

Nanocatalizadores para la producción de energías limpias

Trino A. Zepeda,^{1*} J. Noé Díaz De León,^{*} Gabriel Alonso-Núñez,^{*} Oscar Olvera,^{*} Sergio Fuentes^{*}

RESUMEN: En este trabajo se discute brevemente la importancia de la nanotecnología para el desarrollo de materiales aplicados hacia la obtención de energías limpias. Las aplicaciones de los nanomateriales tienen un amplio espectro, desde la producción de energía eléctrica por medio de celdas solares o celdas de combustible, producción de diésel y gasolinas de ultra-bajo azufre provenientes de fuentes fósiles (petróleo), así como la síntesis de diésel y gasolinas sintéticas.

PALABRAS CLAVE: Nanotecnología, energías renovables, celdas de combustible, celdas solares, hidrodesulfuración, Fischer-Tropsch.

ABSTRACT: In this work, the importance of nanotechnology for the materials development, applied to the clean energy obtaining is briefly discussed. The nanomaterials application is of a wide spectrum; from electric energy production through solar cell or fuel cells to the ultra-low sulfur diesel and gasoline from fossil source (petroleum). As well as the synthetic production of diesel and gasoline.

KEYWORDS: Nanotechnology, renewable energy, fuel cells, solar cells, hydrodesulfurization, Fischer-Tropsch.

Introducción

Cada uno de los procesos asociados al uso de energía tales como: reacciones de transferencia de carga eléctrica, reacciones químicas y otros procesos asociados, ocurren a nivel atómico-molecular (Barnham *et al.*, 1990). De este modo, la nanotecnología puede utilizarse en el desarrollo de sistemas más eficientes para la conversión, transmisión, almacenamiento y el uso de esta energía (Barnham *et al.*, 1990; Rimada *et al.*, 2005). Hoy en día existen dos demandas principales de energía: la eléctrica y la que se obtiene del uso de hidrocarburos, utilizada fundamentalmente para el autotransporte. Sin embargo, las tecnologías principales para la obtención de estas fuentes de energía son responsables de causar un severo impacto ambiental. Por lo tanto, es

Recibido: **FECHA PENDIENTE**. Aceptado: 13 de noviembre de 2015.

* Universidad Nacional Autónoma de México, Centro de Nanociencias y Nanotecnología, Km. 107 carretera Tijuana-Ensenada, C.P. 22800, Ensenada, Baja California, México. Correspondencia: T. A. Zepeda (trino@cnyunam.mx); J. N. Díaz De León (noejd@cnyunam.mx).

necesario el desarrollo de nuevas tecnologías para la obtención de energías amigables con el medio ambiente.

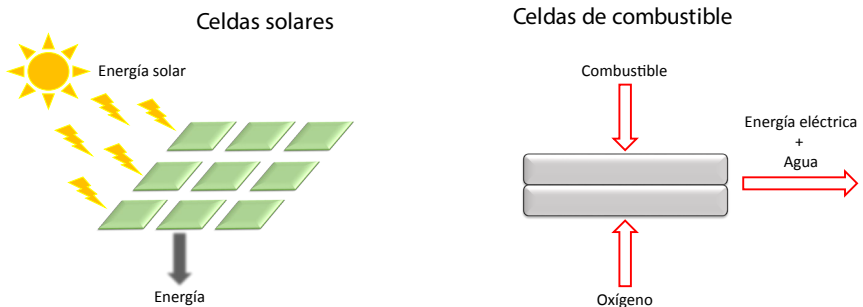
Por otro lado, la nanotecnología se encarga de caracterizar, ensamblar y manipular los materiales a escala nanométrica, en este sentido, permite configurar materiales con propiedades a la medida, con la posibilidad de ser empleados para la producción de energía limpia, con un mínimo impacto ambiental.

Energía eléctrica

La energía eléctrica se puede obtener mediante tecnologías amigables con el medio ambiente, como lo son las celdas solares, turbinas propulsadas por energía eólica y a través de celdas de combustible (Barnham *et al.*, 1990; Rimada *et al.*, 2005). Las celdas solares se utilizan para convertir la energía proveniente de los rayos solares en energía eléctrica, mientras que las celdas de combustible convierten la energía proveniente de diferentes combustibles, como metanol e hidrógeno, en energía eléctrica (Sun *et al.*, 2005). La ventaja de las celdas solares es que no generan contaminantes durante la producción de electricidad, mientras, en el caso de las celdas de combustible, con excepción del hidrógeno (en cuyo caso el único residuo que se tiene es el agua) se generan gases CO_x (figura 1).

