca comercial "EG" de la Société Carbone Lorraine con análisis (Fe-200 ppm, Ca-500 ppm, V-85 ppm, Al-30 ppm, Si-10 ppm, Mg-30 ppm) y un área menor de  $20 \text{ m}^2/\text{gr}$ .

Para obtener la concentración en metal de 5 y 10% en peso se preparó una solución a partir de las sales alcalinas  $\text{CaCO}_3$ ,  $\text{BaCO}_3$ ,  $\text{K}_2\text{CO}_3$  con agua y ácido clorhídrico en una proporción de 20 a 3 para cada catalizador respectivamente.

El carbón fue impregnado por las soluciones acuosas alcalinas en cantidades adecuadas para obtener los porcentajes de metal deseados sobre el soporte así como se señala en la Tabla III.1.

TABLA III.1

| Sal                     | % peso de metal | Grs. de $\text{MCO}_3$ | Grs. de C |
|-------------------------|-----------------|------------------------|-----------|
| $\text{CaCO}_3$         | 5%              | 0.623                  | 5.023     |
|                         | 10%             | 1.248                  | 5.002     |
| $\text{BaCO}_3$         | 5%              | 0.359                  | 5.015     |
|                         | 10%             | 0.718                  | 5.002     |
| $\text{K}_2\text{CO}_3$ | 5%              | 0.448                  | 5.010     |
|                         | 10%             | 0.883                  | 5.001     |

Estas mezclas se mantuvieron en constante agitación hasta obtener la evaporación del solvente a una temperatura de 60°C. Posteriormente el carbón ya impregnado fue secado a 80°C por 12 horas.

### 3.3 Tratamiento térmico

Los sólidos ya secos fueron colocados en un reactor que en su interior contiene un vidrio poroso de cuarzo donde es depositada la muestra. Para medir la temperatura de reacción se utilizó un Termopar Chromel-Alumel el cual está conectado a un controlador de temperatura automático Stanton Redcroft que a su vez está conectado a un regulador de voltaje que manda la corriente a la resistencia del horno donde está colocado el reactor. De esta forma se puede programar y leer la temperatura registrada.

Se hizo pasar por el reactor un flujo continuo de Nitrógeno a 400°C durante 3 horas con el fin de fijar más los carbonatos al carbón y eliminar el agua residual hasta quedar completamente secos; se dejan enfriar manteniéndose el flujo de Nitrógeno hasta llegar a la temperatura

ambiente.

### 3.4 Equipo de reacción

La reacción de gasificación del carbón se estudió en una balanza electromagnética. Este sistema nos proporciona la ventaja de seguir directamente la pérdida de peso del carbón y además poder efectuar los tratamientos necesarios en el sistema mismo.

La instrumentación del análisis termogravimétrico está basada en una balanza tipo RG-CAHN, la cual nos permite medir las variaciones de masa de la muestra en función del aumento de temperatura. En sistemas gravimétricos una de las últimas técnicas de equilibrio conocido como "Balanza Nula" se presenta en la Figura III.I. En esta balanza la muestra a analizar se coloca en una canastilla de vidrio que está suspendida de un hilo del mismo material en el lado A del fiel, se equilibra del lado B con un material que no adsorba el gas de tratamiento, por ejemplo vidrio. Esto da al fiel de la balanza una posición de equilibrio cuando se efectúa un cambio de peso en la muestra (como adsorción de

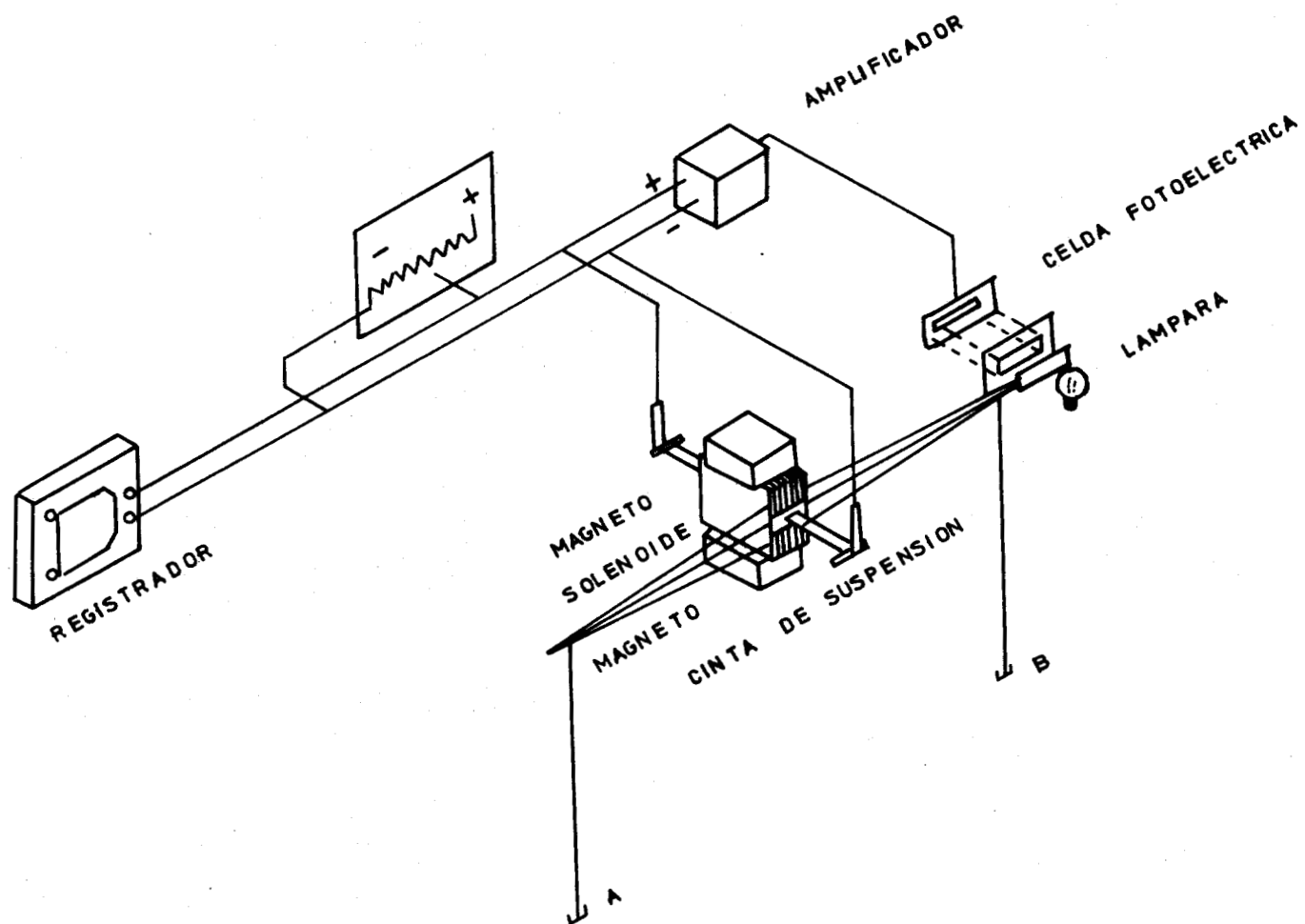


FIG III-1 DIAGRAMA GENERALIZADO DE LA ELECTROBALANZA

un gas) se produce una deflexión momentánea, lo cual hace variar la posición de la bandera, alterando el flujo de luz de la lámpara hacia la fotocelda por tanto se cambia la corriente que se estaba produciendo en ella y que está transmitida a un amplificador de dos pasos, la señal aquí recibida se aumenta y se envía al selenoide que está localizado en el campo magnético, en el cual está soportado el fiel de la balanza.<sup>(5)</sup>

El sistema selenoide-magneto actúa produciendo una fuerza proporcional a la corriente recibida, según se conoce por la ley de Ampere, esto restaura al fiel a su posición original. De esta forma se tiene que cada cambio de peso, en la muestra, es proporcional al cambio en fuerza electromagnética, lo que produce que el fiel siempre se encuentre en equilibrio dinámico, con la suma de momentos sobre él, igual a cero. La velocidad en que se lleva a cabo este fenómeno es tan rápida que no se aprecia movimiento alguno. En un registrador se grafica el voltaje necesario para restaurar al fiel de la balanza a su posición inicial, el cual es proporcional al peso.

### 3.4.1 Características de la balanza

La balanza CAHN tipo 46 tiene una sensibilidad máxima de  $10^{-7}$  gramos y carga máxima por lado de 1 gramo, se encuentra encerrada en una botella de vidrio Pyrex diseñada para trabajar en altos vacíos, del orden de  $10^{-7}$  torr o en atmósferas corrosivas o de alta humedad.

Se encuentra conectada a un monitor que sirve para registrar el intervalo de cambio de peso y tiene además los controles de calibración de la balanza a la sensibilidad deseada. El monitor está instalado a un registrador marca OMNIGRAPHIC tipo 3000 de dos canales en el que se encuentra las escalas en milivoltts/pulgada para la apertura en el eje "Y", el graficador posee una escala de 0-1000 microgramos en toda la apertura del papel.

El sistema de calentamiento está formado por un horno hecho de asbesto y vidrio, el cual tiene una resistencia en toda su extensión de micromel y está conectado a un programador de temperatura marca Cahn tipo 3600. La medida de temperatura se hizo con un termopar Chromel-Alumel conectado a un termómetro digital marca Fluke.



### 3.4.2 Condiciones de reacción

070118

Se colocaron 250 miligramos de la muestra de un catalizador al 5 y 10% en peso respectivamente, bajo diferentes medios gaseosos a presión atmosférica en un intervalo de temperatura de 250 a 450°C.

Para estudiar la actividad de cada uno de los catalizadores se usaron las siguientes mezclas de reactivos:

1. A cada una de las muestras se les pasó flujo continuo de oxígeno seco de 1 ml/seg, la temperatura se fue elevando lentamente hasta llegar a 450°C usando una escala de 0.1 milivoltts/pulgada y una sensibilidad de 0.5-1000 microgramos.
2. En otras experiencias se hizo pasar flujo de  $O_2$  a través de un saturador que contenía agua destilada a 25°C ( $P_{H_2O} = 23 \text{ Torr}$ ).
3. Se arrastró vapor de agua a temperatura ambiente con flujo de nitrógeno.

4. Se hizo pasar flujo continuo de aire a los catalizadores, usando las mismas condiciones de las experiencias anteriores (temperatura, velocidad, sensibilidad, etc.)

### 3.5 ANALISIS TERMOGRAVIMETRICO (ATG)

Se define el análisis térmico como el conjunto de técnicas instrumentales que permite la detección y medición de los cambios en las propiedades físicas y químicas de un material, como una función de la temperatura.

En muchos casos la utilización de una sola técnica de análisis térmico no proporciona mucha información sobre un sistema dado.

Al igual que con otros métodos analíticos puede ser necesaria una información complementaria proporcionada por otras técnicas. Por consiguiente, en este trabajo las experiencias gravimétricas se realizaron en una electrobalanza CAHN-"RG" y en ATG.

El ATG opera bajo el mismo principio de balance a cero, citado anteriormente.

### 3.5.1 Condiciones de operación

Las condiciones prevalecientes durante el experimento fueron:

1. Flujo de oxígeno: 10 ml/seg
2. Presión atmosférica
3. Temperatura mayor a 450°C
4. Velocidad de calentamiento 5°C/minuto
5. 9 mg de  $\text{CaCO}_3$ ,  $\text{BaCO}_3$ ,  $\text{K}_2\text{CO}_3$ , C.

En este equipo se hizo el análisis de los carbonatos solos y del carbón por separado en presencia de oxígeno, el resultado obtenido fue que en ninguno de ellos se observaron pérdidas de peso a temperaturas inferiores de 700°C. Estos valores están de acuerdo con los reportados para la temperatura de descomposición de las sales como está indicado en la Tabla III-2.

TABLA III.2. Propiedades físicas de las sales empleadas en la preparación de catalizadores. (2)

| Nombre                | Fórmula                 | Peso Molecular | Pto. de Fusión         | Pto. de Ebullición | Solubilidad en agua fría | Solubilidad en agua caliente | Solubilidad en otros reactivos |
|-----------------------|-------------------------|----------------|------------------------|--------------------|--------------------------|------------------------------|--------------------------------|
| Bario                 |                         |                |                        |                    |                          |                              |                                |
| Carbonato             | $\text{BaCO}_3$         | 197.37         | 811                    | d.1450             |                          |                              |                                |
| Carbonato $\alpha$    | $\text{BaCO}_3$         | 197.37         | 982                    | d                  |                          |                              | ins. en alcohol                |
| Carbonato $\beta$     | $\text{BaCO}_3$         | 197.37         | 1740 <sup>90atm</sup>  | d                  | 0.0028 <sup>18°</sup>    | 0.0065 <sup>100°C</sup>      |                                |
| Calcio                |                         |                |                        |                    |                          |                              |                                |
| Carbonato (aragonita) | $\text{CaCO}_3$         |                | d.825                  | --                 | 0.0012 <sup>20°</sup>    | 0.002 <sup>100°C</sup>       |                                |
| Carbonato (calcita)   | $\text{CaCO}_3$         |                | 1339 <sup>103atm</sup> | --                 | 0.0014 <sup>25°</sup>    | 0.002 <sup>100°C</sup>       | $\text{NH}_4\text{Cl}$         |
| Potasio               |                         |                |                        |                    |                          |                              |                                |
| Carbonato             | $\text{K}_2\text{CO}_3$ | 138.20         | 891                    | d                  | 105.5 <sup>20°</sup>     | 156 <sup>100°C</sup>         | insoluble en alcohol           |
| Bicarbonato           | $\text{KHCO}_3$         | 100.11         | ---                    | d                  |                          |                              |                                |

### 3.6 MICROSCOPIO ELECTRONICO DE TRANSMISION (MET)

El empleo del microscopio electrónico de transmisión es de gran importancia en la caracterización de catalizadores; en él se obtiene información sobre el tamaño de partícula, morfología de las mismas, la estructura interna, sus posibles cambios dentro de un proceso químico dado, así como las fases químicas cristalinas por medio de difracción electrónica.

Los principales componentes del microscopio son esquematizados en la Figura III.2.

La parte alta de la columna tiene un cañón con un filamento de Tungsteno que por emisión termoiónica produce un haz de electrones, éste es enfocado por dos lentes condensadoras electromagnéticas sobre la muestra, donde algunos electrones son dispersados, entra al campo de la lente objetiva, la cual produce una imagen ampliada de la muestra, además posee una apertura de 10 a 100  $\mu$  de diámetro para lograr captar los electrones dispersados. Más abajo se encuentran otras dos lentes; la intermedia y la proyectora, su función es reamplificar la imagen,

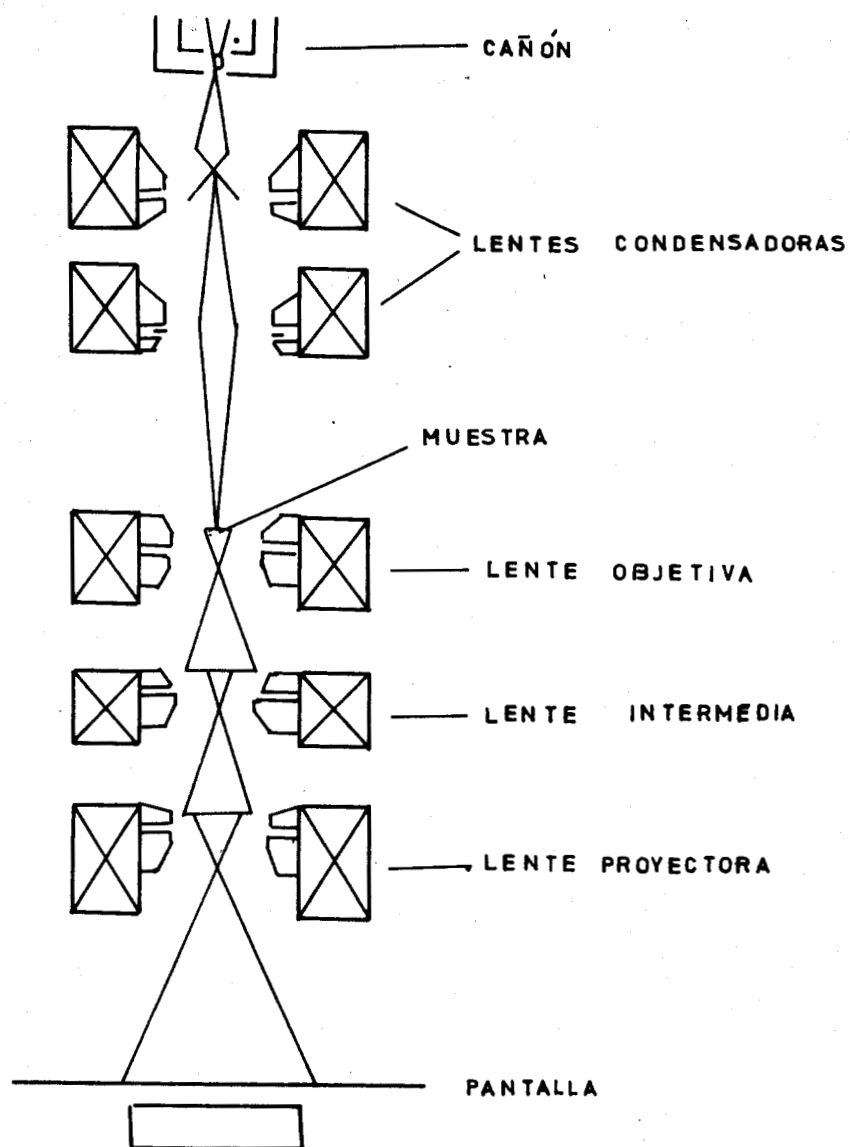


FIG III - 2 PARTES PRINCIPALES DE UN MICROSCOPIO  
ELECTRÓNICO DE TRANSMISIÓN.

que es enfocada en una pantalla fosforescente localizada en la base de la columna. Debajo de la pantalla se encuentran placas fotográficas que son las que registran la información.

### 3.6.1 Alineación

La alineación del microscopio electrónico consiste en hacer incidir el haz de electrones con el eje óptico del microscopio.

Las lentes poseen simetría cilíndrica, el eje óptico coincide con el eje cilíndrico. Cuando el haz de electrones no está en el eje óptico las características de la imagen son deterioradas.

Las lentes son alineadas cuando sus ejes ópticos coinciden. La alineación correcta del MET se debe hacer en el siguiente orden:

- a) Condensadoras
- b) Objetiva
- c) Intermedias
- d) Proyectoras

Cada lente posee unas bobinas deflectoras y el suministro de corriente a estas bobinas permite realizar una alineación adecuada.

La apertura del microscopio se carga eléctricamente desviando el haz de electrones de su trayectoria original y cuando se presenta una acumulación de impurezas en la apertura de la lente objetiva, elimina el efecto de estas impurezas; además cuenta con unas bobinas en las cuales se introduce la corriente necesaria para un mayor ajuste.

### 3.6.2 Calibración del microscopio electrónico

#### 1. Calibración de la amplificación:

Uno de los pasos más importantes a seguir en el empleo del MET es la calibración de la amplificación.

El microscopio tiene una pantalla con digitales que son los que indican cuál es la amplificación de la muestra, este número no debe ser considerado muy exacto, porque en



algunos casos puede diferir de la ampliación real, debido a variaciones que se pueden presentar en la corriente de las lentes, pérdida de vacío, contaminación, etc.

Se calibra observando los planos cristalinos de un sólido conocido; midiendo sobre la placa fotográfica. La distancia medida es comparada con la real, calibrando así la ampliación. Debe repetirse este proceso para cada ampliación que se realice, ya que la variación no es lineal.

## 2. Calibración de la rotación relativa, patrón de difracción. Imagen.

Cada lente produce una rotación, debido a que los electrones viajan a través de las lentes electromagnéticas siguiendo trayectorias helicoidales, esta rotación depende de la corriente que pasa a través de las lentes; no sólo altera el tamaño de la imagen, sino que también la gira.

