



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA
DE MEXICO

FACULTAD DE QUIMICA

ISOTERMAS DE ADSORCION DE NITRATO DE
NICKEL, NITRATO DE COBALTO Y
HEPTAMOLIBDATO DE AMONIO EN TITANIA

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL TITULO DE:
QUIMICO FARMACEUTICO BIOLOGO
P R E S E N T A
DORA MARIA LUNA TELLEZ



MEXICO, D. F.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

1991



UNAM – Dirección General de Bibliotecas Tesis Digitales Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS © PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

Todo el material contenido en esta tesis está protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

INDICE

	PAG.
Agradecimientos	I
Prólogo	II
Índice	III
CAPITULO I	
1.0 Introducción.	1
1.1 Objetivos.	4
CAPITULO II GENERALIDADES	
A. Generalidades sobre adsorción.	5
1.1 Adsorción.	6
1.2 Adsorción de líquidos por sólidos.	7
2.0 Conceptos generales sobre isoter- mas de adsorción.	8
2.1 Isotermas tipo I de Langmuir.	10
B. Generalidades sobre la aplicación. de isotermas de adsorción en la pre- paración de catalizadores y su uso.	18
2.2 Conceptos generales sobre cataliza- dores.	20

2.2.1	Hidrotratamiento.	23
2.2.2	Materiales activos en el hidrotratamiento.	23
C.	Preparación de catalizadores.	25
2.3.0	Tipos de impregnación.	26
2.3.1	Impregnación via seca.	27
2.3.2	Impregnación via húmeda (ó en exceso)	27
D.	Rol del soporte y del soluto en la preparación de catalizadores.	29
2.4.0	Rol del soporte.	30
2.4.1	Clasificación de los solutos para isoterma de adsorción, características y aplicación.	31
E.	Soporte y sustancias activas usadas en las isoterma.	38
2.5.0	Soporte de Titania	39
2.5.1	Cobalto.	39
2.5.2	Niquel.	40
2.5.3	Molibdeno.	41
F.	Naturaleza de las especies de cobalto, niquel y molibdeno en solución.	
2.6.0	Especies de cobalto.	43
2.6.1	Especies de niquel.	43
2.6.2	Especies de molibdeno	44

CAPITULO III PARTE EXPERIMENTAL Y DISCUSION DE RESULTADOS

TADOS	51
A. Parte experimental.	52
3.1.8 Adsorción al equilibrio.	52
3.1.2 Condiciones de operación.	53
3.1.3 Especificaciones del soporte.	54
3.1.4 Isotermas de adsorción de la solución de nitrato de cobalto.	54
3.1.5 Isoterma de adsorción de la solución de heptamolibdato de amonio sobre titanía.	59
3.1.6 Isoterma de adsorción de la solución de nitrato de níquel sobre titanía.	63
B. Comparación de las isotermas de adsorción obtenidas para las soluciones de nitrato de cobalto, heptamolibdato de amonio y nitrato de níquel sobre titanía, con las isotermas de adsorción de las mismas soluciones pero sobre gamma-alúmina.	64
3.1.7 Comparación entre isotermas de adsorción de cobalto sobre titanía y cobalto sobre alúmina.	67
3.1.8 Comparación entre isotermas de adsorción de molibdeno sobre titanía y molibdeno sobre alúmina.	69

3.1.9 Comparación entre isoterma de adsorción de níquel sobre titanía y níquel sobre alúmina.	71
CONCLUSIONES.	73
RECOMENDACIONES FUTURAS	75
BIBLIOGRAFIA.	76
APENDICE.	VII
-Técnicas analíticas empleadas	VIII
-Ecuaciones empleadas para cálculos	XI
-Lista de Figuras	XIII
-Diagramas.	XIII
-Tablas.	XIV
-Gráficas.	XIV

INTRODUCCION

El propósito de este trabajo, es el de hacer una evaluación experimental de isoterms de adsorción. El conocimiento de este fenómeno es aplicable a cualquier área de la química, como por ejemplo podemos mencionar: En el área de Farmacia. En las interfases sólido-gas y sólido-soluciones acuosas se presentan intensos fenómenos de adsorción. Por lo que se estudian las interfases sólido-gas y sólido-líquido. Puesto que están relacionadas a muchos procesos farmacéuticos que abarcan desde la adsorción de gases por el carbón activado en el tracto gastro intestinal hasta la disminución terapéutica de algunos medicamentos envasados, por la adsorción de alguna droga activa en las paredes del envase.