Para entender cómo puede aprovecharse la nanotecnología en las celdas solares es necesario entender primero el funcionamiento de éstas. Una manera en la que las celdas solares pueden absorber los fotones de los rayos solares es a través de pigmentos anclados a partículas de óxido de titanio (TiO_2) (Manríquez *et al.*, 2006). Cuando el pigmento absorbe los fotones, el TiO_2 se excita y transfiere electrones a la banda de conducción, y, a su vez, genera una separación de cargas que puede aprovecharse para dar lugar a una corriente eléctrica.

FIGURA 1. Conversión de energía solar y química a través de celdas solares y de combustible, respectivamente.



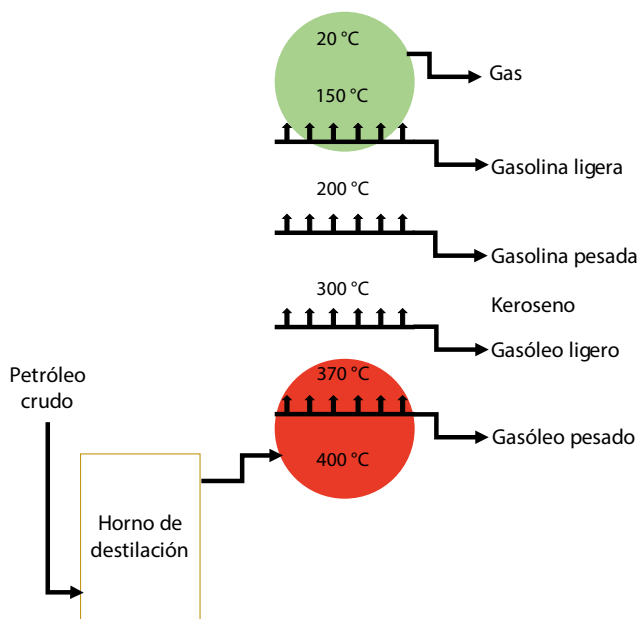
Fuente: Elaboración propia.

Así pues, sí en lugar de tener partículas grandes de TiO_2 conseguimos tener partículas más pequeñas, el área disponible por cada gramo de TiO_2 para captar la energía solar será mayor. Además, mediante un control del tamaño de las partículas de TiO_2 también podremos *sintonizar* las propiedades de este compuesto, con lo cual, al mismo tiempo, tendremos materiales más eficientes que permitan reducir los costos a futuro (Manríquez *et al.*, 2006). Como puede adivinarse, la manufactura de estos dispositivos es un nicho de oportunidad en el que hoy en día queda mucho trabajo por hacer.

Energía por hidrocarburos y su contaminación

En los últimos años, el consumo de hidrocarburos líquidos para el autotransporte se ha incrementado considerablemente, siendo el diésel y la gasolina los más utilizados (Zepeda, 2008). Dichos combustibles provienen de los cortes intermedios del petróleo, obtenidos mediante el proceso de destilación atmosférica, como se muestra en la figura 2. La calidad de estos combustibles se obtiene a través de diferentes procesos de refinación que les van proporcionando las características adecuadas y la calidad necesaria para su utilización (Zepeda, 2008). Los procesos de refinación nos permiten eliminar impurezas que generarían contaminación atmosférica, daños a la salud y la comúnmente llamada “lluvia ácida” (Benitez, 1993).

FIGURA 2. Destilados del petróleo crudo.

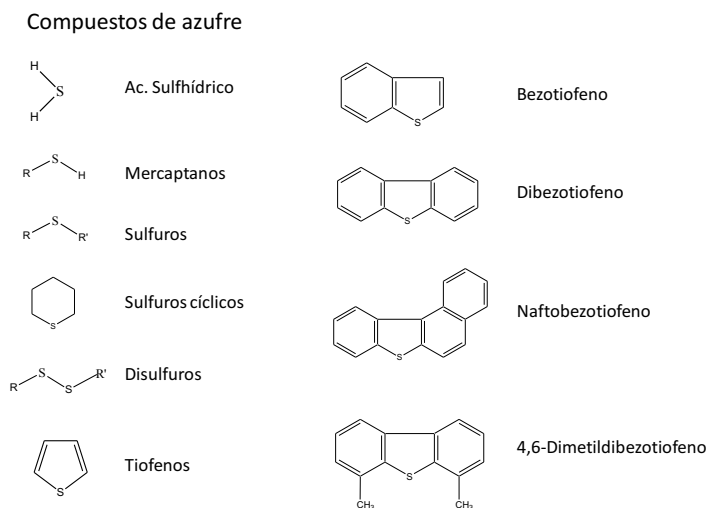


Fuente: Elaboración propia.