### 3. Calibración para la difracción

Para medir los espacios interplanares de las sustancias cristalinas se usa el patrón de difracción. Esto es posible debido a que existe una correlación directa entre la posición de puntos o círculos en la pantalla y la geometría de los cristales.

Para explicar la formación de un patrón de difracción se considera al microscopio como una cámara de difracción de electrones, en la cual éstos inciden sobre la muestra, después son difractados y forman un patrón de puntos sobre la placa fotográfica. Figura III.3.

L = Longitud de cámara (distancia efectiva recorrida por los electrones).

R = Distancia entre el haz transmitido y el haz difractado.

d = distancia interplanar (hkl)

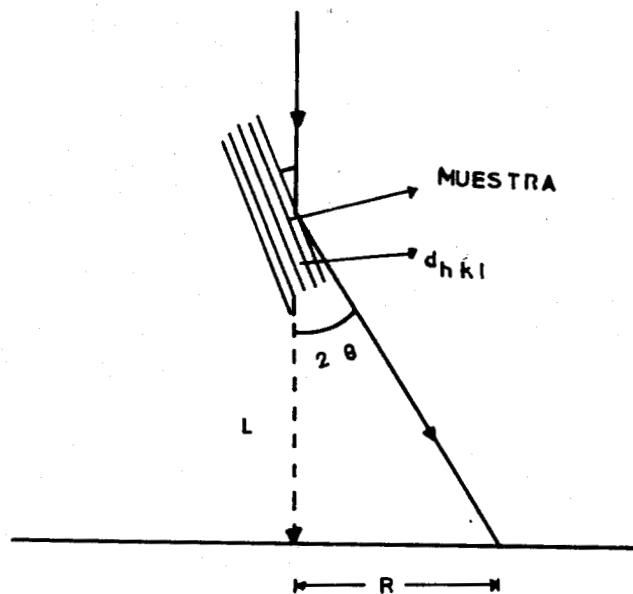


FIG III-3 FORMACIÓN DE UN PATRON DE DIFRACCIÓN

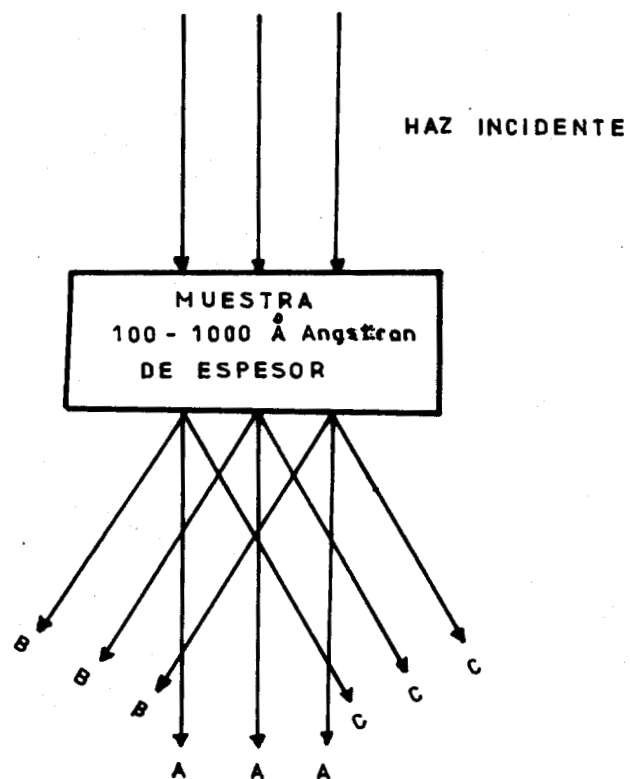


FIG III-4 INTERACCIÓN DE UN HAZ DE ELECTRONES CON UNA MUESTRA.

De esta figura se obtiene que:

$$\text{Tang } 2\theta = \frac{R}{L} \quad \text{ecuación (3-1)}$$

$$\lambda = 2d \sin \theta \quad \text{Ley de Bragg} \\ \text{ecuación (3-2)}$$

$L \gg R$ , por tanto  $\theta$  es pequeña, pudiéndose hacer las siguientes aproximaciones:

$$\text{Tang } 2\theta = 2\theta \quad \text{y} \quad 2 \sin \theta = 2\theta$$

sustituyendo en las ecuaciones (3-1, 3-2) se obtiene:

$$2\theta = \frac{R}{L} \quad (3-1)$$

$$2\theta = \frac{\lambda}{d} \quad (3-2)$$

combinando estas dos ecuaciones:

$$\frac{\lambda}{d} = \frac{R}{L} \rightarrow L\lambda = dR$$

$L\lambda$ : se le conoce como constante de la cámara o del microscopio.

$$L\lambda = c$$

R: distancia entre el haz transmitido y cada uno de los puntos difractados. Esta distancia puede ser medida directamente en la placa fotográfica.

C: Para conocerla se efectúa una calibración usando las distancias interplanares ( $d$ ) de una película policristalina de oro.

R y C: Se pueden conocer experimentalmente, de esta forma se determina " $d$ " para poder llevar a cabo la indización del patrón de difracción (identificar ( $hkl$ ) que corresponden a cada punto de o anillo de difracción).

Las distancias inteplanares para un sistema cúbico como el del oro se calculan a partir de la siguiente ecuación:

$$d = \frac{a_0}{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}}$$

$a_0$  = distancia interatómica del Au =  $4.07 \text{ \AA}$

$hkl$  = índices de Miller para cada anillo

### 3.6.3 Técnicas de imagen utilizadas en microscopía electrónica de transmisión.

Para el análisis de un catalizador o película superficial se pueden emplear las siguientes técnicas:

- a. Técnica de campo claro
- b. Técnica de campo oscuro
- c. Difracción electrónica
- d. Técnicas de imagen topográfica
- e. Microdifracción

#### 1. Técnica de campo claro

Cuando un haz de electrones es acelerado inicialmente a un potencial de 100 Kv y se hace incidir sobre la muestra de catalizador, los electrones van a ser dispersados elásticamente por los núcleos y nubes electrónicas de la muestra. En los materiales cristalinos esta dispersión toma la forma de uno o más haces difractados de Bragg que viajan desviados cierto ángulo con respecto al haz transmitido. Estos haces son localizados en el plano

focal del lente objetivo para formar un patrón de difracción, la imagen se produce cuando uno o varios puntos de este patrón son amplificados por la lente proyectora e intermedia. Para producir la imagen se inserta una apertura en la lente objetiva la cual impide el paso de haces correspondientes a ciertas reflexiones de Bragg.

La imagen formada va a estar compuesta por el haz transmitido y por los electrones inelásticos presentes, se le conoce a este tipo de imagen como imagen de campo claro (Figura III.5).

## 2. Técnica de campo oscuro

Cuando la imagen es formada con los haces difractados o dispersados, la técnica es llamada de campo oscuro (co). La forma más simple de obtener esta imagen es colocar la apertura del objetivo alrededor de un haz difractado y se opera el microscopio normalmente. (Figura 3.6).

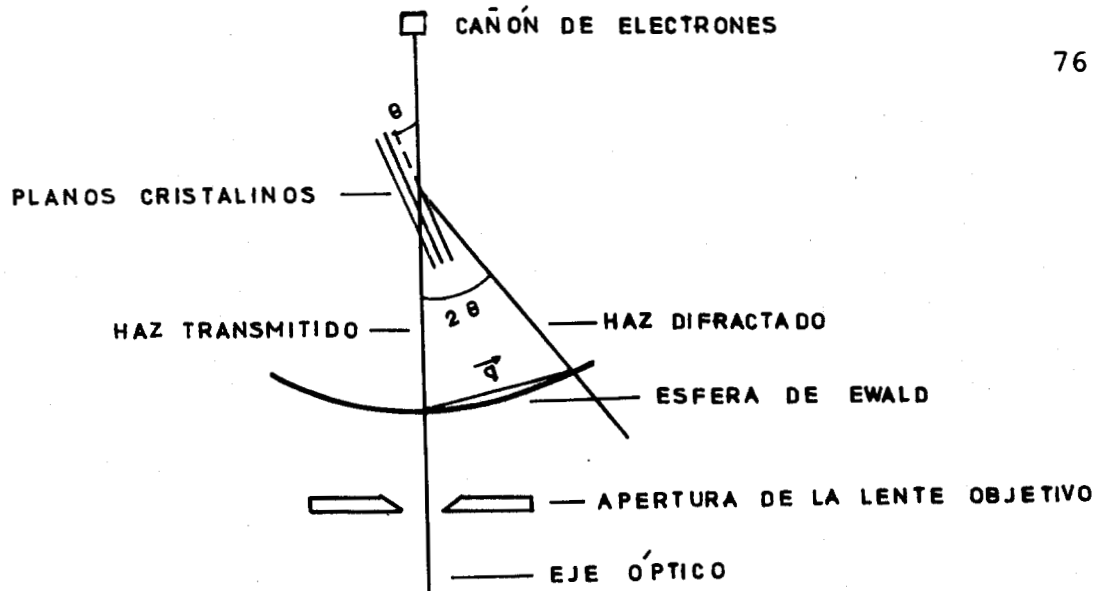


FIG III-5 FORMACIÓN DE LA IMAGEN DE CAMPO CLARO EN EL MET.

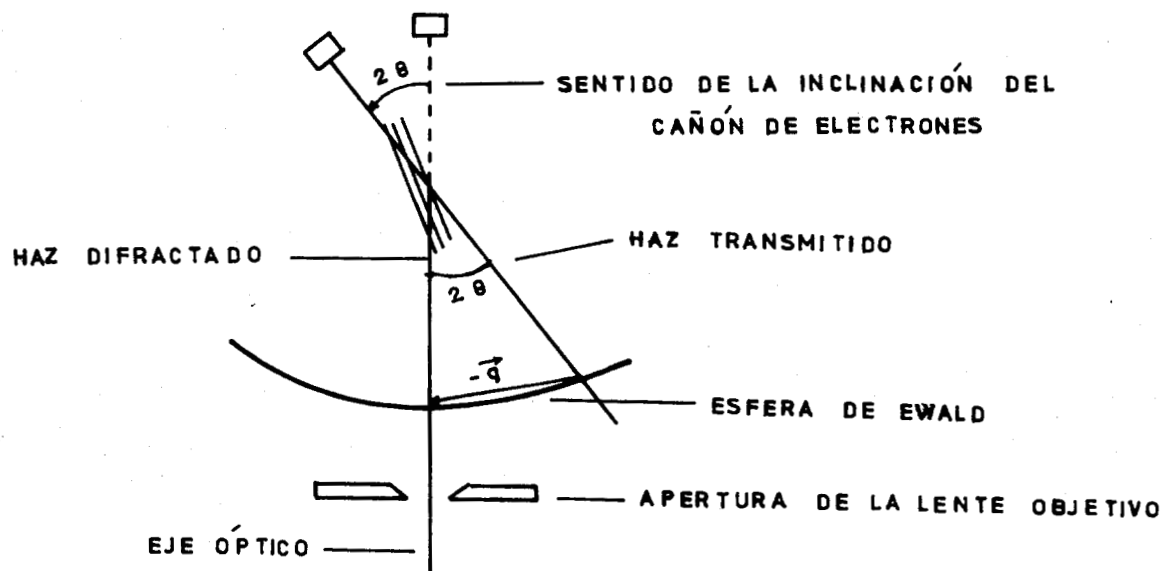


FIG III-6 FORMACIÓN DE LA IMAGEN DE CAMPO OSCURO EN EL MET.



### 3. Patrón de difracción

Se forma en el plano focal trasero de la lente objetiva. (Figuras III.3 y III.4).

#### 3.6.4 Condiciones experimentales

El análisis de los carbonatos/C se realizó en un microscopio electrónico de transmisión JEOL-100 CX, teniendo en cuenta las siguientes condiciones:

- a. Resolución máxima:  $1.4 \text{ \AA}$  (línea a línea) y  $3 \text{ \AA}$  (punto a punto).
- b. Voltaje de aceleración: 20, 40, 60, 80 y 100 Kv.
- c. Corriente de filamento: 90 A.
- d. Vacío:  $10^{-6}$  torr
- e. Diámetro de apertura
  - Lente condensadora: 20, 200, 300 y 400  $\mu$ .
  - Lente objetiva: 20, 40, 60 y 120  $\mu$ .
  - Aperturas de campo: 20, 80, 250 y 1000  $\mu$ .

- f. Angulo de inclinación del haz: máximo  $6^{\circ}$   
(en todas las direcciones).
- g. Ampliación máxima: 880 000 X

### 3.6.7 Preparación de las muestras

Para observar las muestras en el microscopio es de gran importancia su forma de preparación, ya que de ahí depende la calidad y cantidad de información que se quiera obtener.

La muestra debe ser delgada para que permita el paso de electrones que van a formar la imagen, debe estar libre de impurezas (agua, grasa, etc.) porque si se introduce algún contaminante en el interior del microscopio, trae como consecuencia una disminución en el vacío, que va a afectar en su mayor parte la información que se requiere.

#### 1. Tratamiento de las rejillas

Las rejillas sobre las cuales se depositaron las muestras de catalizador (carbonatos/C) son de 3 mm de diámetro.

Antes de ser colocadas en el microscopio necesitan de un previo tratamiento, el cual consiste en cubrir la rejilla con una capa delgada de colodión o nitrocelulosa disuelta en acetato de amilo, sobre ésta capa se evapora el carbón. El colodión y el carbón sirven de soporte, éste último también es usado para corregir el astigmatismo del microscopio.

## 2. Tratamiento de la muestra

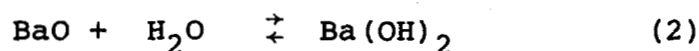
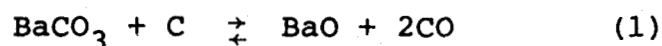
En un vaso de precipitado de 5 mls que contenía alcohol etílico se colocó una pequeña cantidad de catalizador, formándose una suspensión que mediante un vibrador de ultrasonido fue homogeneizada. Utilizando un tubo capilar se depositó una gota de la suspensión sobre la rejilla previamente preparada y se espera a que seque completamente, antes de colocarla en el microscopio electrónico, asegurándose que el espesor sea suficientemente delgado para facilitar la observación.

## RESULTADOS

### 4.1. INTRODUCCION

La gasificación de materiales carbonáceos particularmente en atmósfera de oxígeno, vapor de agua, oxígeno-vapor, constituye un área de gran importancia en muchos procesos comerciales. Desafortunadamente, estas reacciones son muy lentas y se ven forzadas a la utilización de catalizadores para aumentar la velocidad de gasificación.

Los carbonatos y óxidos de metales alcalinos y alcalinotérreos han sido uno de los catalizadores más efectivos en las reacciones de gasificación del carbón<sup>(12)</sup> McKee, usando técnicas de termogravimetría para examinar el efecto de varios carbonatos alcalinotérreos incluyendo el de Bario en la reacción grafito-vapor de agua, dedujo un mecanismo posible de esta reacción catalítica mediante un ciclo de oxidación-reducción.



Un estudio posterior de McKee and Yates<sup>(33)</sup> quienes usaron una combinación de termogravimetría y espectroscopía de masas, marcando isotópicamente el  $^{13}\text{C}$  del  $\text{BaCO}_3$  encontraron la misma secuencia de reacciones y sugirieron la etapa (1) como la determinante de la velocidad de reacción. La energía de activación aparente para esta reacción fue de  $40.2 \pm 6$  Kcal/mol.

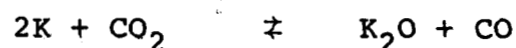
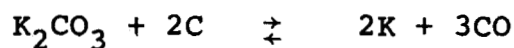
La influencia catalítica de varios elementos en la gasificación del grafito fue comparada por Otto and Shelef<sup>(48, 49)</sup> quienes concluyeron que existía una diferencia en la forma de acción catalítica entre los metales alcalinos y los metales de transición. Los metales alcalinos tienen la capacidad de aumentar la densidad de sitios de reacción del carbón. Ellos sugieren que el Bario, comparado con otros metales posee una alta actividad debido a que produjo un recubrimiento en la superficie del carbón y fue capaz de convertir cada átomo de la superficie del carbón en un sitio de reacción. En contraste argumentaron que los metales no-

bles tienen tendencia a aglomerarse en partículas grandes durante la reacción de gasificación y llegan a ser separadas de la superficie del grafito.

Usando un microscopio de atmósfera controlada, Baker, Lund and Chludzinski<sup>(50)</sup> estudiaron el cambio morfológico de las partículas de catalizador en la gasificación de grafito con metales alcalinos, en atmósfera de oxígeno, vapor de agua, dióxido de carbón e hidrógeno. Observaciones continuas de estos procesos muestran que la forma de acción catalítica es dependiente de la temperatura; a bajas temperaturas las partículas de catalizador se sitúan erosionando los bordes del carbón con la formación de pequeños canales y a medida que aumenta la temperatura las partículas activas se movilizan sobre la superficie logrando una mayor dispersión del carbonato sobre el carbón.

El efecto catalítico de varias sales de metales alcalinos que promueven la gasificación del carbón con vapor de agua y dióxido de carbón han sido estudiadas usando técnicas termogravimétricas en un rango de temperatura entre 700 y 1100°C<sup>(51)</sup>. Las sales de Litio específicamente el

carbonato y el hidróxido fueron los catalizadores más activos en estas reacciones. Recientes estudios de las reacciones de gasificación del grafito<sup>(41,52)</sup> y carbón<sup>(19)</sup> han sugerido que los efectos de estas sales aditivas pueden ser interpretados en términos de reacciones elementales, las cuales involucran interacciones de las partículas de catalizador con el material carbonáceo y la atmósfera gaseosa, las sales empleadas fueron de una concentración de 5%. Las mediciones termogravimétricas fueron hechas por calentamiento de las muestras en la termobalanza y flujo continuo de gas, el aumento de la temperatura fue a una velocidad lineal de  $10^{\circ}\text{cm}^{-1}$ . Uno de los principales efectos producidos al adicionar el aditivo al grafito es una disminución de la energía de activación del grafito de 412 KJ/mol a 239 KJ/mol para el grafito- $\text{LiCO}_3$  y 293 KJ/mol para grafito- $\text{K}_2\text{CO}_3$ . Una secuencia probable de las etapas de reacción es la interacción de la sal con el grafito para formar el metal alcalino o el óxido como se muestra en las reacciones siguientes. La formación de estas especies activas depende de las condiciones en que se realice la reacción de la temperatura, la sal presente y la naturaleza del gas oxidante



En estas reacciones de gasificación la adición catalítica de aditivos es muy específica<sup>(53)</sup>. Ha sido propuesto que los átomos de los metales alcalinos en la superficie del carbón actúan como sitios para la quimisorción de oxígeno debilitando los enlaces C-C de la superficie y facilitando la desorción de productos gaseosos de oxidación a bajas temperaturas<sup>(33)</sup>. Estas reacciones pueden ocurrir en diferentes atmósferas gaseosas entre el carbón, con carbonatos y óxidos de metales alcalinos, los estudios para llevar a cabo estas experiencias se realizaron mediante termogravimetría, análisis térmico diferencial (DTA) y microscopía en un rango de temperatura entre 25 y 1000°C. El comportamiento de las partículas de catalizador fueron observadas directamente a través de un vidrio de cuarzo durante las etapas de calentamiento de las muestras con flujo de hidrógeno o dióxido de carbón.

De estas investigaciones se pone en evidencia que las



técnicas de gravimetría y microscopía electrónica han sido intensamente utilizadas en el estudio de la gasificación catalítica de compuestos carbonáceos. De los mecanismos propuestos por McKee que es el investigador que más ha realizado estos estudios, se desprende que la descomposición de la sal impregnada es necesaria para gasificar el carbón, así como la participación de una especie que contiene oxígeno.