El uso de distintos materiales para el envase de soluciones farmacéuticas y el advenimiento de drogas que ejercen su actividad farmacológica en concentraciones muy pequeñas ha hecho centrar la atención cada vez más, sobre los procesos de adsorción en las interfases sólido-solución de una droga farmacológicamente activa en concentraciones del orden de magnitud del microgramo por mililitro, puede perder a veces hasta un 20% del soluto por la adsorción de este en las paredes del recipiente que contiene la solución. Por otra

parte existen otros procesos farmacéuticos, tal como la decoloración mediante carbón activado, que se basa precisamente en la adsorción de ciertos solutos en la interfase sólido-solución acuosa. El estudio experimental de la adsorción de solutos por sólidos en muchas soluciones farmacéuticas, ha demostrado que se pueden obtener los mismos tipos de isotermas de adsorción cuando se presenta en una gráfica la cantidad de soluto adsorbida en función de la concentración.

Por lo tanto, las ecuaciones correspondientes a la isoterma de Langmuir podrá utilizarse para el estudio de la adsorción de solutos en la superficie de los sólidos.(1). Además en México existe una riqueza petrolera, y más del 50% de las reservas están constituidos por los llamados crudos pesados, que para su refinación requieren de tecnologías catalíticas más desarrolladas. Además vivimos en la ciudad más grande y contaminada del mundo y sus problemas ambientales requieren de combustibles con un menor contenido de azufre y nitrógeno. Los catalizadores comúnmente utilizados para hidrosulfuración de cortes petroleros son a base de molibdeno, níquel y cobalto soportados sobre alúmina. Recientemente se ha encontrado que el uso de titanía como soporte produce catalizadores más activos. Estas entre otras razones impulsa a los investigadores del área de catálisis a estudiar lo que respecta a preparación de catalizadores, bien sea para optimizar los ya existentes o bien diseñar nuevos. Hasta la fecha en el caso de

impregnación de catalizadores el conocimiento de los procesos involucrados es empírico. Para el caso de catalizadores soportados, las isothermas de adsorción, son una parte de estudio que contribuyen en el conocimiento de interacción entre la sustancia catalítica y el soporte. Las isothermas de adsorción permiten conocer los parámetros como son: Cantidad de sitios activos y constante de adsorción. Parámetros que pueden ser utilizados en un modelo teórico para la predicción de la variación de la concentración de soluto en los poros durante el proceso de impregnación. Además el conocimiento de dichos parámetros permite aplicar criterios para mejorar el método de preparación y así obtener un mejor diseño de catalizadores soportados que finalmente resulten en una óptima actividad catalítica.

OBJETIVOS

- Determinar isotermas de adsorción para las soluciones de Nitrato de Niquel $Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$, Nitrato de Cobalto ----- $Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ y Heptamolibdato de Amonio $(NH_4)_6Mo_7O_{24} \cdot 4H_2O$ sobre titanía (TiO_2) como soporte y esto a temperatura ambiente.
- De los datos obtenidos para las isotermas de adsorción se determinarán los parametros como son: cantida de sitios totales (Cst) y constante de adsorción (Ka). Ya que el conocimiento de estos parámetros contribuye al mejoramiento de los métodos de preparación de catalizadores soportados por impregnación.
- Comparar los resultados obtenidos para las isotermas de adsorción de las soluciones de Nitrato de Niquel, Nitrato de Cobalto y Heptamolibdato de Amonio sobre Titania, con los ya reportados en otro trabajo para las mismas sustancias pero sobre Alúmina.