En la gasolina, por ejemplo, se debe eliminar el benceno, pues se considera un agente altamente cancerígeno. En el caso del diésel, las principales impurezas son los compuestos que contienen azufre (S), nitrógeno (N) y/o algunos metales pesados embebidos en las moléculas de hidrocarburos (Zepeda, 2008). No obstante, tanto en diésel como en la gasolina, el principal contaminante a eliminar es el azufre. En la figura 3 se muestran algunos de los compuestos con azufre en su estructura y presentes en el diésel y gasolinas antes de ser “hidropurificados”.

Durante la combustión interna de los motores de autotransporte se generan muchos contaminantes como monóxido de carbono (CO) y compuestos orgánicos volátiles (COV) derivados de una combustión incompleta (Hernández *et al.*, 2015). Asimismo, se generan óxidos de nitrógeno (NO_x) y de azufre (SO_x) derivados de la presencia de compuestos nitrogenados y azufrados en ese combustible (Buhr *et al.*, 1995). Adicionalmente, para abatir la emisión de CO y NO_x a la atmósfera, se emplean convertidores catalíticos a la salida de los gases del motor. En estos convertidores se lleva a cabo la oxidación de CO a CO₂ y la reducción de NO_x a N₂ en la presencia de metales preciosos. Sin embargo, los convertidores catalíticos se envenenan por la presencia de óxidos de azufre (SO_x) que impiden su buen funcionamiento (Buhr *et al.*, 1995). De ahí que el azufre se elimine de los combustibles mediante el proceso llamado hidrosulfuración (HDS). La HDS extrae el azufre en presencia de hidrógeno y de catalizadores de alta eficiencia. Este proceso de hidropurificación es actualmente el de mayor relevancia en la industria de la refinación debido a su volumen de producción.

FIGURA 3. Compuestos de azufre presentes en el diésel y gasolina.



Fuente: Elaboración propia.

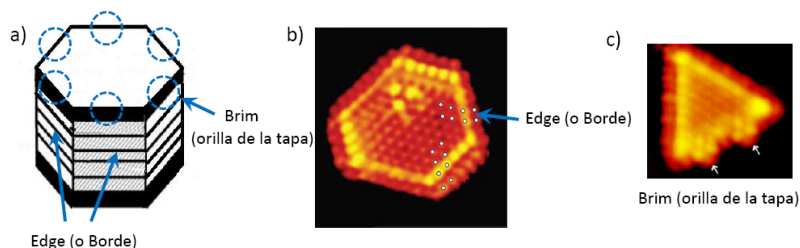
Por lo tanto, la calidad del aire que respiramos en las ciudades está directamente relacionada con la calidad de los combustibles utilizados. Debido a esto, las nuevas regulaciones ambientales contemplan la disminución de los contaminantes presentes en los combustibles derivados del petróleo. Dichas regulaciones ambientales indican los niveles máximos de azufre permitidos en los combustibles de transporte que para el diésel son de 10 partes por millón (ppm) mientras que para las gasolinas este valor es de 15 ppm. A estos combustibles que cumplen con estas especificaciones se les denomina de ultra bajo azufre y tienen gran demanda a nivel mundial. Ya que a futuro se considera que estos niveles serán llevados a cero ppm de azufre, lo que se ha llegado a llamar el “horizonte cero”.

Los catalizadores empleados en este proceso de HDS están basados en molibdeno combinado con cobalto o níquel (Co o Ni) y soportado en una matriz de óxido de aluminio (alúmina). Los catalizadores deben tener la propiedad de remover fácilmente los átomos de azufre de las moléculas de hidrocarburos. Una característica de los catalizadores es que su funcionamiento requiere que las fases activas estén en forma de sulfuros (Co(Ni)-MoS₂) (Kibsgaard *et al.*, 2010; Topsøe *et al.*, 2011). La combinación de los sulfuros de Mo y Co o Ni en los catalizadores de HDS aumenta la actividad catalítica con respecto a la suma de las actividades de los sulfuros individuales; este efecto se denomina sinergia catalítica. Esto es debido a que las dos fases inducen un mayor número de sitios activos en la superficie, donde se lleva a cabo la reacción catalítica.