#### 4.2 REACCIONES DE GASIFICACION DEL CARBON EN PRESENCIA DE OXIGENO PURO.

El efecto de la adición de los carbonatos alcalinos y alcalinotérreos en la reactividad del carbón hacia oxígeno puro se estudió en un rango de temperatura entre 250 y 450°C. La técnica gravimétrica seguida en estas reacciones es similar a la empleada por varios investigadores.

Doscientos sesenta miligramos de la muestra fueron colocados en una termobalanza con flujo de oxígeno a presión atmosférica para su estudio cinético. Los detalles de esta operación fueron descritos anteriormente. La ve-

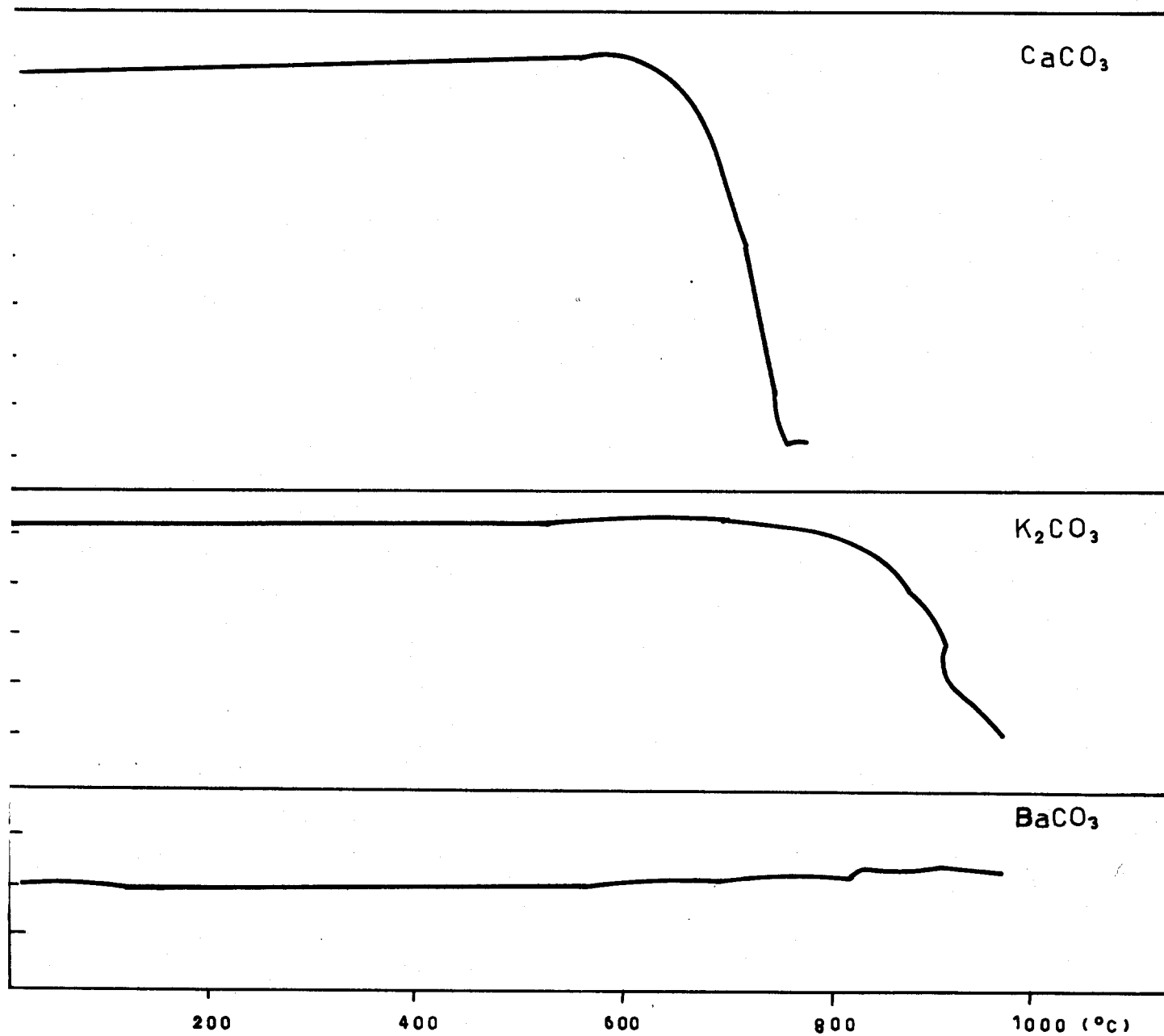


FIG IV-1.1 DESCOMPOSICIÓN DE LOS CARBONATOS EN ATMOSFERAS DE O<sub>2</sub> PURO.

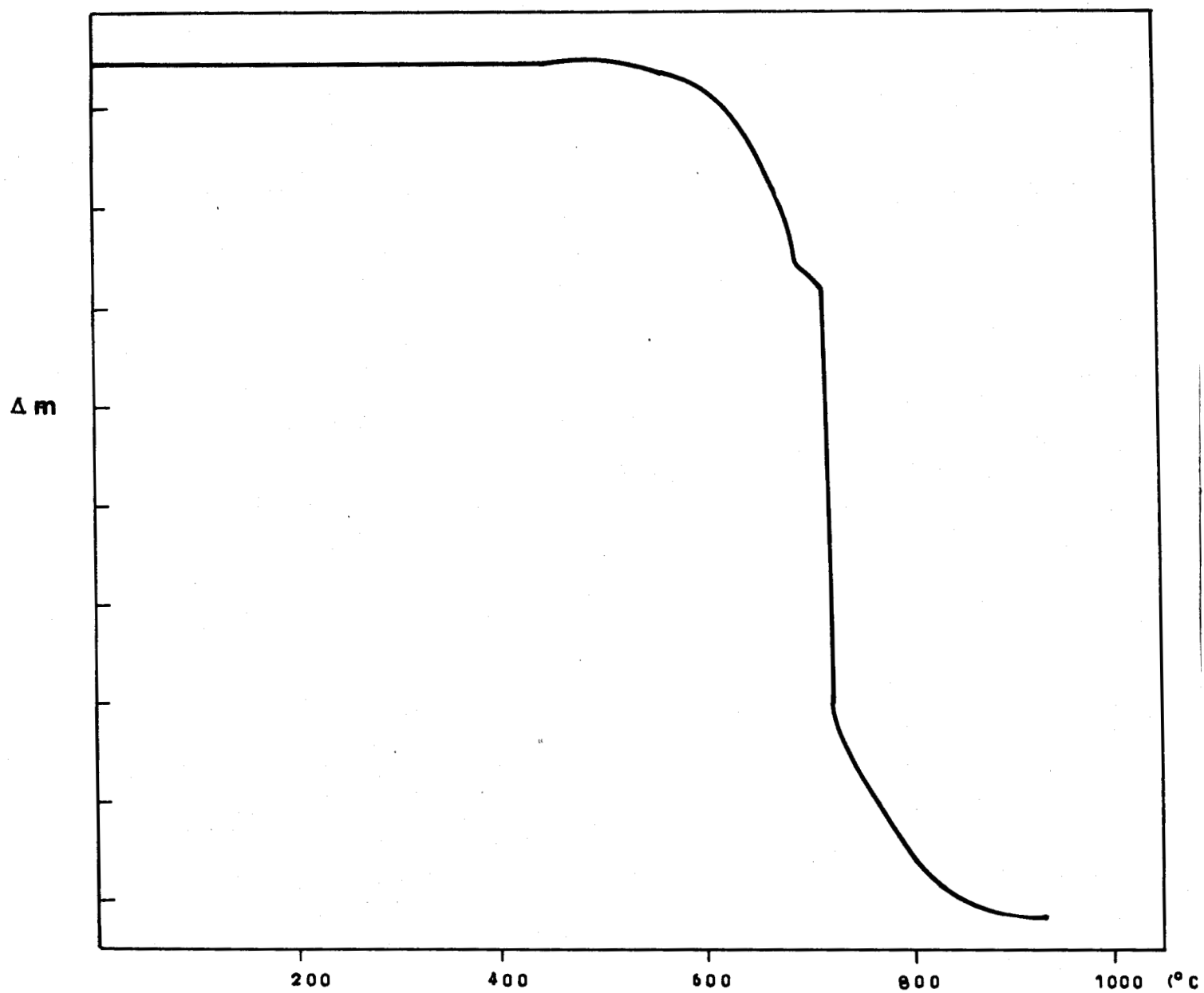


FIG IV-1.2 DESCOMPOSICIÓN DEL CARBÓN EN ATMOSFERA DE  $\text{O}_2$  PURO,

locidad de las reacciones se estudio teniendo en cuenta el cambio de peso en función de la temperatura. Los termogramos resultantes de estas reacciones se muestran en las Figuras IV.1 y IV.2.

La mayor parte de las muestras presentan una pérdida de peso entre 60 y 140°C como se puede observar en la Tabla IV.1. Esta disminución en el peso se debe a la evaporación de agua ya que los carbonatos son muy higroscópicos, sin embargo en los carbonatos solos no se observa. La muestra que presenta mayor pérdida de peso es el carbonato de calcio.

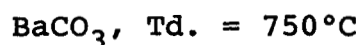
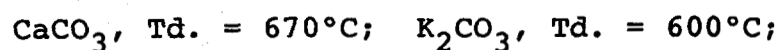
Los catalizadores de bario y calcio muestran dos disminuciones de peso, una entre 60-90°C y la otra entre 120-140°C mostrando que hay dos tipos de agua en estos sólidos, una adsorbida y una de composición.

La velocidad de gasificación del carbón fue calculada a 450°C. Los valores obtenidos son reportados en la Tabla IV.2.

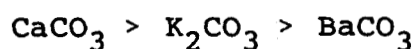
Los carbonatos solos y el carbón por separado en presencia de oxígeno no sufrieron pérdidas de peso a temperaturas inferiores a 600°C (Figuras IV.1.1 y IV.1.2). Este resultado está de acuerdo con los reportados para la temperatura de descomposición de estos compuestos<sup>(54)</sup>.

TABLA IV.1. Pérdidas de peso calculadas entre 60-140°C.

| Catalizador          | CaCO <sub>3</sub> |    | K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> |    | BaCO <sub>3</sub> |     |
|----------------------|-------------------|----|--------------------------------|----|-------------------|-----|
| % En peso de metal   | 5                 | 10 | 5                              | 10 | 5                 | 10  |
| % de pérdida de peso |                   |    |                                |    |                   |     |
| 60 - 90°C            | 11.2              | 18 | 7.2                            | —  | 11.2              | —   |
| 120 - 140°C          | 35.2              | 11 | —                              | —  | 13                | 9.2 |



El orden de reactividad que presentan los catalizadores al 5 y 10% en peso es el siguiente:



Cuando la temperatura se mantuvo constante, la pérdida de peso fue lineal en función del tiempo, mostrando un orden cero con respecto al tiempo para el carbón.

Con las velocidades obtenidas a diferentes temperaturas, se calcularon las energías de activación aparente para todos los catalizadores. En las Figuras IV.1.3 y IV.2.1 se muestran los diagramas de Arrhenius para el carbonato de calcio que fue el catalizador más activo. Las energías de activación son del orden de  $25 \pm 4$  Kcal/mol. Estos resultados están de acuerdo con los reportados por McKee y Walker<sup>(17,51)</sup> probando que el proceso es catalizado por una especie que proviene del calcio.

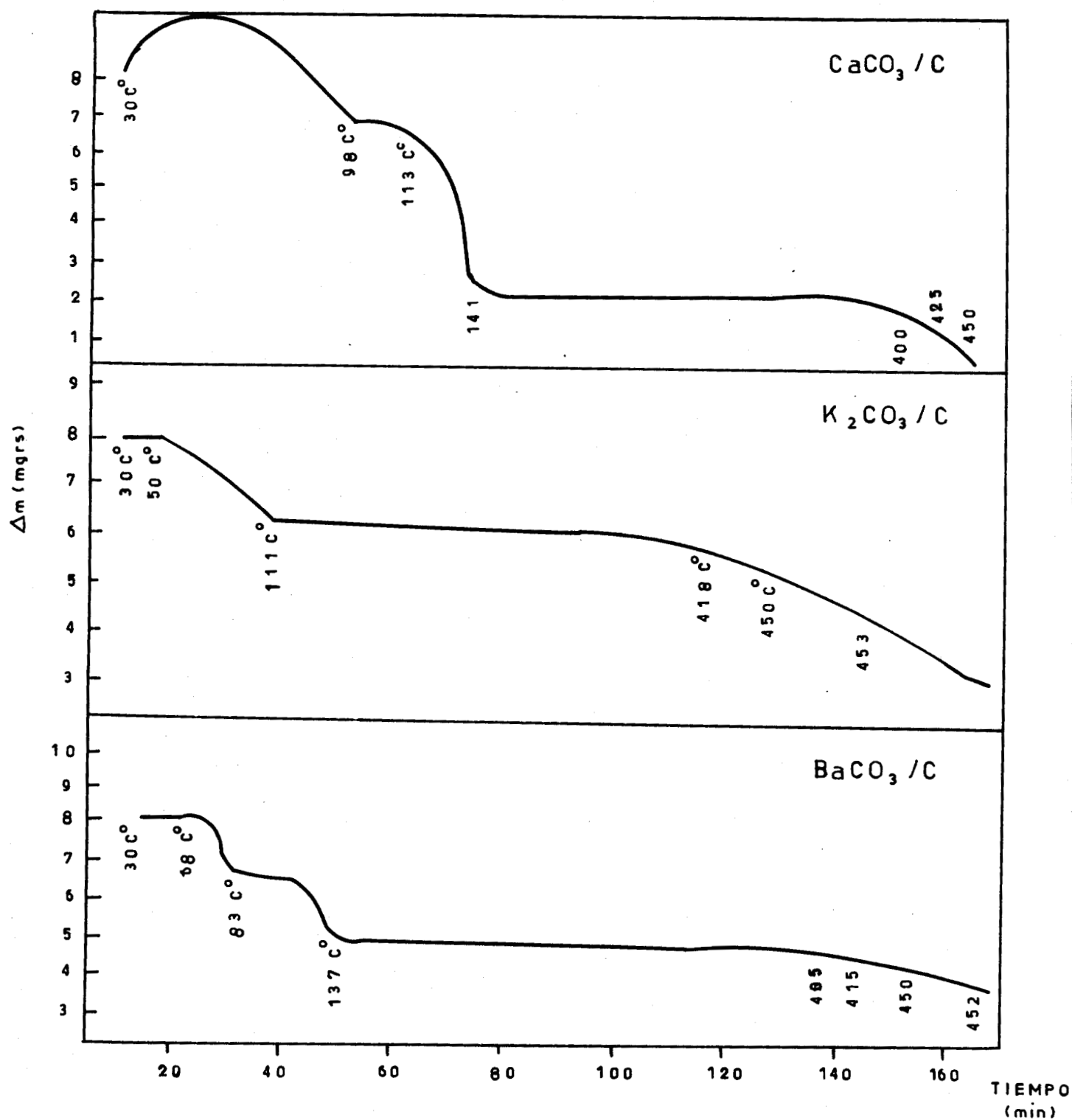


FIG IV-1 TERMOGRAMAS DE LA GASIFICACIÓN DEL CARBÓN CON  $\text{O}_2$  PURO, CONTENIDO 5 % EN PESO DE METAL.

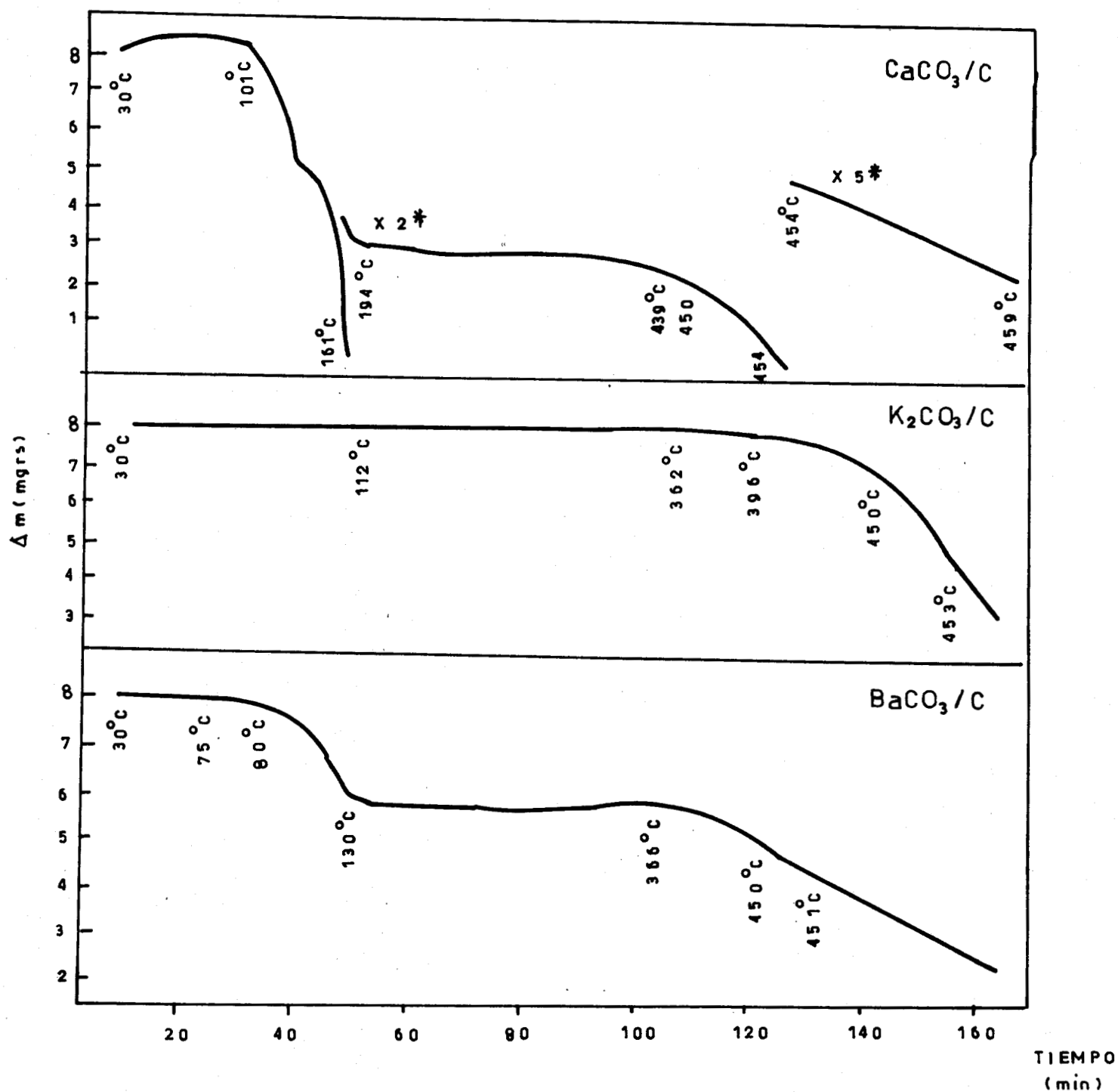


FIG IV-2 TERMOGRAMAS DE LA GASIFICACIÓN DEL CARBÓN CON  $O_2$  PURO, CONTENIDO 10% EN PESO DE METAL.