A. GENERALIDADES SOBRE ADSORCION

1.1 Adsorción.

La adsorción por un sólido es la captación de moléculas de la fase gaseosa o de una solución por la superficie de un sólido. El término superficie incluye tanto las superficies geométricas externas como las superficies "internas" de los capilares, las grietas y los intersticios. La adsorción es de dos clases, La adsorción física y la adsorción química (2)

La adsorción Física se efectúa entre un sólido y un gas cuando son adecuadas las circunstancias en que se hace el experimento. En cambio la adsorción química es muy específica y sólo se efectúa cuando entre un sólido y un gas puede esperarse la formación de un complejo o compuesto de superficie. En la adsorción física operan fuerzas de atracción física o de Vander-Waals entre el adsorbato gaseoso y el adsorbente sólido. En la adsorción química operan fuerzas químicas(2)

1.2 Adsorción de líquidos por sólidos.

Un examen bibliográfico revela que la teoría de la adsorción de líquidos por sólidos ha sido mucho menos investigada que la teoría de la adsorción de gases y vapores por sólidos. Al igual que la adsorción de mezclas gaseosas la adsorción de soluciones no se ha comprendido del todo.

En la adsorción pueden intervenir tres fenómenos

- 1.- Adsorción Monomolecular
- 2.- Adsorción multimolecular
- 3.- Condensación en poros capilares

La isoterma es el método más conveniente para cuantificar el equilibrio de adsorción. Las isotermas derivadas teórica o empíricamente, pueden ser representadas por ecuaciones sencillas en las que aparece directamente como varía la concentración de la especie adsorbida con la presión del gas.

2.8 Conceptos generales sobre isoterms de adsorción

La relación entre la cantidad de sustancia adsorbida por un adsorbente y la concentración de equilibrio a una temperatura constante se denomina ISOTERMA DE ADSORCIÓN. Se ha observado en general cinco tipos de isoterms de adsorción de gases en sólidos (fig. 1). En todos los casos de la quimiadsorción sólo se presentan isoterms del tipo I, mientras que en la física tienen lugar los cinco casos.

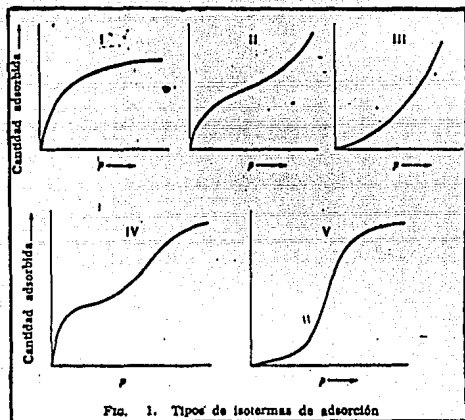


Fig. 1. Tipos de isothermas de adsorción

2.1 Isotermas tipo I de Langmuir.

Sabemos que los sólidos están formados por moléculas y éstas, a su vez, por átomos sabemos también que la energía superficial existe en cualquier tipo de interfase. Tratemos de imaginar cuál puede ser la distribución de la energía superficial en un sólido. Cuando analizamos la energía superficial en los líquidos, debido a la movilidad de sus moléculas, aceptamos implícitamente que la energía superficial estaba distribuida en forma homogénea en toda la superficie. En el caso de los sólidos, debido a la restricción de la movilidad, podemos sospechar que la energía superficial no está distribuida de manera homogénea en toda la extensión de su superficie. Podemos pensar que hay determinados "sitios" en los que la energía superficial se manifiesta y otros lugares en los cuales no hay manifestaciones de la energía superficial. Este pensamiento constituye el primer postulado de la teoría de Langmuir:

La energía superficial de un sólido está distribuida discontinuamente sobre su superficie. Existen "sitios activos" en los cuales sólo se puede adsorber moléculas de

gas. Por otra parte, el hecho de que los fenómenos de superficie están restringidos a las regiones interfaciales y no se manifiesten ya a cortas distancias a la cual las fuerzas que provocan la adsorción pueden manifestarse debe ser muy pequeña. Langmuir eligió arbitrariamente esa distancia en el orden de las magnitudes moleculares. Esto es, en el orden del Angstrom (10^{-8} cm). Por lo tanto, el segundo postulado expresa, el rango de acción de las fuerzas de adsorción es muy pequeño y del orden de magnitud de 10^{-8} cm.