En los últimos años, se ha registrado un aumento importante en investigación básica sobre la generación de catalizadores de HDS. Las líneas de investigación han ido desde la textura del catalizador, nuevos soportes, aditivos, nuevas fases activas, hasta tratar de elucidar la existencia de diferentes sitios activos. En este contexto, el investigador en catálisis H. Topsoe, investigador y empresario de uno de los más importantes corporativos de la industria de catálisis, propuso un nuevo modelo para los sitios catalíticos. Este modelo así como algunas imágenes de caracterización que lo sustentan se presenta en la figura 4.

Este modelo propone que las partículas de MoS₂ de tamaño nanométrico tengan dos tipos de sitios catalíticos llamados *edge* y *brim* (borde y orilla). Por lo general, durante la HDS de moléculas organoazufradas, el azufre se elimina directamente de la molécula a través de la ruptura del enlace C-S, una reacción denominada desulfuración directa (Kibsgaard *et al.*, 2010). Sin embargo, también se puede eliminar al “S” vía previa hidrogenación de los enlaces dobles carbón-carbón (C=C). Con base en el modelo del sitio activo presentado en la figura 4, se ha propuesto que la eliminación directa del azufre ocurre sobre los sitios de borde, mientras que la eliminación de azufre mediante la ruta de hidrogenación se lleva a cabo en los sitios de orilla. Muchos trabajos de tipo mecanísticos se han dado a la tarea de verificar esta propuesta corroborando la eficacia del modelo.

FIGURA 4. Modelo *brim-edge* (borde-orilla) propuesto por H. Topsøe para las fases activas en HDS. a) Representación esquemática del modelo *brim-edge*; b) y c) imágenes de STM de los bordes (*edge*) y de la orillas de la tapa (*brim*), respectivamente.



Fuente: Imágenes tomadas de: Kibsgaard *et al.* (2010); Topsøe *et al.* (2011).

En nuestro país existen varios grupos de investigación que llevan a cabo análisis de ciertas líneas específicas dentro del rubro de HDS. Sus investigaciones están buscando mejorar este tipo de materiales para que puedan ser empleados de manera real en la industria de refinación mexicana. El reto consiste en diseñar nanocatalizadores capaces de afrontar las demandas y necesidades de la industria moderna de la refinación, principalmente en crudos complejos como el crudo Maya mexicano. Éste tiene un contenido de azufre del 3-4% en peso, esto es de 30 a 40 mil partes por millón de S. En este sentido, cabe mencionar que actualmente el grupo de investigación en HDS del CNyN-UNAM, Campus Ensenada, está llevando a cabo un proyecto de desarrollo tecnológico financiado por la Secretaría de Energía y el Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (SENER-CONACyT) que tiene como objetivo diseñar nuevos catalizadores para la HDS profunda con alta actividad catalítica. Para poder producir gasolinas y diésel de ultra bajo azufre que cumplan con los niveles permitidos por la normas ambientales. Los prototipos de catalizadores desarrollados en el CNyN-UNAM a escala de planta piloto han logrado reducir la cantidad de azufre hasta 5 ppm, partiendo de una mezcla de gasóleo ligero primario-aceite cíclico ligero, la cual contiene 18 mil ppm de S iniciales.

Por otra parte, el problema de la contaminación ambiental generada por el uso de los hidrocarburos obtenidos de fuentes fósiles (petróleo) se complica al observar el panorama general de los hidrocarburos. Existen dos problemas principales en cuanto a su uso: el primero es que no son un recurso renovable y el segundo, que cada vez es más compleja la extracción del crudo para ser procesado (se requiere de una extracción profunda). La primer problemática desafortunadamente no tiene solución, mientras que la segunda encarecerá considerablemente los costos de producción. A tal grado que la extracción ya no sea rentable; al respecto, algunos países como Brasil han resuelto esta problemática invirtiendo grandes cantidades de recursos logrando records sucesivos de extracción cada vez más profunda pasando de

174 m en 1977 hasta 1,886 m para 2003. Otros, como el proyecto Toledo Chevron, iniciado en 2010, espera alcanzar los 3,051 metros de profundidad en el Golfo de México.

De manera alternativa, se han desarrollado diversas vertientes de investigación enfocadas en la obtención de hidrocarburos líquidos provenientes de fuentes “verdes” para sustituir los combustibles fósiles. Lo que a futuro se espera ayude a solventar las necesidades energéticas para el autotransporte, contribuyendo a abatir la contaminación ambiental.