\* FACTOR DE MULTIPLICACIÓN DE LA ESCALA MARCADA EN LA ABSCISA



TABLA IV.2 Velocidad de reacción a 450°C para la gasificación del carbón con O<sub>2</sub> puro.

| Catalizador                                             | CaCO <sub>3</sub>     |                       | K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> |                       | BaCO <sub>3</sub>     |                       |
|---------------------------------------------------------|-----------------------|-----------------------|--------------------------------|-----------------------|-----------------------|-----------------------|
| % en peso de metal                                      | 5                     | 10                    | 5                              | 10                    | 5                     | 10                    |
| Velocidad<br>(mol.seg <sup>-1</sup> .gr <sup>-1</sup> ) | 6.94x10 <sup>-7</sup> | 8.54x10 <sup>-7</sup> | 4.27x10 <sup>-7</sup>          | 6.41x10 <sup>-7</sup> | 2.13x10 <sup>-7</sup> | 5.34x10 <sup>-7</sup> |

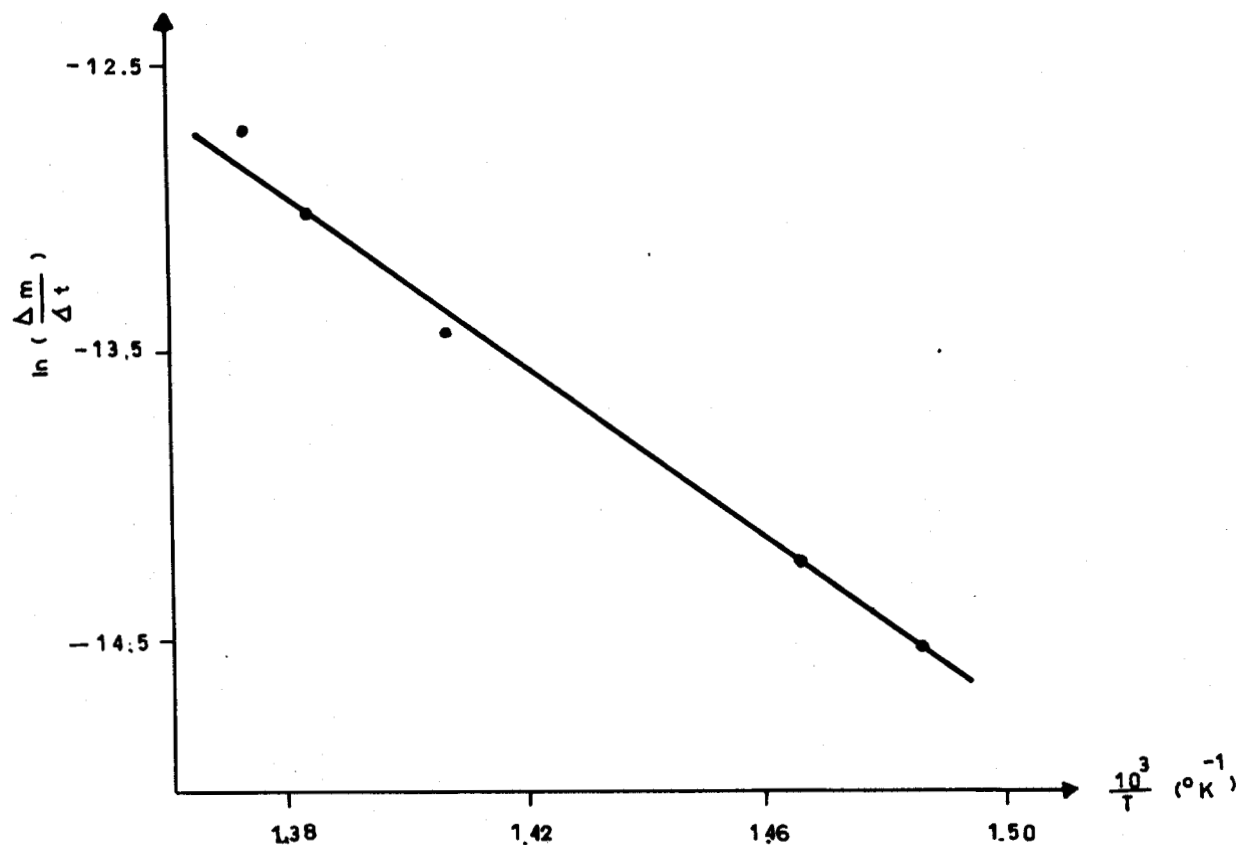


FIG IV - 1.3 DIAGRAMA DE ARMENIUS PARA LA GASIFICACIÓN DEL CARBÓN CON  $\text{O}_2$  PURO, CONTENIDO 5% EN PESO DE CALCIO.

$$E_a = 28.35 \text{ Kcal/mol.}$$

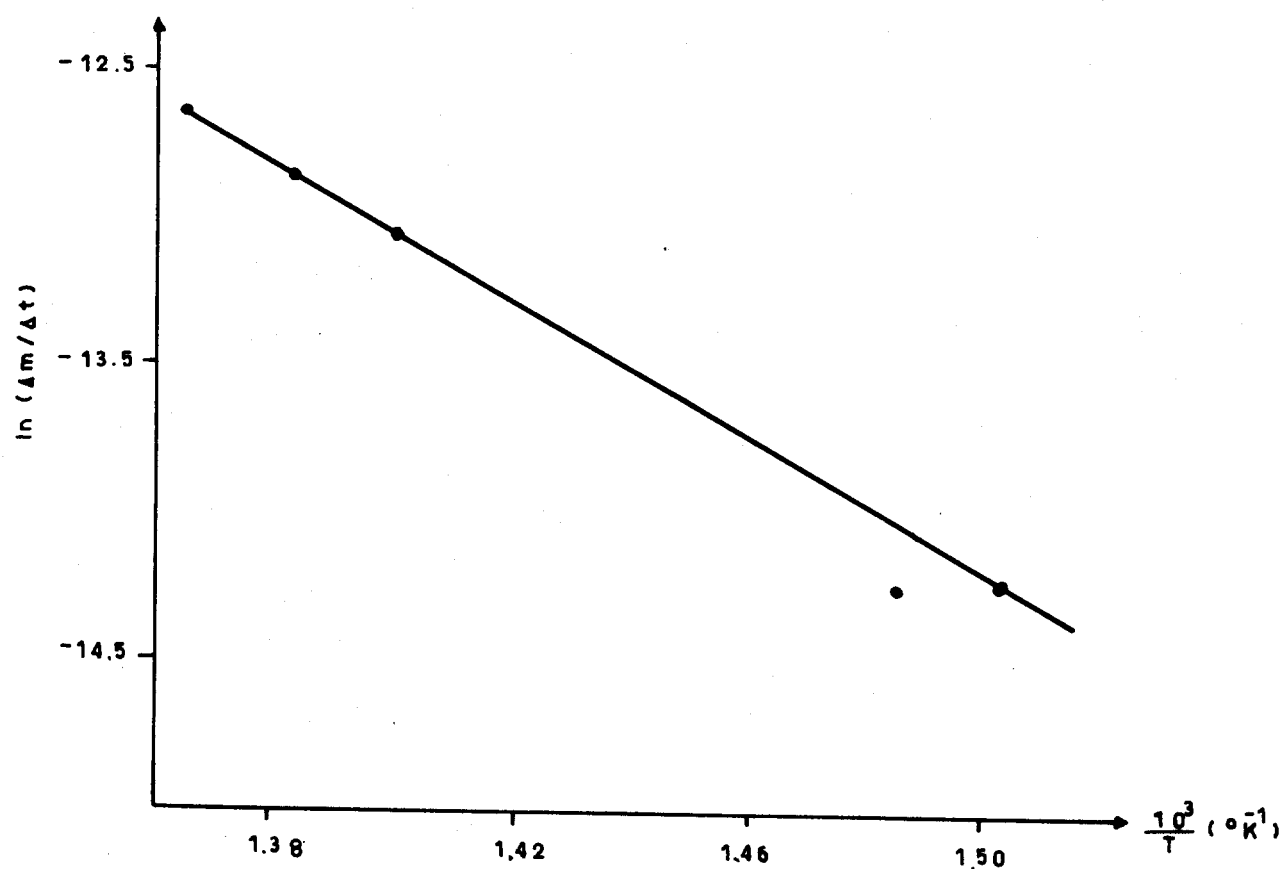


FIG IV-2.1 DIAGRAMA DE ARRHENIUS PARA LA GASIFICACIÓN DEL CARBÓN CON  $\text{O}_2$  PURO, CONTENIDO 10% EN PESO DEL CALCIO.

$E_a = 21.25 \text{ Kcal/mol.}$

TABLA IV.3. Energías de activación a 450°C para las reacciones con O<sub>2</sub> puro.

| Catalizador                      | CaCO <sub>3</sub> |       | K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> |       | BaCO <sub>3</sub> |       |
|----------------------------------|-------------------|-------|--------------------------------|-------|-------------------|-------|
| % en peso de metal               | 5                 | 10    | 5                              | 10    | 5                 | 10    |
| Energía de activación (Kcal/mol) | 28.35             | 21.25 | 22.62                          | 29.50 | 21.53             | 27.53 |

#### 4.3 REACCION DEL CARBON EN PRESENCIA DE AIRE.

Con el objeto de tener un orden con respecto a la presión de oxígeno se realizaron pruebas utilizando aire como gas de reacción.

La oxidación del carbón en aire en presencia de Pd, se encontró que es más activa que en oxígeno puro. Este efecto fue interpretado como un efecto de inhibición de la reacción de gasificación debido a una adsorción muy fuerte de oxígeno<sup>(58)</sup>.

Acercá de la influencia del oxígeno en la reacción, tres factores pueden ser observados:

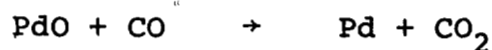
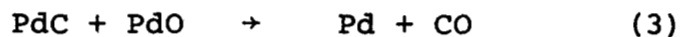
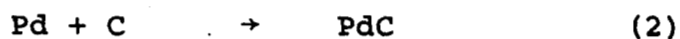
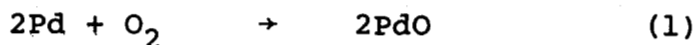
- 1) El óxido de paladio es formado sobre la superficie durante la reacción, sin embargo este óxido parece ser más representativo de sitios activos.
- 2) Experiencias de microdifracción realizadas después de la reacción muestran la existencia de óxido de paladio.

- 3) Fue observado un orden negativo de 0.5 para el oxígeno. Este comportamiento sugiere una fuerte adsorción disociativa en el metal.

De estas observaciones es propuesto que el oxígeno interacciona fuertemente con el paladio durante y después de la reacción. Esta interacción puede ser también responsable de la redispersión de partículas.

Se propone, para explicar estos resultados, que una cinética tipo Langmuir-Hinshelwood<sup>(59)</sup> tiene lugar suponiendo que el carbón y el oxígeno son adsorbidos en el mismo sitio del paladio. El oxígeno es adsorbido disociativamente y el carbón es extraído del sustrato.

Las etapas de reacción propuestas son:



En la etapa 1 y 2 toma lugar la competición por si-

tios disponibles. La reacción 3 es la etapa determinante de la velocidad. El efecto de inhibición observado por el oxígeno pudo ser explicado por una fuerte interacción del oxígeno con el Pd. En este caso se supone un recubrimiento muy pequeño del carbón y un exceso de especies de PdO.

Para el caso de metales alcalinos, estos presentaron mayor actividad en oxígeno puro que en aire, observándose un orden positivo con respecto al oxígeno. Las reacciones fueron realizadas haciendo pasar flujo continuo de aire a los catalizadores, aumentando la temperatura hasta 450°C como se muestra en las Figuras IV.3 y IV.4. De igual forma que en las reacciones anteriores presentan pérdidas de peso pero en menor proporción, a una temperatura  $\sim$  de 40°C (Tabla IV.4).

Son catalizadores poco activos y presentan velocidades de gasificación similares como en el caso del carbonato de bario al 5 y 10% en peso, (Tabla IV.5).

TABLA IV.4. Pérdidas de peso calculadas entre 40-180°C

| Catalizador                       | CaCO <sub>3</sub> |    | K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> |    | BaCO <sub>3</sub> |    |
|-----------------------------------|-------------------|----|--------------------------------|----|-------------------|----|
|                                   | 5                 | 10 | 5                              | 10 | 5                 | 10 |
| % en peso de metal                |                   |    |                                |    |                   |    |
| % de pérdida de peso<br>40 - 90°C | 14                | 21 | 5                              | —  | 10.4              | —  |
| 100 - 180°C                       | 10                | 12 | 16                             | —  | 9.6               | 8  |



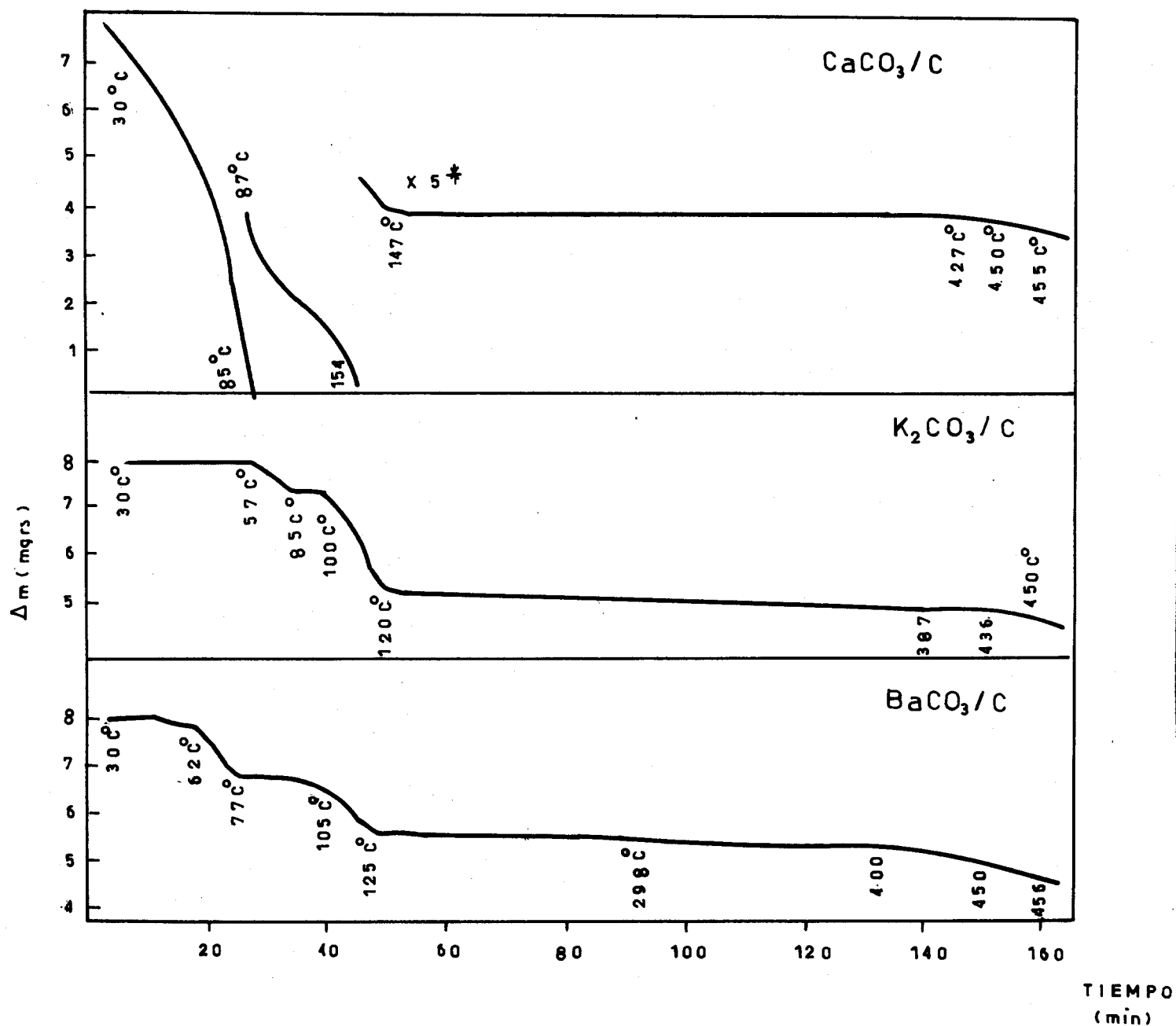


FIG IV-3 TERMOGRAMAS DE LA GASIFICACIÓN DEL CARBÓN CON AIRE,  
CONTENIDO 5% EN PESO DE METAL.

\* FACTOR DE MULTIPLICACIÓN DE LA ESCALA MARCADA EN  
LA ABSCISA.

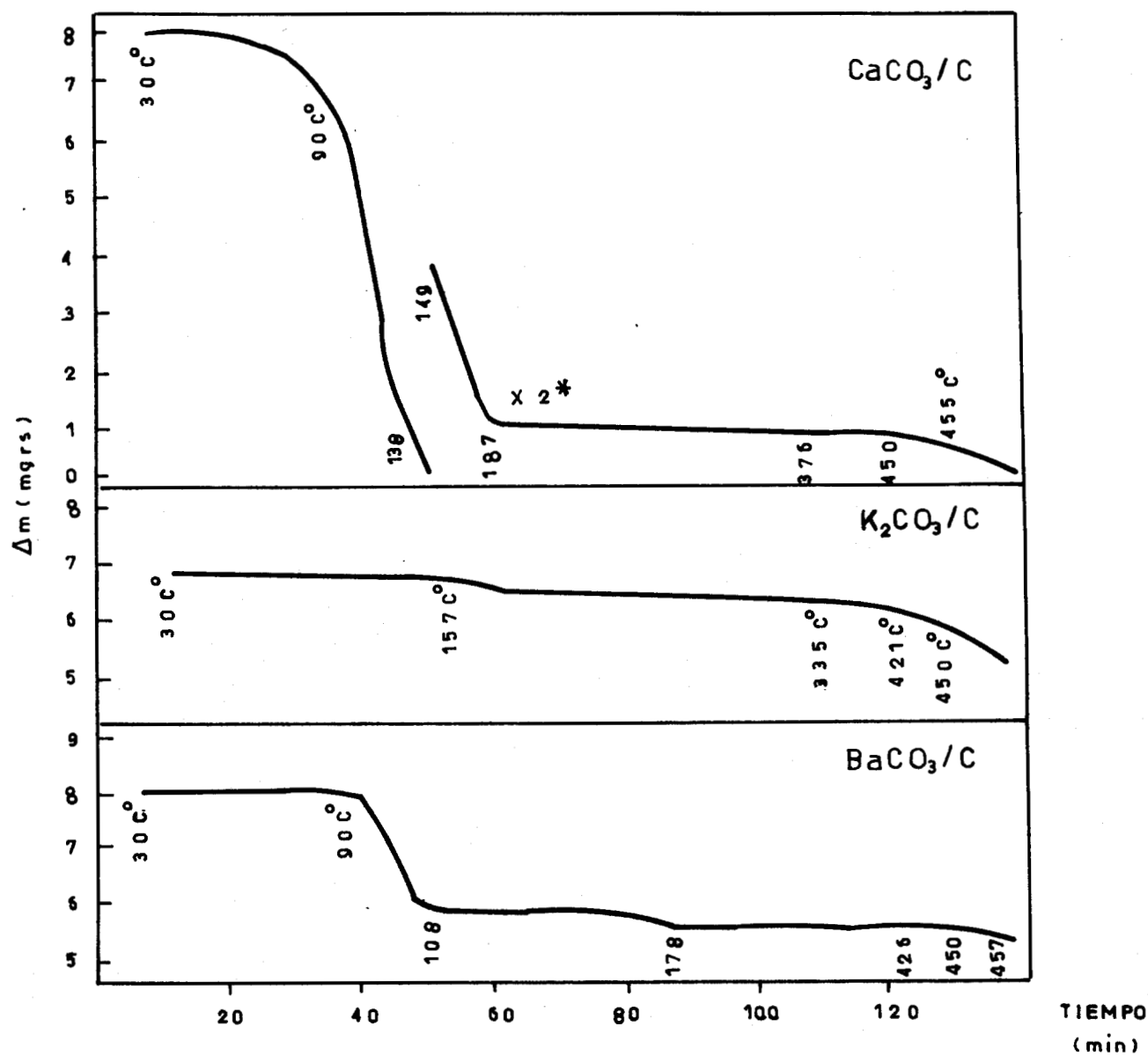


FIG IV-4 TERMOGRAMAS DE LA GASIFICACIÓN DEL CARBÓN CON AIRE, CONTENIDO 10 % EN PESO DE METAL.