Este postulado lleva implícitamente asociada una importante consecuencia. Supongamos que un "sitio activo" haya capturado ya una molécula de gas y que ahora llegue otra molécula a chocar con ese sitio. Debido al corto rango de acción de las fuerzas de adsorción, al estar ese sitio separado por la molécula adsorbida de la molécula que llega, ésta última no podrá ser retenida por el sitio activo. En otras palabras este postulado lleva implícito que sobre la superficie de cada partícula del sólido se puede formar sólaente una capa monomolecular de las moléculas del gas. Finalmente Langmuir imaginó que cuando el volumen del gas no decrece más el equilibrio alcanzado es del tipo dinámico, ésto es, que en ese momento tantas moléculas adsorbidas se desprenden de los sitios activos ya ocupados como moléculas del gas se adsorben en los sitios que quedan libres. En

resumen, los tres postulados básicos de la teoría de Langmuir descansan en la "presencia de sitios activos, corto rango de las fuerzas de adsorción y en un equilibrio dinámico".

Con estas ideas y tratando de obtener alguna expresión para adsorción de moléculas. Para que las moléculas de un gas se adsorban en un sitio activo, la primera condición debe ser que éste sitio se encuentre libre; por lo tanto es lógico suponer que la adsorción será una función del número de sitios activos libres existentes en la superficie del sólido. Por otra parte, para que una molécula se adsorba sobre un sitio activo debe hacer colisión con él y cuanto más grande sea el número de moléculas que colisionan con sitios activos libres, tanto mayor será la adsorción. Pero a su vez, el número de colisiones de las moléculas de un gas contra el sólido es una función de la presión del gas de acuerdo a la teoría cineticomolecular. De estas consideraciones se desprende que la adsorción debe ser una función, además, de la presión del gas. Para poder reunir todo esto en una expresión algebraica de la adsorción representaremos con N_s "el número total de sitios activos" por unidad de superficie (cm^2), y por N_a el número de sitios activos ya ocupados por molécula de gas adsorbido. Resulta claro que N_a representa también el número de moléculas de gas adsorbido por unidad de superficie. Podemos decir,

entonces que el número de sitios activos libres será igual al número total de sitios (N_s) menos el número de sitios ocupados (N_a), y si dividimos la diferencia por el número total de sitios (N_s), tendremos la relación existente entre el número de sitios libres y el número total, o sea:

$$\frac{N_s - N_a}{N_s} = \left(1 - \frac{N_a}{N_s}\right)$$

La adsorción debe ser función de esta relación de sitios libres a sitios totales y por lo tanto:

$$\text{adsorción} = f\left(1 - \frac{N_a}{N_s}\right)$$

Por otra parte hemos visto que la adsorción debe ser función de la presión del gas, luego:

$$\text{adsorción} = f(P)$$

Por lo que podemos expresar finalmente que:

$$\text{adsorción} = k_a \left(1 - \frac{N_a}{N_s} \right) P$$

En la que K_a es una constante de proporcionalidad que recibe el nombre de constante de velocidad de adsorción. La desorción depende primariamente del número de moléculas que ya están adsorbidas en los sitios activos. Para que una molécula se desorba debe ser antes adsorbida. Cuanto más moléculas estén adsorbidas, tanto mayor será el número de moléculas que pueden desorberse. Este número debe ser función de la relación N_a/N_s , luego

$$\text{desorción} = f\left(\frac{N_a}{N_s}\right)$$

Y por lo tanto

$$\text{desorción} = k_d (N_a/N_s)$$

en la que k_d es una constante de proporcionalidad que recibe el nombre de constante de velocidad de desorción. Aceptando el concepto de equilibrio dinámico, cuando el volumen del gas después de ponerse en contacto con el sólido no decrece

más y el sistema está en equilibrio, la adsorción debe ser igual a la desorción y, por tanto, equilibrio, adsorción = desorción.