Una de las alternativas más prometedoras es la síntesis de *Fischer-Tropsch* (FT), mediante la cual es posible producir gasolinas y diésel de alta calidad (sin aromáticos, nitrógeno ni azufre). El proceso FT es conocido desde 1923 y es llamado así por sus desarrolladores alemanes Franz Fischer y Hans Tropsch (Agee *et al.*, 1997). Estos autores encontraron que la reacción química del monóxido de carbono y el hidrógeno, en presencia de materiales con base en hierro (Fe) y cobalto (Co), puede producir hidrocarburos tales como: parafinas (fracciones de diésel), olefinas (fracciones de gasolina) y ceras (fracciones sólidas). Las fracciones de hidrocarburos de mayor interés son las parafinas y olefinas (Agee *et al.*, 1997; Espinoza *et al.*, 1999). Si pretendemos obtener hidrocarburos del tipo gasolina o diésel, tendremos que explorar las condiciones de la reacción, pero, más importante, tendremos que modular la composición y estructura de las partículas de Fe y Co, tratando de que se lleguen a formar preferentemente nanopartículas en donde ocurre la formación de dichos hidrocarburos de manera más eficiente que sobre grandes aglomerados. La composición química de las nanopartículas se puede controlar con facilidad. Sin embargo, la estructura o morfología se controla a través de las diferentes metodologías utilizadas para su preparación o síntesis, derivando en diversos tamaños, estructuras, coordinación química. Esto es, al modificar sus propiedades generales y de morfología es posible también modular sus propiedades electrónicas. Dichos efectos o cambios que podemos modular se ven reflejados directamente en sus propiedades catalíticas (Agee *et al.*, 1997; Espinoza *et al.*, 1999), es decir, en la velocidad de transformación de CO e H₂ hacia la obtención de diésel o gasolinas “verdes”. A pesar de que la reacción de FT fue muy usada a principios del siglo pasado, hoy en día existe mucho trabajo por desarrollar, desde ciencia básica hasta ingeniería de alto nivel para mejorar la tecnología usada en proceso FT.

Referencias

- Agee M. A. (1997). Gas to liquids technology. *Fuel Technology Managing*, 7 (2): 69.
- Barnham K.W.J., Duggan, C. (1990). A new approach to high-efficiency multi-band-gap solar cells. *Journal of Applied Physics*, 67: 3490- 3493.
- Benitez, Jaime (1993). *Process engineering and design for air pollution control*. New Jersey: Pentice- Hall, 466 p.

- Buhr, M. P. (1995). Evaluation of ozone precursor source types using principal component analysis of ambient air measurements in rural Alabama. *Journal of Geophysics*, 100, 22, 853-22,860.
- Espinoza R. L., Steynberg A. P., Jager B., Vosloo A. C. (1993). Low temperature Fischer-Tropsch synthesis from a Sasol perspective. *Applied Catalysis A: General*, 186: 13.
- Hernández José A., Gómez S. A., Zepeda T. A., Fierro-Gonzalez J. C. y Fuentes G. A. (2015). Insight on the deactivation of Au/CeO₂ catalysts studied in-operand spectroscopy during CO-PROX reaction. *ACS Catalysis*, vol. 5: 4003-4012.
- Kibsgaard Jakob, Tuxen Anders, Knudsen Kim G., Brorson Michael, Topsøe Henrik, Lægsgaard Erik, Lauritsen Jeppe V., Besenbacher Flemming (2010). Comparative atomic-scale analysis of promotional effects by late 3d-transition metals in MoS₂ hydrotreating catalysts. *Journal of Catalysis*, 272: 195-203.
- Manríquez, J. y Godínez, L. A. (2006). Tuning the structural, electrical and optical properties of Ti(III)-doped nanocrystalline TiO₂ films by electrophoretic deposition time. *Thin Solid Films*, 515: 3402-3413.
- Rimada J. C., Hernandez, L., Barnham K. W. J., Connolly J. P. (2005). Quantum and conversion efficiency calculation of AlGaAs/GaAs multiple quantum well solar cells. *Physical Status Solidi B*, 242: 1842-1845.
- Sun, S.-S. Sariciftci, N. S. (eds.) (2005). *Organic photovoltaics, mechanisms, materials, and devices*. USA: CRC Press Taylor and Francis Group.
- Topsøe Nan-Yu, Tuxen Anders, Hinnemann Berit, Lauritsen Jeppe V., Knudsen Kim G., Besenbacher Flemming, Topsøe Henrik (2011). Spectroscopy, microscopy and theoretical study of NO adsorption on MoS₂ and Co-Mo-S hydrotreating catalysts. *Journal of Catalysis*, 279: 337-351.
- Zepeda T. A. (2008). Comparison and performance of different sulphided Ti-loaded mesostructured silica-supported CoMo catalysts in deep HDS. *Applied Catalysis A: General*. 347(2): 148-161.