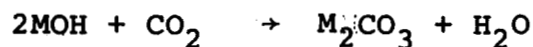
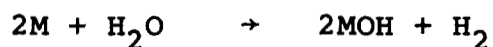
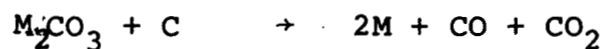
\* FACTOR DE MULTIPLICACIÓN DE LA ESCALA MARCADA EN LA ABSCISA.

TABLA IV.5 Velocidad de reacción a 450°C para la gasificación del carbón con aire

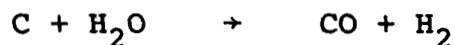
| Catalizador                                             | CaCO <sub>3</sub>     |                       | K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> |                       | BaCO <sub>3</sub>     |                       |
|---------------------------------------------------------|-----------------------|-----------------------|--------------------------------|-----------------------|-----------------------|-----------------------|
| % en peso de metal                                      | 5                     | 10                    | 5                              | 10                    | 5                     | 10                    |
| velocidad<br>(mol.seg <sup>-1</sup> .gr <sup>-1</sup> ) | 5.34x10 <sup>-7</sup> | 4.27x10 <sup>-7</sup> | 2.13x10 <sup>-7</sup>          | 4.27x10 <sup>-7</sup> | 1.06x10 <sup>-7</sup> | 1.06x10 <sup>-7</sup> |

#### 4.4 REACCIONES DE GASIFICACION DEL CARBON EN PRESENCIA DE VAPOR DE AGUA.

Los procesos de gasificación catalítica que han sido propuestos para empleo industrial contemplan el uso de vapor de agua<sup>(51)</sup> como fuente generadora de hidrógeno a través del siguiente ciclo

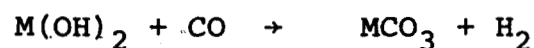
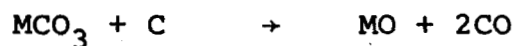


El total de estas reacciones es la conversión de vapor de agua y carbón para obtener gas de síntesis



La cinética de la gasificación de grafito en vapor de agua está fuertemente influenciada por la presencia de sales alcalinotérreas<sup>(55)</sup>, siendo el calcio y el ba-

rio uno de los catalizadores más efectivos, en el rango de temperatura entre 800-1100°C. Su efecto catalítico fue interpretado como una serie de reacciones donde el carbonato es reducido al óxido en la interfase entre la sal-grafito seguida por la regeneración del carbonato y la formación de hidrógeno al reaccionar el óxido con el CO del medio ambiente y vapor de agua.



En nuestro estudio los efectos de la adición de carbonatos alcalinotérreos en la reactividad de carbón hacia vapor de agua fue estudiada en un rango de temperatura entre 250-450°C.

Los resultados fueron obtenidos mediante un análisis termogravimétrico similar a los anteriores. Se colocaron las muestras en la balanza, con flujo continuo de nitrógeno, el cual se hizo burbujear en un saturador que contenía agua destilada a temperatura constante (20°C) correspon-

diente a una presión parcial de agua de 23 torr. Los termogramas de estas reacciones son mostrados en las Figuras IV.5 y IV.6. Al igual que en las reacciones del carbón con oxígeno puro y carbón con oxígeno-vapor de agua los catalizadores presentaron pérdidas de peso en un rango de temperatura entre 50-160°C (Tabla IV.6).

TABLA IV.6. Pérdidas de peso calculadas entre 40-160°C.

| Catalizador          | $\text{CaCO}_3$ |    | $\text{K}_2\text{CO}_3$ |    | $\text{BaCO}_3$ |     |
|----------------------|-----------------|----|-------------------------|----|-----------------|-----|
| % en peso de metal   | 5               | 10 | 5                       | 10 | 5               | 10  |
| % de pérdida de peso |                 |    |                         |    |                 |     |
| 40 - 90°C            | —               | 13 | 4                       | —  | 12.8            | —   |
| 100 - 160°C          | 62.4            | 16 | 14                      | —  | 12.8            | 3.4 |

La velocidad de gasificación del carbón-vapor de agua a 450°C es muy lenta y muestran un comportamiento casi igual para todos los catalizadores. Los valores calculados son similares para las muestras con 5 y 10%

en peso de metal (Tabla IV.7). Siendo los catalizadores poco activos a estas temperaturas no se estudió el efecto térmico para obtener energías de activación.

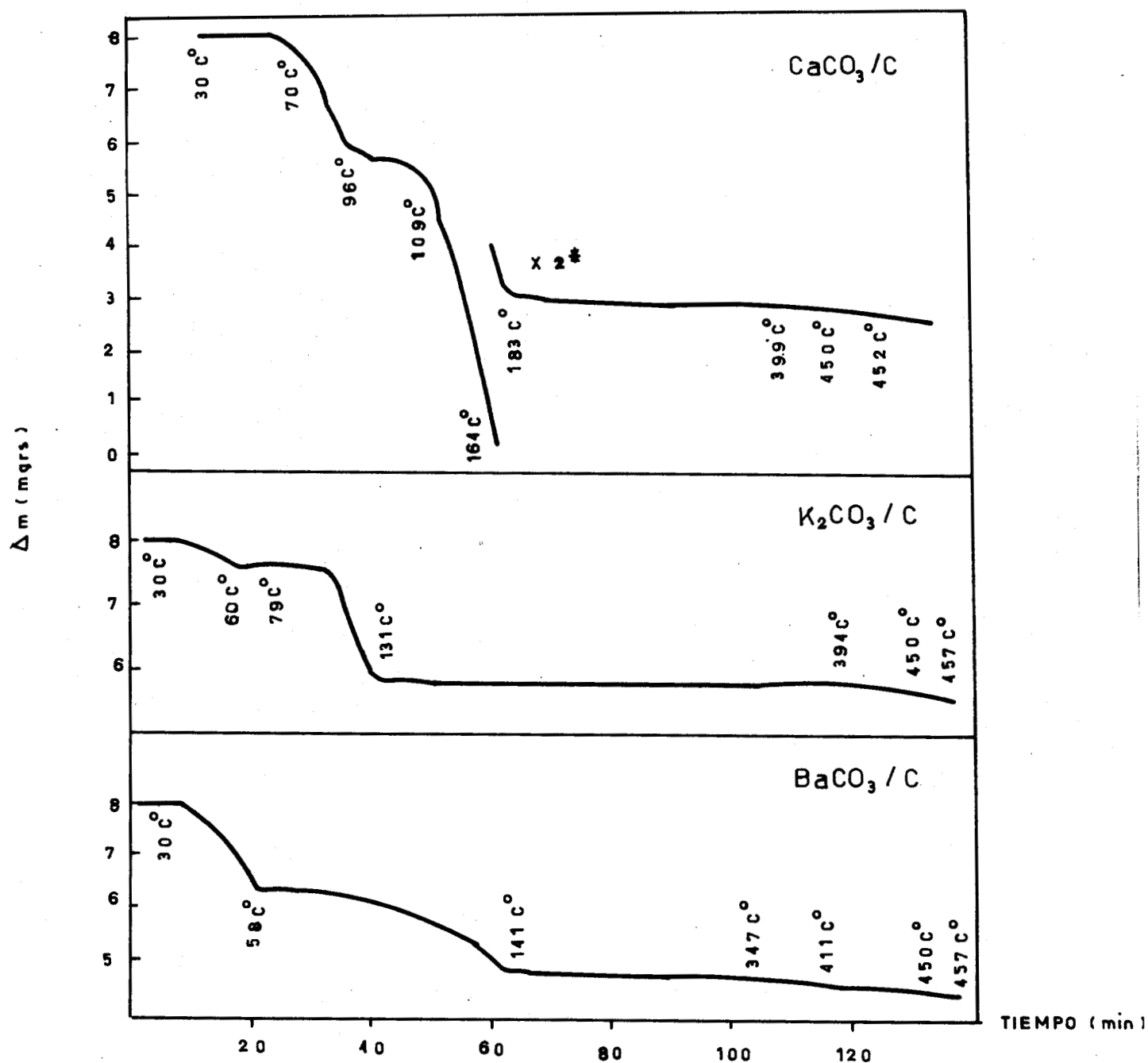


FIG IV-5 TERMOGRAMAS DE LA GASIFICACIÓN DEL CARBONO CON VAPOR DE AGUA, CONTENIDO 5% EN PESO DE METAL.

\* FACTOR DE MULTIPLICACION DE LA ESCALA MARCADA EN LA ABSCISA.



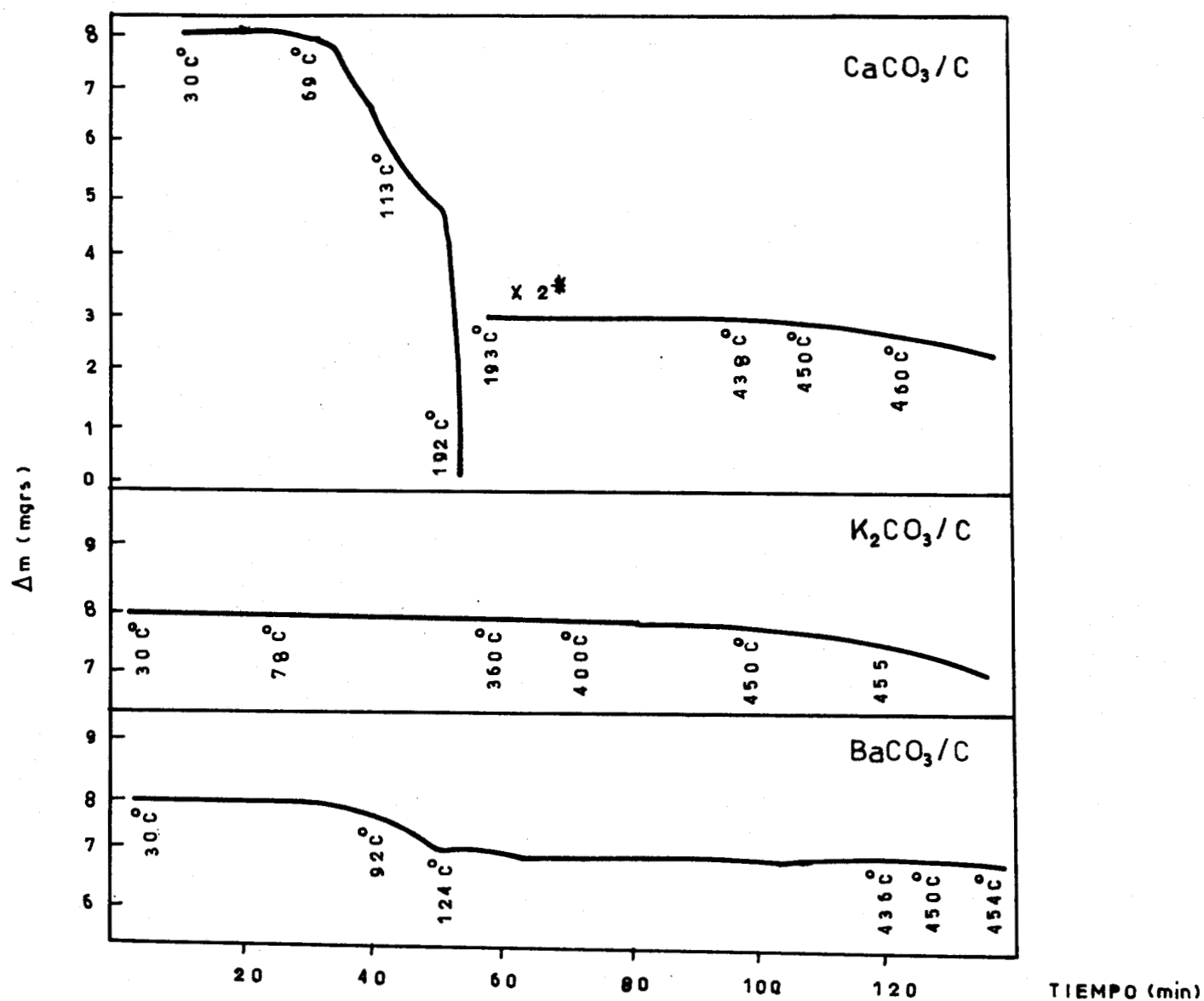


FIG IV-6 TERMÓGRAMAS DE LA GASIFICACIÓN DEL CARBÓN CON VAPOR DE AGUA, CONTENIDO 10% EN PESO DE METAL.

\* FACTOR DE MULTIPLICACIÓN DE LA ESCALA MARCADA EN LA ABSCISA.

TABLA IV.7 Velocidades de reacción a 450°C para la gasificación del carbón con vapor de agua.

| Catalizador                                             | CaCO <sub>3</sub>     |                       | K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> |                       | BaCO <sub>3</sub>     |                       |
|---------------------------------------------------------|-----------------------|-----------------------|--------------------------------|-----------------------|-----------------------|-----------------------|
| % en peso de metal                                      | 5                     | 10                    | 5                              | 10                    | 5                     | 10                    |
| velocidad<br>(mol.seg <sup>-1</sup> .gr <sup>-1</sup> ) | 2.13x10 <sup>-7</sup> | 2.13x10 <sup>-7</sup> | 1.06x10 <sup>-7</sup>          | 2.13x10 <sup>-7</sup> | 1.06x10 <sup>-7</sup> | 1.06x10 <sup>-7</sup> |

#### 4.5 REACCION DE GASIFICACION DEL CARBON EN PRESENCIA DE OXIGENO-VAPOR DE AGUA.

Para comparar la actividad relativa de los carbonatos como catalizadores efectivos en las reacciones de gasificación se realizaron como en los casos anteriores varias experiencias que consistieron en hacer pasar a través de un saturador que contenía agua destilada a temperatura ambiente ( $P_{H_2O} = 23$  torr) un flujo continuo de oxígeno.

La oxidación del carbón se inició a 400°C para la mayoría de los catalizadores como se presenta en los termogramas obtenidos para cada una de las muestras (Figuras IV.7 y IV.8).

De igual forma que en las reacciones anteriores ( $O_2$ , vapor de agua, aire) se observó para casi todos los catalizadores pérdidas de peso entre 50-140°C como se indica en la Tabla IV.8.

El  $K_2CO_3$  al 10% no presenta ninguna caída de peso antes de la reacción de gasificación como también sucede

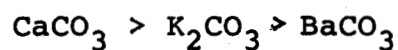
en las reacciones con oxígeno puro y agua.

TABLA IV.8 Pérdidas de peso calculadas entre 50-140°C

| Catalizador          | $\text{CaCO}_3$ |    | $\text{K}_2\text{CO}_3$ |    | $\text{BaCO}_3$ |    |
|----------------------|-----------------|----|-------------------------|----|-----------------|----|
| % en peso de metal   | 5               | 10 | 5                       | 10 | 5               | 10 |
| % de pérdida de peso |                 |    |                         |    |                 |    |
| 50 - 65°C            | —               | 17 | —                       | —  | 9.6             | —  |
| 80 - 140°C           | 38              | 11 | 16                      | —  | 11.2            | 4  |

Las velocidades de gasificación fueron calculadas teniendo en cuenta la pérdida de peso en función del tiempo a temperatura constante (450°C). Los resultados obtenidos son reportados en la Tabla IV.9.

En este caso se observa un incremento en las velocidades de gasificación para todas las muestras con respecto a las obtenidas en oxígeno puro y vapor de agua pero siguen el mismo orden de reactividad siendo el  $\text{CaCO}_3$  el catalizador más activo.



Los valores de las energías de activación obtenidas en estas reacciones (Tabla IV.10) están comprendidas entre  $22 \pm 4$  Kcal/mol.

En las figuras IV.7.1 y IV.8.2 se observan los diagramas de Arrhenius correspondientes al  $\text{CaCO}_3$  al 5 y 10% en peso de Ca.

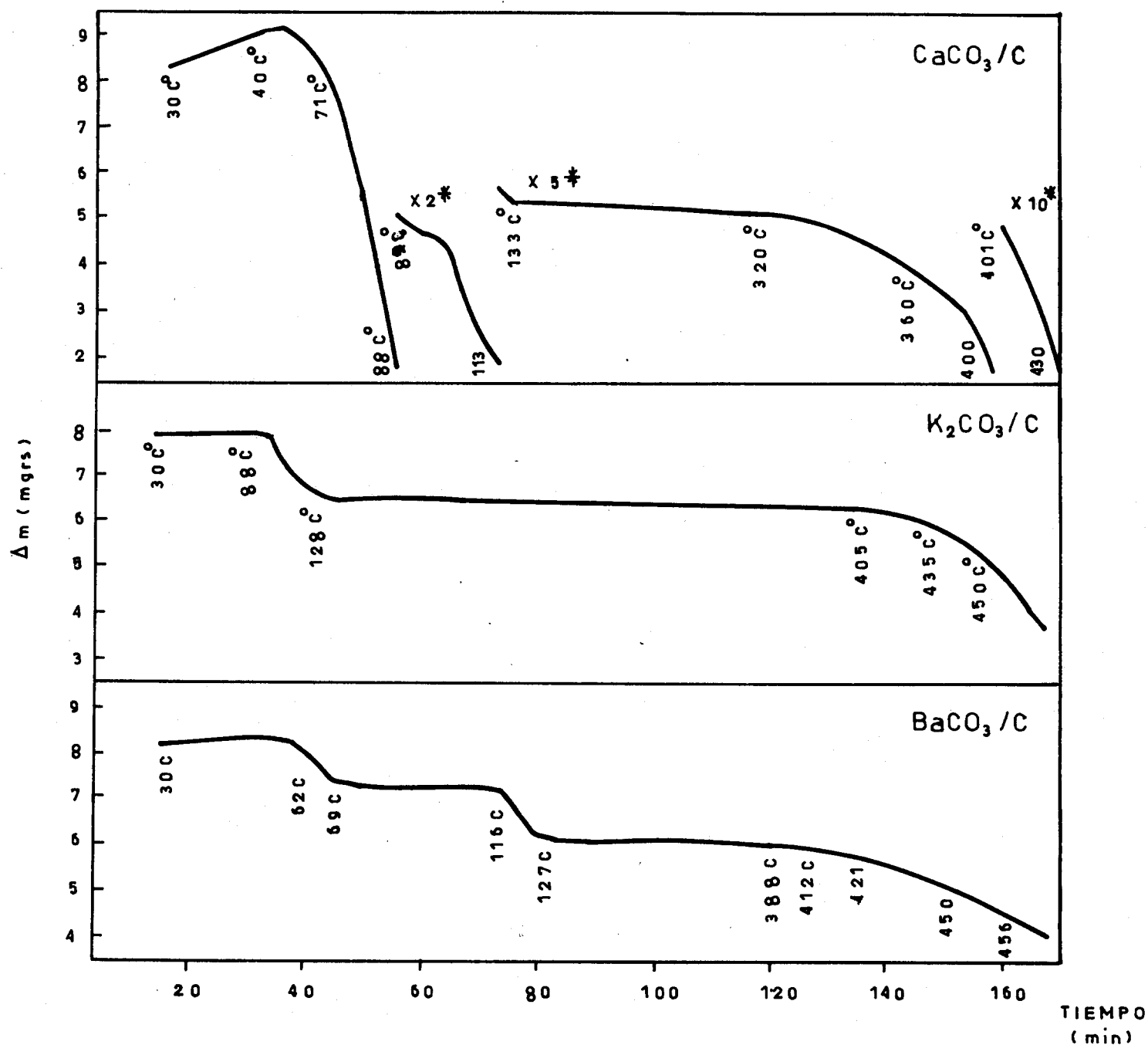


FIG IV-7 TERMOGRAMAS DE LA GASIFICACIÓN DEL CARBÓN CON  $\text{O}_2\text{-H}_2\text{O}$ ,  
CONTENIDO 5% EN PESO DE METAL.