$$k_a \left(1 - \frac{N_a}{N_s}\right) P = k_d \left(\frac{N_a}{N_s}\right)$$

Y, despejando el valor de N_a/N_s , se tendrá:

$$\frac{N_a}{N_s} = \frac{k_a P}{k_d + k_a P}$$

Si los tres postulados que hemos aceptado para llegar a esta ecuación son verdaderos, la ecuación tiene que poder describir el tipo de curva de las isothermas de tipo I (fig. 1) se observa que en este tipo de isothermas a presiones iniciales del gas muy bajas, la línea que representa el volumen adsorbido en función de la presión es prácticamente una línea recta. Por otra parte, adviértase que a grandes presiones, cuando la presión del gas aumenta, el volumen de un gas adsorbido casi no aumenta (saturación) esto es, permanece constante. Veamos si la ecuación obtenida en base a los tres postulados esta de acuerdo con estos hechos experimentales.

Primero observemos el significado físico de la relación

N_a/N_s . Hemos dicho que N_a representa el número de sitios activos ocupados y, por tanto, el número de moléculas de gas adsorbidas que a su vez nos darán el volumen del gas adsorbido si las multiplicamos por una constante determinada. luego:

$$(N_a/N_s) \therefore V_{ad} = \frac{k_a P}{k_d + k_a P}$$

A presiones iniciales muy pequeñas ($P \rightarrow 0$), el producto $k_a P$ será muy pequeño de manera tal que será despreciable en comparación con el valor de k_d , luego,

$$(P \rightarrow 0) k_d + k_a P = k_d$$

y entonces:

$$V_{ad} = (k_a/k_d)P$$

Que nos dice que a presiones muy pequeñas, siendo k_a y k_d siempre constantes, la representación gráfica del volumen del gas adsorbido en función de la presión debe ser una línea recta que pasa por el origen de coordenadas, lo que está de acuerdo con los resultados experimentales.

En otro extremo de las presiones, cuando éstas son muy

elevadas, en el denominador de la ecuación el valor de k_d resulta ser ahora despreciable con respecto al valor del producto $k_a P$, por lo que para estas condiciones

$$V_{ad} \rightarrow \frac{k_a P}{k_a P} \rightarrow 1 (\text{constante})$$

el volumen del gas adsorbido tiende a ser constante y, por lo tanto independientemente de la presión. La representación gráfica en estas condiciones debe ser una línea recta paralela al eje de las presiones que es precisamente lo que se observa en la representación gráfica de los resultados experimentales.

El hecho de que esta ecuación pueda explicar la forma de los gráficos experimentales del tipo 1, indica que los postulados que utilizamos para llegar a ella son correctos y, por tanto, aceptamos el hecho fundamental de que en este tipo de isoterma las moléculas del gas se adsorben formando una capa monomolecular sobre la superficie de las partículas del sólido.

Es relevante hacer énfasis en que, aunque se tiene una amplia información en cuanto a isotermas de adsorción para gases, para líquidos existe poca por lo cual se observa que hay una adaptación de la ecuación de gases a líquido. Quedando la ecuación para sistema sólido-líquido, escrita como sigue:

$$C_s = \frac{C_{st} \cdot K_e \cdot C_l}{1 + K_e C_l}$$

C_s = Sóluto adsorbido por unidad de peso del adsorbente

K_e = Constante de equilibrio

C_{st} = Sitios activos disponibles

C_l = Es la fase líquida residual en el equilibrio

**B. GENERALIDADES SOBRE LA APLICACION DE ISOTERMAS DE
ADSORCION EN LA PREPARACION DE CATALIZADORES Y SU USO.**

2.2 CONCEPTOS GENERALES SOBRE CATALIZADORES

CATALISIS.- Describe todos los procesos en los cuales la velocidad de la reacción está influida por una sustancia que permanece sin alterarse químicamente. Aunque el catalizador permanece sin cambiar al final del proceso, no es requisito que el material no tome parte en la reacción. .