\* FACTOR DE MULTIPLICACIÓN DE LA ESCALA MARCADA EN LA  
ABSCISA.

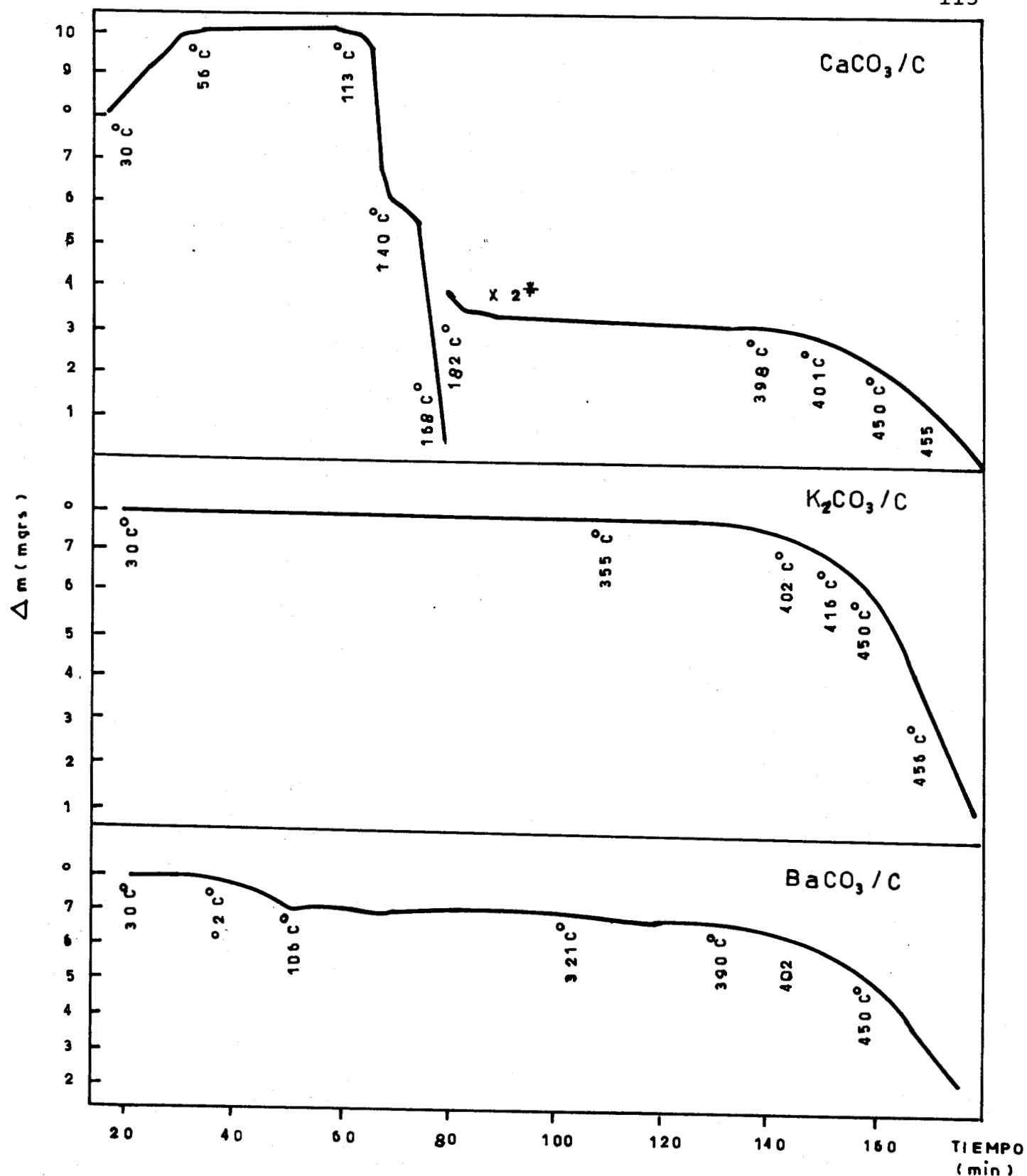


FIG IV-8 TERMOGRAMAS DE GASIFICACIÓN DEL CARBÓN CON  $\text{O}_2\text{-H}_2\text{O}$ ,  
CONTENIDO 10% EN PESO DE METAL.

\* FACTOR DE MULTIPLICACIÓN DE LA ESCALA MARCADA EN LA ABSCISA.

TABLA IV.9 Velocidad de reacción a 450°C para la gasificación del carbón con  $O_2-H_2O$

| Catalizador                                             | $CaCO_3$              |                       | $K_2CO_3$             |                       | $BaCO_3$              |                       |
|---------------------------------------------------------|-----------------------|-----------------------|-----------------------|-----------------------|-----------------------|-----------------------|
|                                                         | % en peso de metal    |                       |                       |                       |                       |                       |
|                                                         | 5                     | 10                    | 5                     | 10                    | 5                     | 10                    |
| velocidad<br>(mol.seg <sup>-1</sup> .gr <sup>-1</sup> ) | 9,61x10 <sup>-6</sup> | 1,06x10 <sup>-6</sup> | 5,34x10 <sup>-7</sup> | 8,54x10 <sup>-7</sup> | 3,20x10 <sup>-7</sup> | 7,47x10 <sup>-7</sup> |



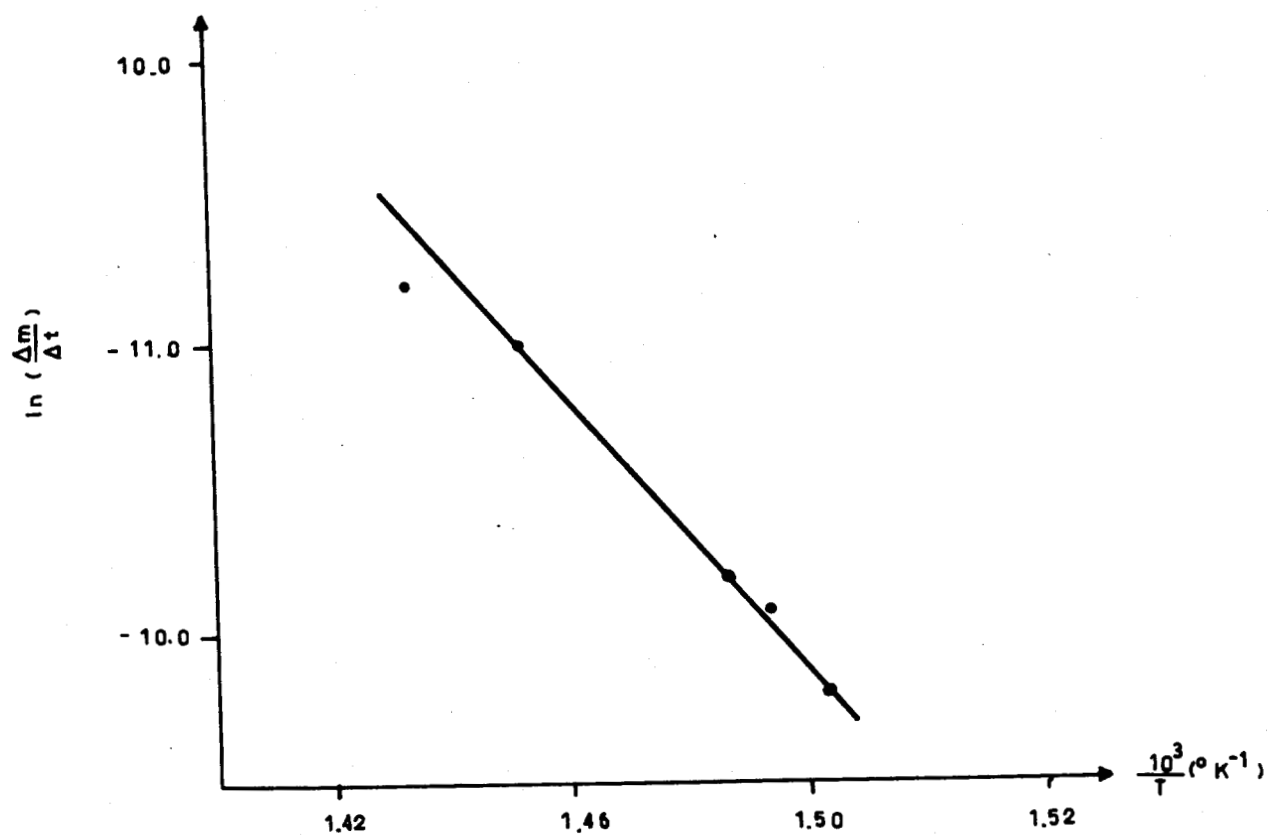


FIG IV-7.1 DIAGRAMA DE ARRHENIUS PARA LA GASIFICACIÓN DEL CARBÓN CON  $\text{O}_2\text{-H}_2\text{O}$ , CONTENIDO 5% EN PESO DE CALCIO.

$$E_a = 24.86 \text{ Kcal/mol.}$$

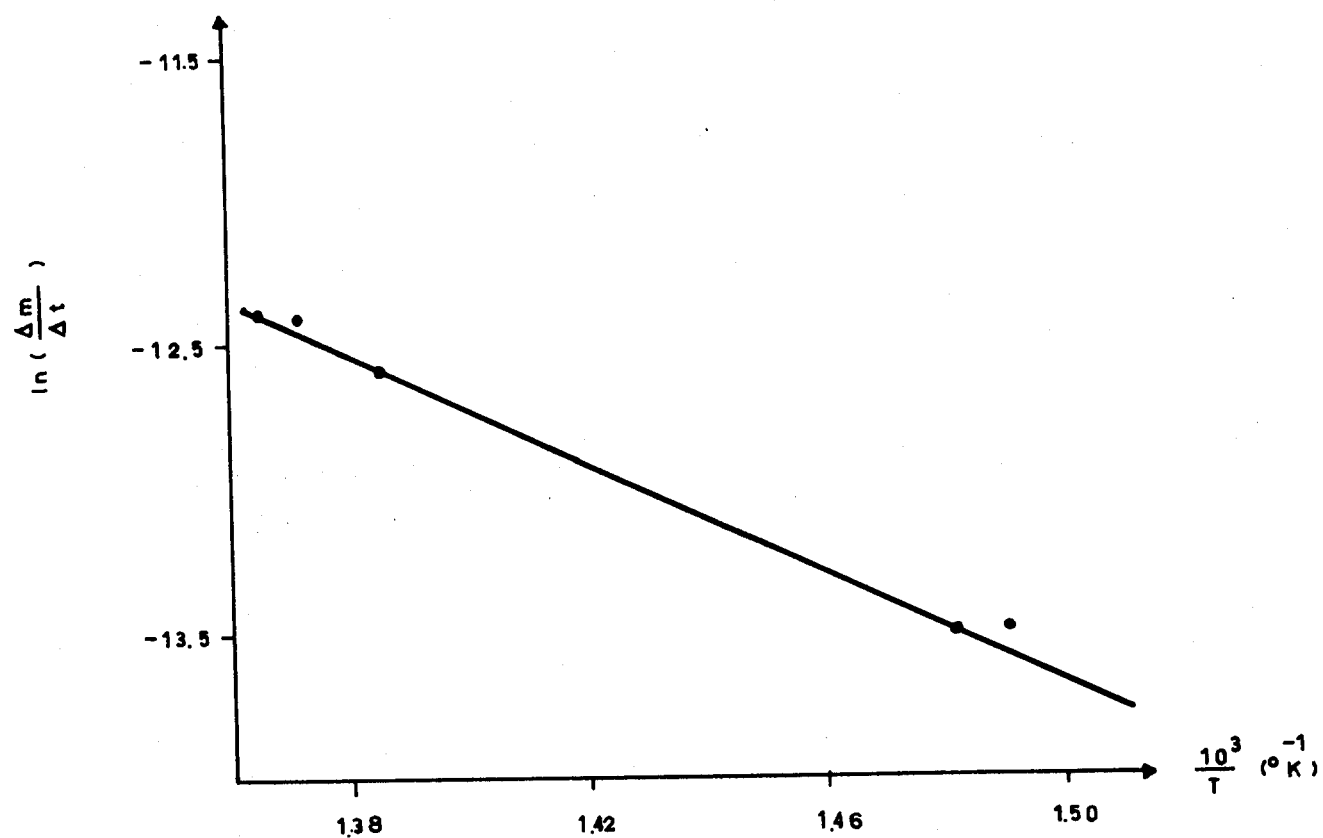


FIG IV-8.1 DIAGRAMA DE ARRHENIUS PARA LA GASIFICACIÓN DEL CARBÓN CON  $\text{O}_2\text{-H}_2\text{O}$ , CONTENIDO 10% EN PESO DE CALCIO.

$$E_a = 18.55 \text{ Kcal/mol.}$$

TABLA IV.10 Energías de activación a 450°C para las reacciones con  $O_2-H_2O$ 

| Catalizador                      | CaCO <sub>3</sub>  |       | K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> |       | BaCO <sub>3</sub> |       |
|----------------------------------|--------------------|-------|--------------------------------|-------|-------------------|-------|
|                                  | % en peso de metal |       |                                |       |                   |       |
| Energía de activación (Kcal/mol) | 5                  | 10    | 5                              | 10    | 5                 | 10    |
|                                  | 24.86              | 18.55 | 24.79                          | 22.82 | 28.44             | 24.22 |

#### 4.6 RESULTADOS EXPERIMENTALES DE LA MICROSCOPIA ELECTRONICA.

El estudio de las partículas metálicas se puede llevar a cabo por técnicas físicas o químicas, de los catalizadores, ambas difieren en cuanto al modo de operación, no obstante nos dan una información confiable del comportamiento catalítico.

Por medio de la microscopía electrónica, se caracterizó la fase activa, se determinó la distribución y tamaño de partícula, así como los cambios morfológicos obtenidos antes y después de la reacción de gasificación del carbón.

Una vez aplicada esta técnica, descrita anteriormente se tomaron fotografías de los catalizadores al 5% en peso de metal para obtener la distribución del tamaño de las partículas, el diámetro superficial promedio y expresarlas en forma de histogramas, aplicando la siguiente ecuación:

$$\overline{ds} = \frac{\sum n_i d_i^3}{\sum n_i d_i^2}$$

$n_i$  = número de partículas

$d_i$  = diámetro de las partículas

Para obtener un buen contraste de las partículas sobre el soporte, las impresiones se hicieron utilizando la técnica de campo claro con diferentes ampliificaciones. Los negativos resultantes se imprimieron en positivo con una amplificación adicional de dos veces.

#### 4.6.1 Carbonato de calcio sobre carbón

##### 1. Antes de la reacción

En la Figura IV.9 se presenta una imagen de campo claro obtenida con la muestra que contenía 5% de Calcio. Se observa una gran variedad de tamaños de partículas. Algunas de ellas presentan una porosidad elevada y un aspecto calcáreo. La distribución de tamaños de partícula en la Figura IV.9.1 muestra un máximo entre 120 y 140 Å.

##### 2. Después de la reacción con oxígeno puro

La fotografía de la Figura IV.10 muestra una disminución en el tamaño de las partículas después de la reacción con oxígeno. Las partículas que se observan en esta fotografía son muy homogéneas con un tamaño aproximado de 54.29 Å. El histograma para esta muestra (Figura IV.10.1) hace ver un máximo en la distribución entre 40 y 60 Å. Se hace notar que la forma de

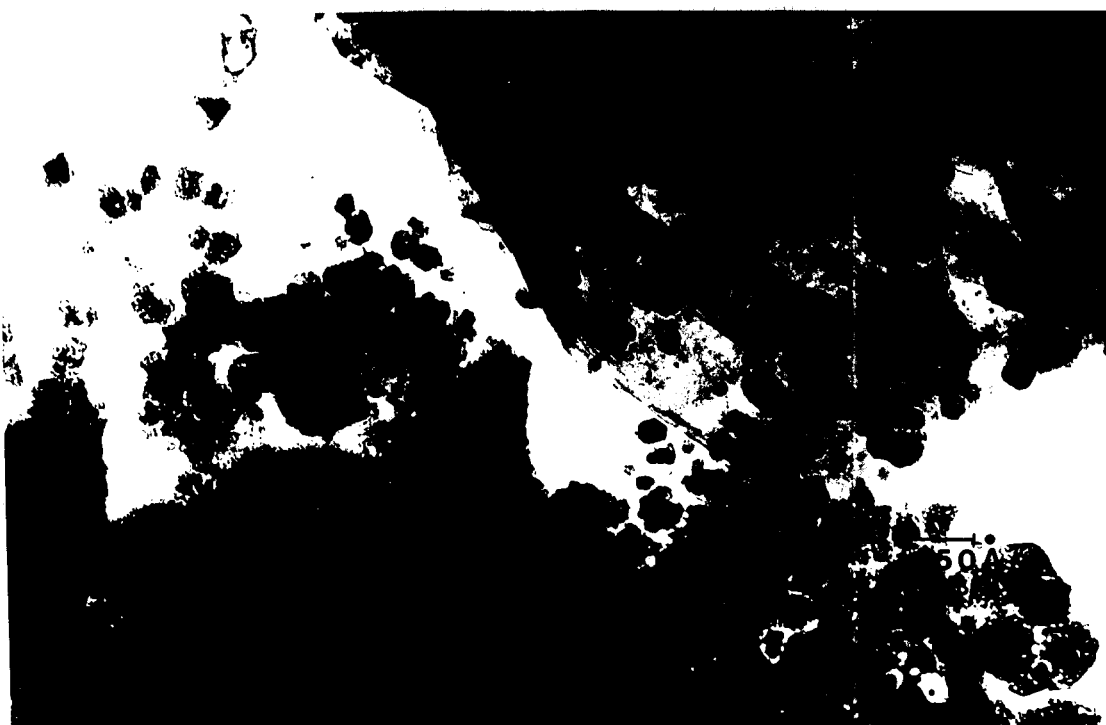


FIGURA IV.9 PARTICULAS DEL  $\text{CaCO}_3$  ANTES DE LA REACCION AL 5% DE CALCIO.



FIGURA IV.10 IMAGEN DE CAMPO CLARO OBTENIDA CON LA MUESTRA QUE CONTENIA 5% DE CALCIO. DESPUES DE LA REACCION CON  $\text{O}_2$ .



FIGURA IV.11 PATRON DE DIFRACCION DEL CaO

| $d_{\text{exp}}$ | $d_{\text{Teórica}}$ | fase |
|------------------|----------------------|------|
| 2.778            | 2.778                | CaO  |
| 1.8213           |                      |      |
| 1.6599           | 1.701                | CaO  |
| 1.448            | 1.451                | CaO  |
| 1.074            | 1.075                | CaO  |
| 0.9169           | 0.925                | CaO  |
| 0.7899           | 0.8018               | CaO  |

TABLA IV.11 Indización de los anillos y puntos del patrón de difracción del CaO.



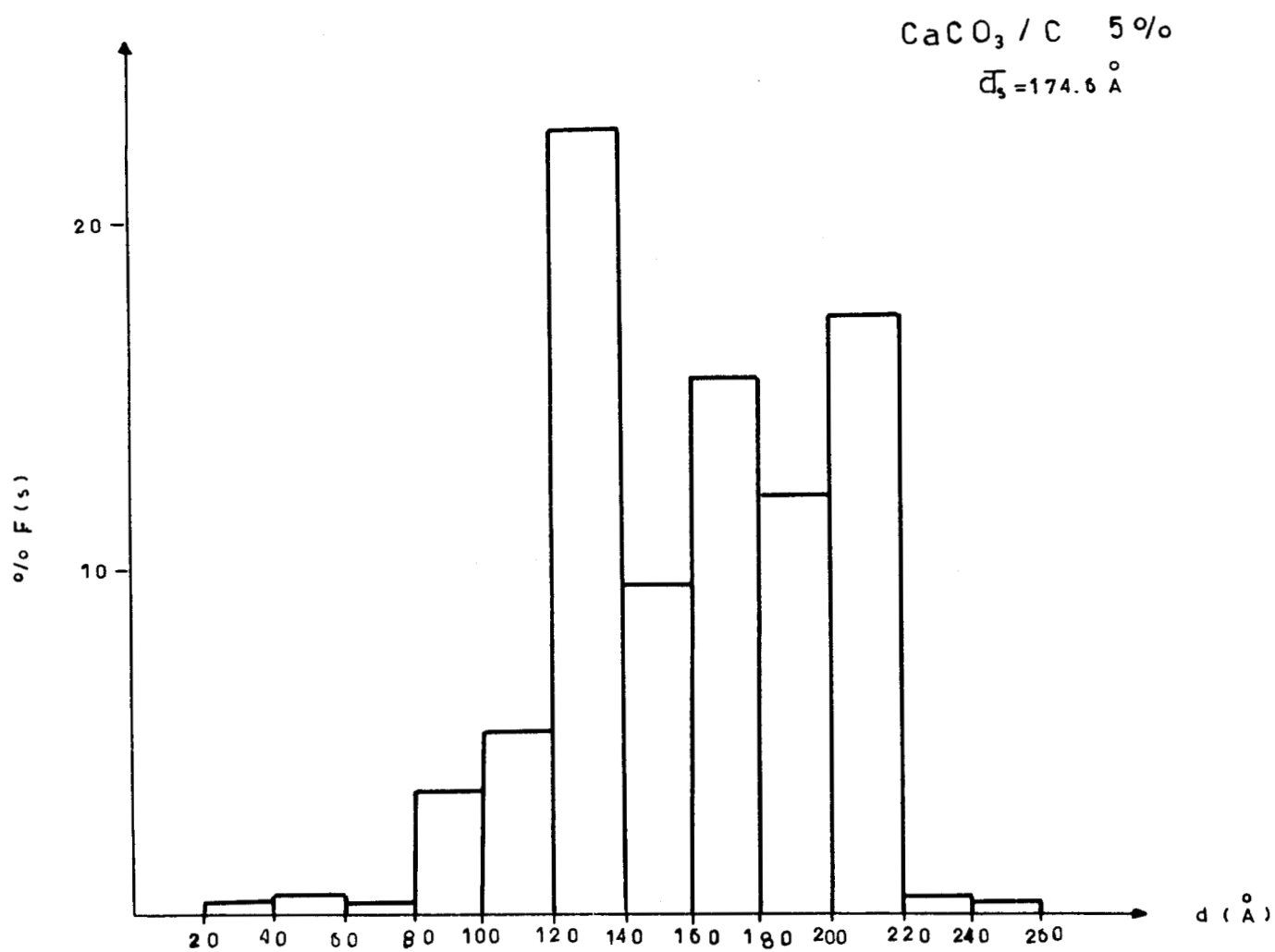


FIG IV-9.1 DISTRIBUCIÓN DEL TAMAÑO DE PARTÍCULA DEL CATALIZADOR AL 5 % EN CALCIO TRATADO CON  $\text{N}_2$ .

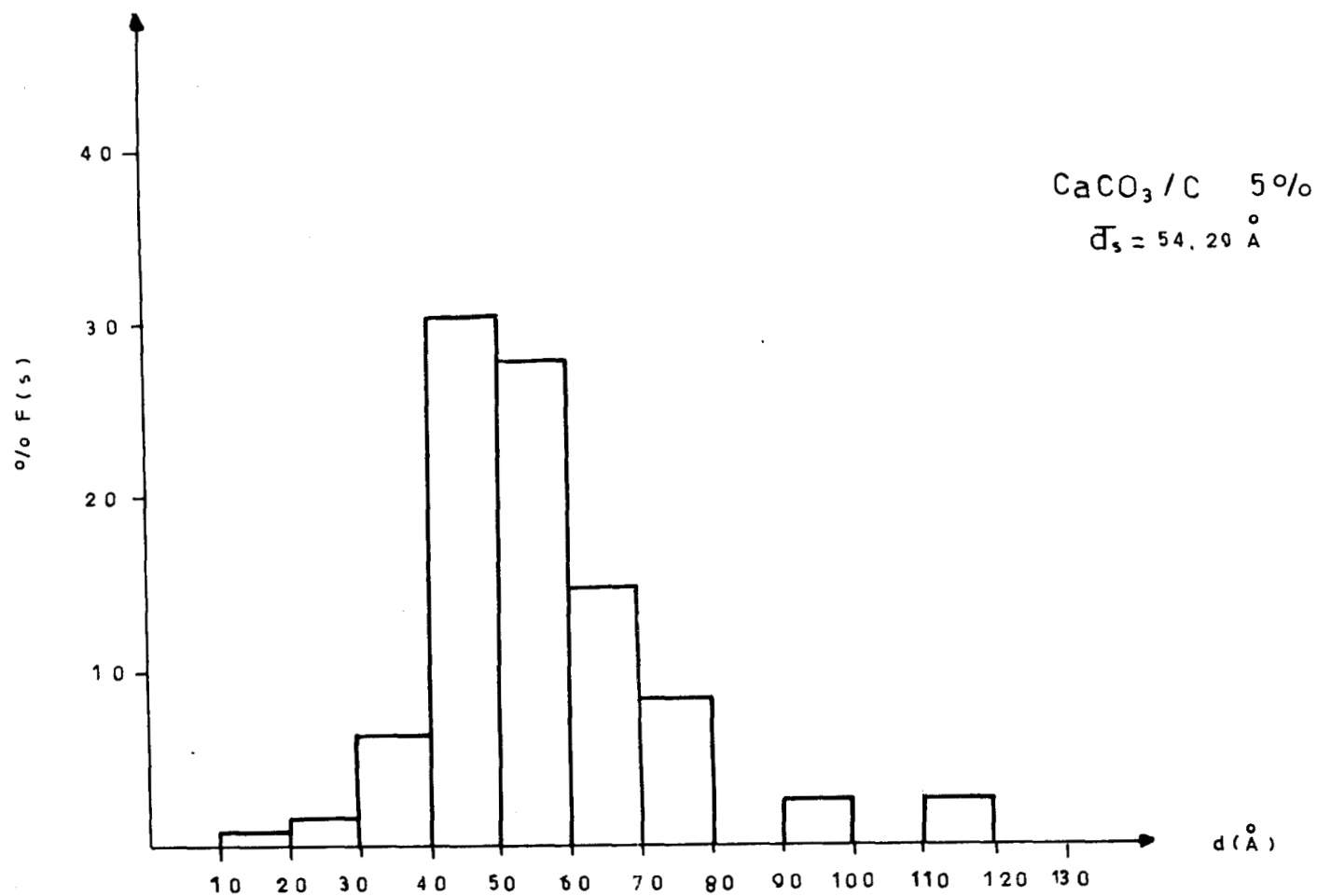


FIG IV-10.2 DISTRIBUCIÓN DEL TAMAÑO DE PARTÍCULA DEL CATALIZADOR AL 5% EN CALCIO CON  $\text{O}_2$  PURO.

las partículas es redonda sugiriendo una morfología esférica.

Comparando las fotografías antes y después de la reacción, se puede concluir que una redispersión tiene lugar debido a la reacción.

Se tomaron patrones de la muestra con el objeto de caracterizar las fases presentes después de la reacción. La Figura IV.11 presenta un patrón de difracción de área selecta y la indicación de los puntos pone en evidencia que la fase principal es óxido de calcio ( $\text{CaO}$ ). Esto sugiere que la fase activa para la gasificación de carbón con carbonato de calcio involucra una especie oxigenada de calcio.

#### 4.6.2 Carbonato de potasio sobre carbón

##### 1. Antes de la reacción

La Figura IV.12 presenta una imagen de campo cla-

ro obtenida con la muestra que contenía 5% de potasio. Se observa, al igual que en calcio, partículas de tamaño irregular y de aspecto poroso, dispersas sobre el soporte.

## 2. Después de la reacción

Al reaccionar el  $K_2CO_3/C$  con oxígeno puro se observa un cambio morfológico en las partículas de potasio, éstas no se distribuyen en una forma homogénea sobre todo el soporte, sino que se concentran en algunas zonas, formando cúmulos (Figura IV.13).

Las partículas que forman los cúmulos son pequeñas y redondas, con un tamaño promedio de  $64.20 \text{ \AA}$ .

Comparando las dos fotografías, antes y después de la reacción, se concluye que hay una mayor dispersión después de llevarse a cabo la reacción con oxígeno. En el histograma (Figura IV.13.1) se nota que las partículas que se encuentran en mayor cantidad tienen dimensiones comprendidas entre  $60$  y  $80 \text{ \AA}$ .

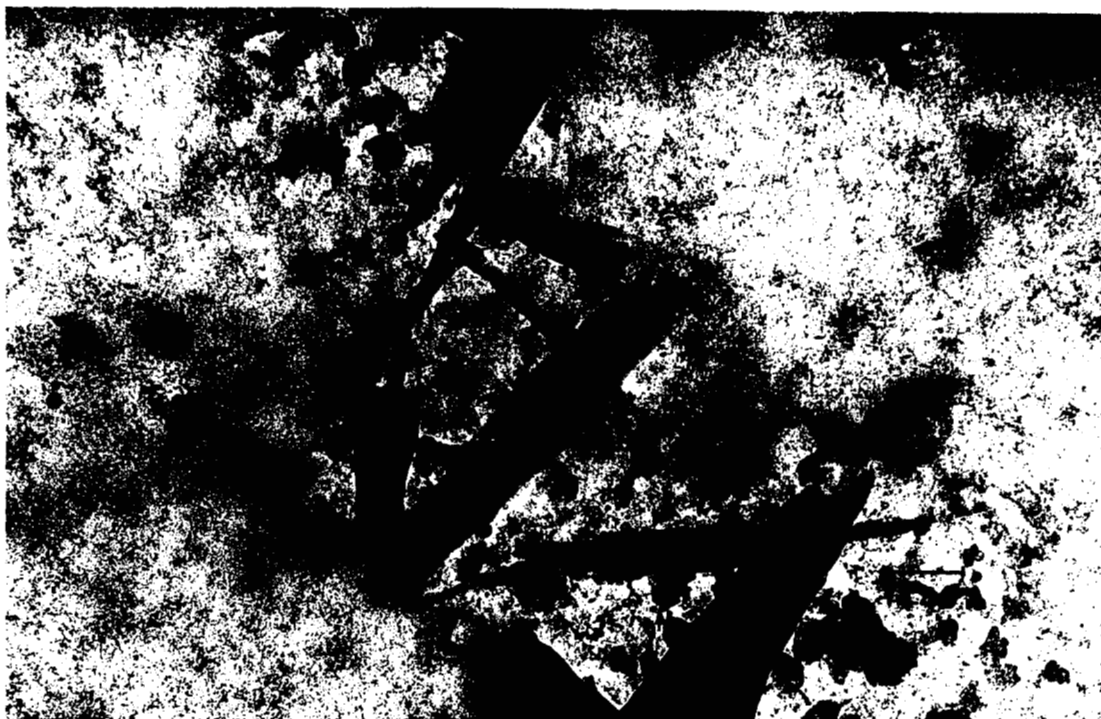


FIGURA IV.12 IMAGEN DE CAMPO CLARO OBTENIDA DEL CARBONATO DE POTASIO ANTES DE LA REACCION AL 5% DE POTASIO.



FIGURA IV. 13 IMAGEN DE CAMPO CLARO OBTENIDA CON LA MUESTRA QUE CONTENIA 5% DE POTASIO. DESPUES DE LA REACCION CON  $O_2$ .

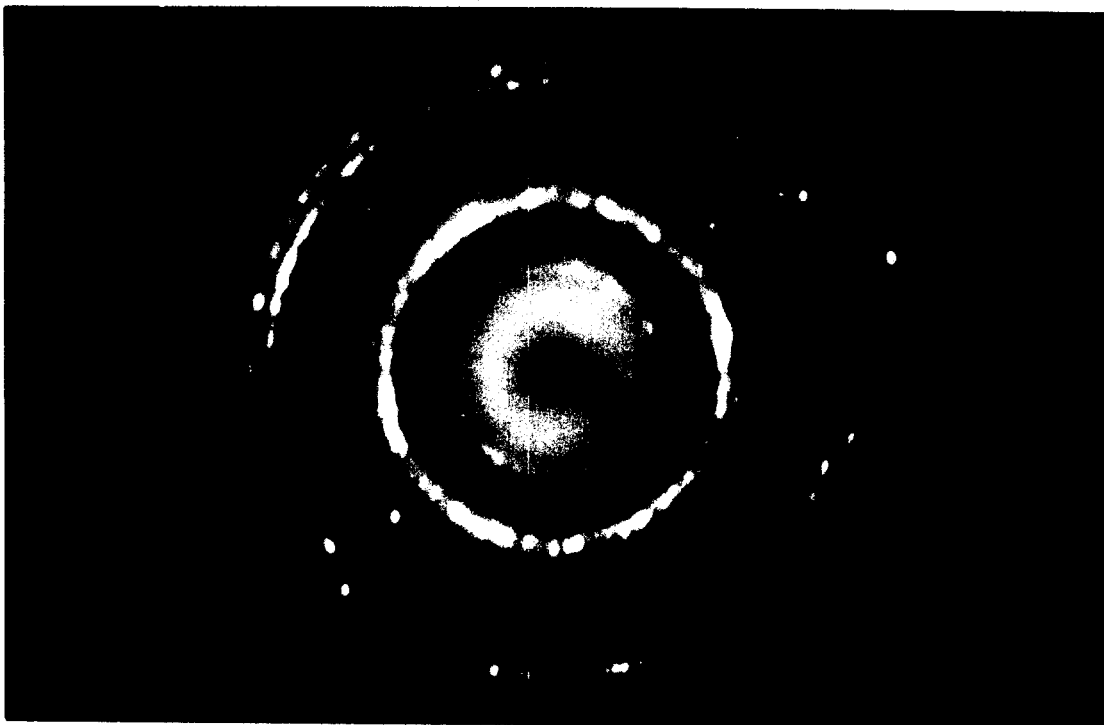


FIGURA IV.14 PATRON DE DIFRACCION DEL  $K_2O$

| $d_{exp}$ | $d_{Teórica}$ | Fase   |
|-----------|---------------|--------|
| 7.06      | 7.06          | $K_2O$ |
| 4.349     | 4.42          | $K_2O$ |
| 3.99      | 3.98          | $K_2O$ |
| 3.4277    | 3.53          | $K_2O$ |
| 2.57      | 2.61          | $K_2O$ |
| 2.401     | 2.444         | $K_2O$ |
| 2.197     | 2.22          | $K_2O$ |
| 2.062     | 2.07          | $K_2O$ |
| 1.67      | 1.71          | $K_2O$ |
| 1.452     | 1.48          | $K_2O$ |

TABLA IV.12 Indización de los anillos y puntos del patrón de difracción del  $K_2O$ .

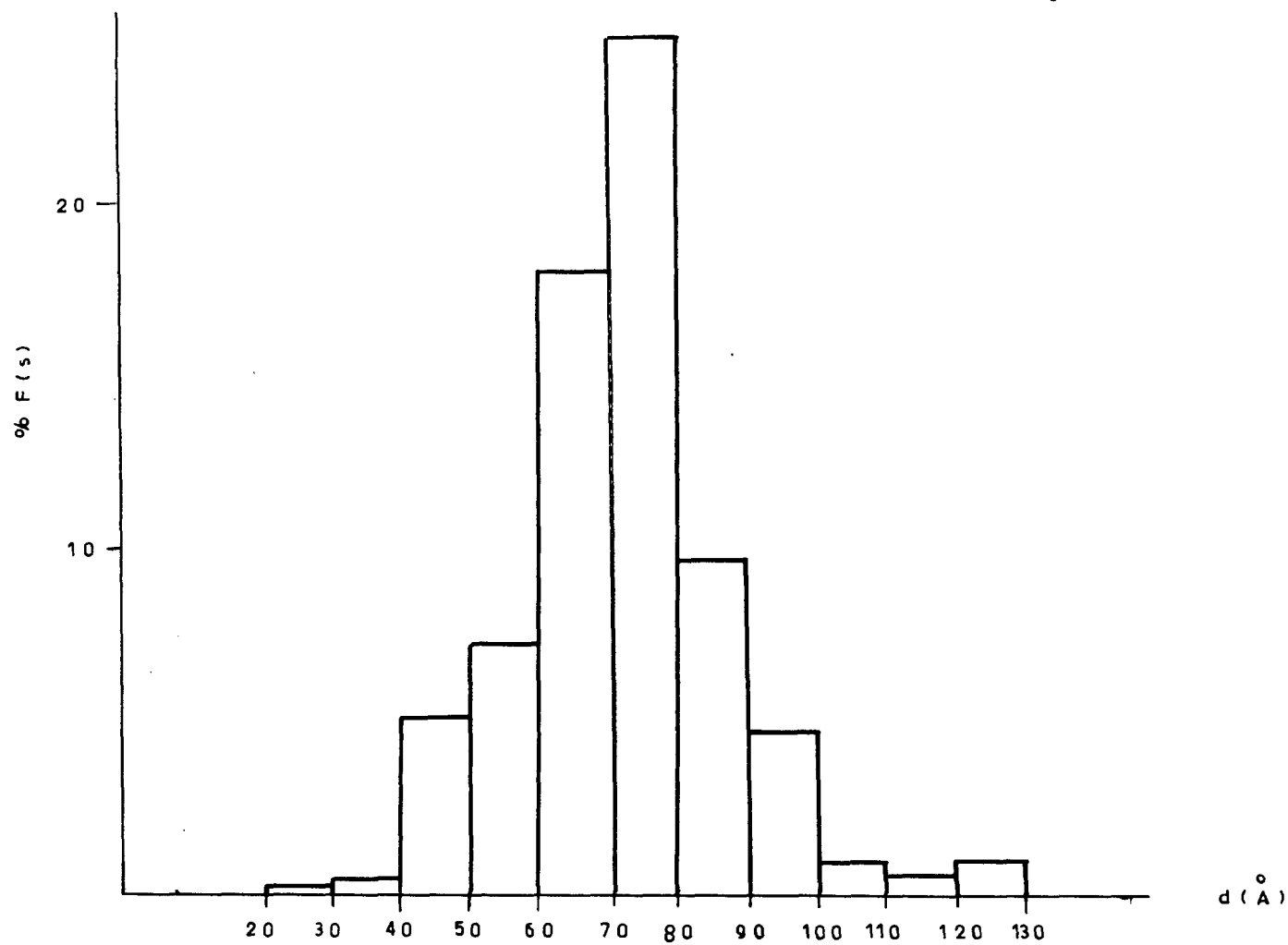
$\text{K}_2\text{CO}_3 / \text{C} \quad 5\%$  $\bar{d}_s = 64.20 \text{ \AA}$ 

FIG IV-13.1 DISTRIBUCIÓN DEL TAMAÑO DE PARTÍCULA DEL CATALIZADOR AL 5 % EN POTACIO CON  $\text{O}_2$  PURO.

El patrón de difracción de este catalizador (Figura IV.14) mostró la fase presente después de la reacción, al hacerse una indicación de los puntos difractados, indicando al óxido de potasio ( $K_2O$ ) como la fase activa en la gasificación del carbón.

#### 4.6.3 Carbonato de bario sobre carbón

##### 1. Antes de la reacción

El catalizador de  $BaCO_3/C$  sometido a las mismas condiciones de reacción, como en los casos anteriores, se observó también en el microscopio electrónico. La fotografía IV.15 presenta una imagen de campo claro en la cual se ve una serie de partículas de tamaños variados y de forma irregular.

La Figura IV.15.1 muestra el histograma obtenido de los diferentes tamaños de partículas observados en la reacción, presentando un máximo entre 50 y 60 Å.



El tamaño promedio de partículas medido directamente de las fotografías fue de  $82.8 \text{ \AA}$ .

## 2. Después de la reacción

La Figura IV.16 presenta una fotografía del catalizador después de la reacción de gasificación, se observa sobre el carbón y alrededor de éste cristales que presentan un perfil cuadrado y en su interior tienen una porosidad que puede ser debida a la formación de hoyos causados probablemente por la descomposición del carbonato. El óxido de bario formado por esta descomposición podría ser la especie que forme los hoyos observados sobre el carbón en un proceso similar al que ocurre con el catalizador de  $\text{Ni/C}^{(61)}$ , donde el metal se difunde en el soporte por causa de la reacción.

Con el fin de caracterizar la fase presente se tomaron varios patrones de difracción del catalizador después de la reacción (Figura IV.17). La indicación de los puntos muestra que la fase obtenida es óxido de bario ( $\text{BaO}$ ). Los resultados obtenidos sugieren que la fase activa para la gasificación del carbón es una especie oxigenada del Bario.

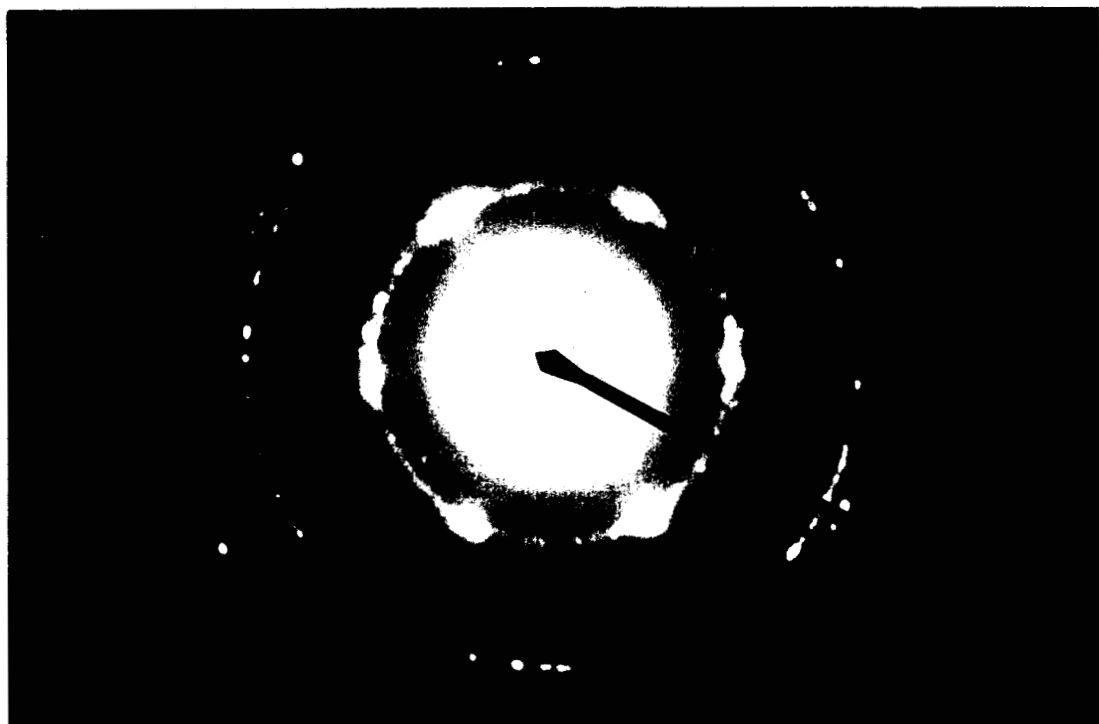


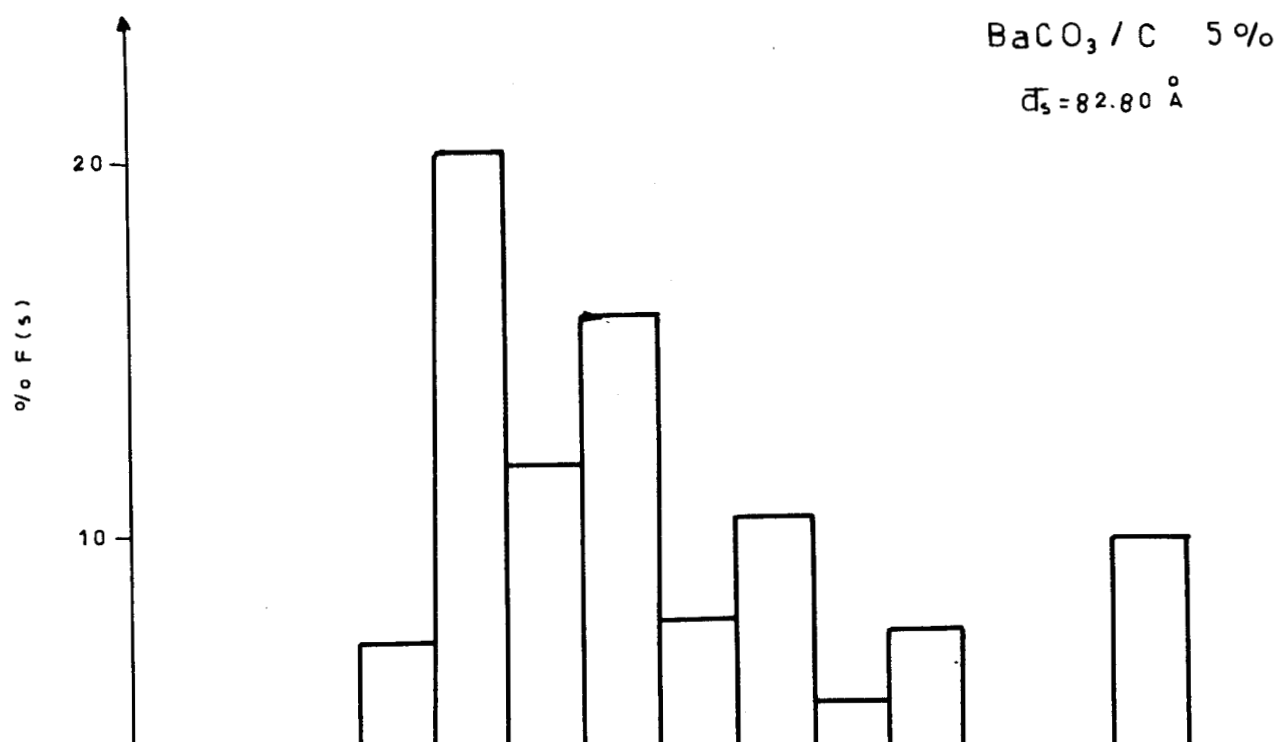
FIGURA IV. 17 PATRON DE DIFRACCION DEL BaO

| $d_{\text{exp}}$ | $d_{\text{Teórica}}$ | fase |
|------------------|----------------------|------|
| 2.760            | 2.75                 | BaO  |
| 1.965            | 1.95                 | BaO  |
| 1.005            | 1.59                 | BaO  |
| 1.130            | 1.13                 | BaO  |
| 1.061            | 1.061                | BaO  |
| 1.001            | 0.98                 | BaO  |
| 0.917            | 0.92                 | BaO  |

TABLA IV.13 Indización de los anillos y puntos del patrón de difracción del BaO.



FIGURA IV.15 PARTICULAS DEL  $\text{BaCO}_3$  ANTES DE LA REACCION AL 5% DE BARIO.



## DISCUSION

El estudio de los mecanismos de las reacciones de re-

reos, se ha propuesto que las especies activas se forman en

presentativa de la reacción entre el carbón y los carbonatos. En base de esto se observa que las velocidades de gasificación a 450°C presentaron un orden decreciente como sigue, independientemente que el contenido sea 5 ó 10%  $\text{CaCO}_3 > \text{K}_2\text{CO}_3 > \text{BaCO}_3$ .

Las diferencias observadas entre los catalizadores a base de calcio y bario son de un factor 3 aproximadamente. Los órdenes de velocidad observados de  $2 \text{ a } 9 \times 10^{-7} \text{ mol}^{-1} \text{ seg}^{-1}$  así como el diámetro de las partículas de carbón (.01 mm) dan un valor del módulo de Thicli igual a la unidad lo que implica que la difusión interna no limita la reacción. Los catalizadores se estudiaron por microscopía electrónica antes y después de la reacción.

En las muestras de calcio las partículas antes de la reacción con oxígeno presentan un diámetro promedio de  $174.6 \text{ \AA}$  (Figura IV.9.1) y su morfología es irregular presentando un aspecto de tipo calcáreo. Después de la reacción se observan partículas con un promedio de  $54.2 \text{ \AA}$  (Figura IV.10.2) con una forma general esférica. Estos resultados demuestran claramente que la reacción con oxígeno produce una redispersión de las partículas de calcio. Un patrón de difracción de electrones tomado en una zona de reacción (Figura IV.11) demostró que la fase mayoritaria después de la reacción fue óxido de calcio ( $\text{CaO}$ ).

Para Óxido de potasio los tamaños promedio de partícula antes y después de la reacción fueron  $150 \text{ \AA}$  y  $64.2 \text{ \AA}$  respectivamente. El patrón de difracción de la Figura IV.14 mostró que la fase presente después de la reacción fue  $\text{K}_2\text{O}$ .

Los resultados para Bario mostraron un tamaño promedio de  $82.8 \text{ \AA}$  antes de la reacción. Después de la reacción se observó la presencia de cristales con un perfil cuadrado y hoyos en su interior. La difracción de electrones mostró que  $\text{BaO}$  está presente en estas muestras.

Resumiendo los resultados se pone de manifiesto claramente que por efecto de la reacción se producen dos cambios fundamentales: primero la disminución del tamaño de partícula (hasta de 3 veces para calcio), segundo la aparición de las especies oxigenadas del metal ( $\text{CaO}$ ,  $\text{K}_2\text{O}$ ,  $\text{BaO}$ ).

En las reacciones en que se usó como atmósfera reaccionante  $\text{N}_2 + \text{H}_2\text{O}$  se encontró que las velocidades son muy bajas comparadas a las de oxígeno puro. En las reacciones en presencia de aire las velocidades disminuyeron en relación a las de oxígeno puro encontrando órdenes relativos a la presión de oxígeno cercanos a cero.

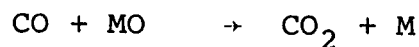
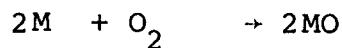
Utilizando una mezcla de oxígeno saturado con agua, las velocidades de reacción se incrementaron con respecto al oxígeno puro, un caso notable de aumento de la velocidad se presentó en calcio donde un factor de  $\sim 13$  se observó en la muestra de 5%.

Este efecto favorable también se observó en las energías de activación que fueron ligeramente menores al caso de oxígeno puro  $E_a = 22 \pm 4$  Kcal/mol.

De los resultados obtenidos se sugiere el siguiente esquema de reacción en acuerdo con lo propuesto previamente por McKee<sup>(12,41)</sup>



ciclo  
catalítico





## CONCLUSIONES

El objetivo de este trabajo era obtener información acerca de la reacción de gasificación utilizando catalizadores a base de carbonatos de calcio, bario y potasio, los cuales han sido propuestos como sustancias promotoras de la actividad y la selectividad en algunos procesos industriales como el SNG de EXXON<sup>(63,40)</sup>, el ROCKGAS<sup>(63)</sup> y el CO<sub>2</sub>-ACCEPTOR de Consolidation Coal Company<sup>(28)</sup>.

Los principales resultados son los siguientes:

- La utilización combinada de termogravimetría y microscopía electrónica permiten obtener resultados concluyentes al nivel de la cinética de la reacción y las fases que participan en ella.

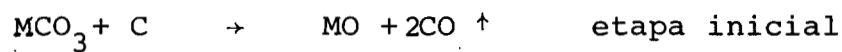
- La reacción de gasificación de carbón sí es promovida por la presencia de los carbonatos a bajas temperaturas (< 500°C).

- La eficiencia de los carbonatos mostró el orden siguiente independientemente de la atmósfera de reacción  $\text{CaCO}_3 > \text{K}_2\text{CO}_3 > \text{BaCO}_3$ .

- La velocidad de la reacción depende de la atmósfera reaccionante, la mayor velocidad se obtiene en mezclas de  $O_2 + H_2O$ .

- Los tamaños de partícula en todas las muestras disminuyen después de la reacción, encontrándose la presencia de óxidos en todos los casos.

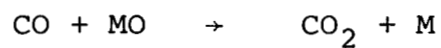
- Los resultados pueden ser explicados asumiendo un modelo de reacción similar al propuesto por McKee<sup>(12,41)</sup>



ciclo



catalítico



## BIBLIOGRAFIA

- (1) Thompson, S. J. and Webb, G. Heterogeneous Catalysis. Cap. I.
- (2) Perry Robert, Chitton Cecil, Chemical Engineers Handbook, Ed. Fifth, pp. 3-9,3-10,3-19 (1973).
- (3) Shen-Yi Lee and Rutherford, Aris. Catal. Rev. Sci. Eng. 87(2), 207 (1985).
- (4) Boudart, M.; Adv. in Catalysis, 20, 153 (1969).
- (5) Córdoba Herrera, J. G., Tesis de Licenciatura, UAP (1983).
- (6) Yokoyama, T. Ogi, K., Koguchi, and E. Nakamura, Chem. Lett., p. 151 (1983).
- (7) R. A. Ross and P. Fong, Ind. Eng. Chem., Prod. Res. Dev., 20, 197 (1981).
- (8) M. Kawai, T. Kawai, and K. Tamaru, Chem. Lett. p. 1185 (1981).
- (9) E. Kikuchi, H. Adachi, T. Momoki, M. Hirose, and Y. Morita, Ibid., 62(2), 226 (1983).
- (10) Bernard J. Wood and Kenneth M. Sancier, Catal. Rev. Sci. Eng., 26(2) 233-279 (1984).
- (11) W. P. Haynes, S. J. Gasior, and A. J. Forney, Coal Gasification, (Am. Chem. Soc. Adv. Chem. Ser.), 131, 179 (1974).
- (12) D. W. McKee, Carbon, 17(5), 419 (1979).
- (13) K. S. Colle, K. Kim, and A. Wold, Fuel, 62(2), 155 (1983).
- (14) W. L. Holstein and M. Boudart, Ibid., 62(2), 162 (1983).
- (15) E. G. M. Kuijpers and J. W. Geus, Ibid., 62(2), 158 (1983).
- (16) K. J. Huttinger, Fuel, 62(2), 166 (1983).

- (17) P. L. Walker, Jr., S. Matsumoto, T. Hanzawa, T. Muira and I. M. K. Ismail, *Fuel*, 62(2), 140(1983).
- (18) T. Wigmans, M. Elfring, A. Hoogland and J. Moulijn, *Proceedings of the International Conference on Coal Science (Dusseldorf)*, Gluckauf, Essen, 1981, p. 301.
- (19) M. J. Veraa and A. T. Bell, *Ibid.*, 57(4), 194(1978).
- (20) D. W. McKee, *Fuel*, 62(2), 170(1983).
- (21) M.V.C. Sakhar and M. Ternan, *Fuel Process. Technol.*, 6, 61 (1982).
- (22) P. G. Kosky, E. J. Lamby, D. H. Maylote, D. W. McKee, *Coal Gasification, Catalysis Mechanism, Final Report, General Electric Corporate R&D Center, U.S.* (1982).
- (23) C. A. Mims and J. K. Pabst, *Am. Chem. Soc., Fuel Chem. Div. Prepr.*, 25 (3), 258 (1980).
- (24) K. Otto, L. Bartosiewicz, and M. Shelef, *Ibid.*, 58(2), 85(1979).
- (25) K. Otto, L. Bartosiewicz, and M. Shelef, *Fuel*, 58(8), 565 (1979).
- (26) R. L. Hirsch, J. E. Gallagher, Jr., R. R. Lessard, and R. D. Wesselhoft, *Science*, 215(4529), 121 (1982).
- (27) A. Linares-Salano, O.P. Majahn, and P. L. Walker, Jr., *Fuel*, 58, 327 (1979).
- (28) P. G. Kosky, E. J. Lamby, D. H. Maylotte, D. W. McKee, and C. L. Spiro, *Coal Gasification Catalysis Mechanisms, Final Report, General Electric Corporate R&D Center, U.S.*(1982).
- (29) D. W. McKee, *Chem. Phys. Carbon*, 16, 1 (1981).
- (30) D. J. Coates, J. W. Evans, A. L. Cabrera, G. A., Somorjai, and H. Heinemann, *J. Catal.* 80, 215 (1983).
- (31) C. A. Mims, R. T. K. Baker, J. J. Chludzinski, and J.K. Pabst, *Am. Chem. Soc., Fuel Chem. Div. Prepr.*, 28(1), 71(1983).

- (32) S. Yokoyama, K. Tanaka, I. Toyoshima, K. Mihiyaha, K. Yoshida, and J. Tashiro, Chem. Lett., p. 599(1980).
- (33) D. W. McKee and J. T. Yates, Jr., J. Catal. 71, 308 (1981).
- (34) I. L. C. Freriks, H.M. H. Van Wechem, J. C. M. Stuiver, and R. Bouwman, Fuel, 60, 463 (1981).
- (35) R. C. Asher, J. Inorg. Nucl. Chem. 10, 238 (1959).
- (36) S. Aronson and F. J. Salzano, Nucl. Sci. Eng. 38, 187 (1969).
- (37) D. E. Nixon and G. S. Parry, J. Phys. C. (Ser.2), 2, 1732 (1969).
- (38) T. Wigmans, H. Haringa, and J. A. Moulijn, Ibid., 62, 185 (1983).
- (39) S.J. Yuh and E. E. Wolf, Fuel, 62, 252 (1983).
- (40) B. J. Wood, R. D. Brittain, B. L. Chang, R. H. Fleming, K. H. Lao, The Mechanism of Catalytic Gasification of Coal Char, Final Report DOE/MC/14593-1416, 1983.
- (41) D. W. McKee, Fuel, 59,308 (1980).
- (42) T. Wigmans, J. Van Doorn, and J. A. Moulijn, Ibid., 62, 190 (1983).
- (43) B. J. Wood, R. D. Brittain and K. H. Lau, Carbon, In Press.
- (44) M. J. Yacamán, A. Gómez, D. Romeu, Notas de microscopía electrónica (1981).
- (45) Armando Vázquez Zavala, Tesis de Maestría, México,D.F. (1985).
- (46) José Guadalupe Santiestebán, Tesis de Maestría, Ciudad Madero, Tampico (1982).
- (47) N. C. Nahas, Ibid., 62 (2), 239 (1983).
- (48) Otto, K., Bartosiewicz, L., and Shelef, M., Carbon, 17, 351 (1979).

- (49) Otto, K., and Shelef, M., Carbon 15, 317 (1977).
- (50) Bakev, Lund., and Chludzinski, K., J. Catal. 87, 265-275 (1984).
- (51) D. W. McKee; Carbon, 20, 59-66 (1982).
- (52) D. W. McKee and D. Chatterji, Carbon, 16, 53 (1978).
- (53) D. W. McKee and D. Chatterji, Carbon, 13, 381 (1975).
- (54) Haga T., and Nishiyama Y., J. Catal. 81, 239 (1983).
- (55) R. W. McCabe Research Report No. PC-109, March (1979).
- (56) John J. Rogers, John A. S. Adams. Fundamentos de Geología, Universidad de Rice (1969).
- (57) B. P. Tissto, D. H. Welte. El Petróleo, su formación y localización. Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología, México (1978).
- (58) D. W. McKee Chemistry and Physics of Carbon, Ed. Marcel Dekker, 16 (1981).
- (59) Nancy Martin and Sergio Fuentes, International Symposium on fundamentals on Catalytic and Carbon Gasification, Rolduc Holanda (1986).
- (60) Marsh, H., y Taylor, D. W. Fuel 54, 219 (1975).
- (61) D. W. McKee, Carbon 12, 453 (1974).
- (62) J. R. Fryer, Nature, 220, 1121 (1979).