Las reacciones catalíticas se dividen convenientemente en dos grupos principales dependiendo si el catalizador y la mezcla de reacción forman una fase homogénea o heterogénea.

Las reacciones en la clasificación heterogénea tienen un significado especial para los ingenieros. Algunas de las aplicaciones industriales de importancia actual son: el cracking catalítico del petróleo usando catalizadores sólidos en lecho fijo fluidizado.

Por ejemplo un proceso de desulfuración de reciente desarrollo para la eliminación de los mercaptanos y sulfuros de las fracciones de petróleo involucra el flujo de una fase líquida sobre un catalizador sólido.

CATALIZADORES PROMOVIDOS. Algunas veces ocurre que la presencia de un segundo metal en el catalizador puede hacer que la actividad se incremente en gran medida. Esto ocurre con el Molibdeno al añadir Cobalto y Níquel. Estudios realizados al respecto indican en este tipo de promoción la idea de "Contacto sinérgico" en la cual los metales "trabajan juntos, cooperan".

Como se describe en uno de los objetivos de esta tesis, las isoterms de adsorción se usan en una parte del proceso de preparación de catalizadores como se muestra en el Diagrama (1)

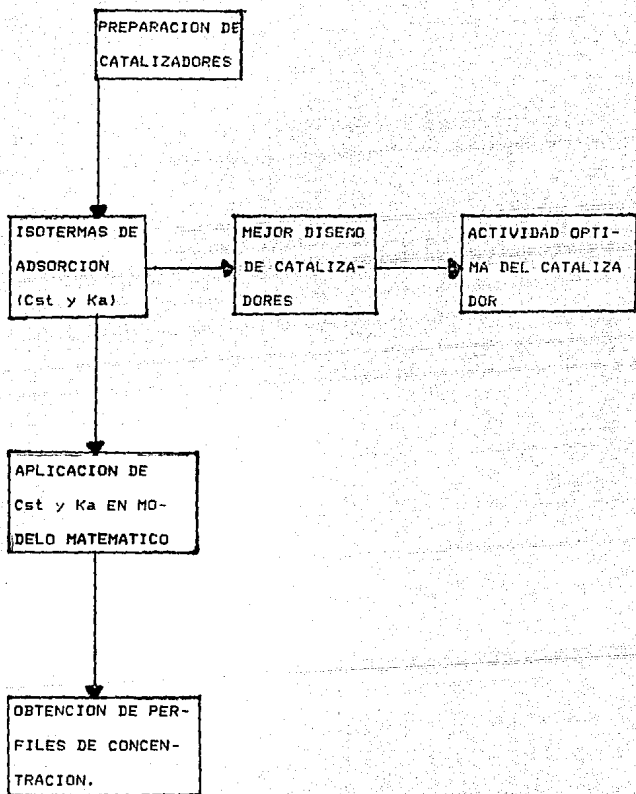


DIAGRAMA (1). Aplicación de isothermas de adsorción en la preparación de catalizadores.

2.2.1 HIDROTRATAMIENTO

Se encuentra clasificado dentro de los procesos llamados genéricamente como hidroprocesamiento (4) que son los encargados de mejorar la calidad de los productos de la refinación del petróleo y también de eliminar las impurezas presentes en los cortes sucios del petróleo.

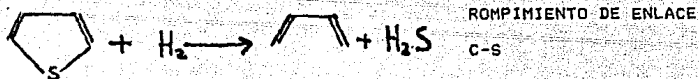
Una parte importante del hidroprocesamiento la constituye una serie de procesos cuya finalidad es eliminar los heteroátomos, (átomos diferentes del H y C en los compuestos orgánicos, procesos tales como hidrodesulfuración (HDS), hidrodensificación (HDN), hidrogenación (HDY), etc.

2.2.2 MATERIALES ACTIVOS EN EL HIDROTRATAMIENTO

La experiencia industrial indica que los materiales más activos en el hidrotratamiento son los sulfuros de CoMo, NiMo y NiW. El molibdeno parece ser un constituyente necesario de un catalizador de HDS, mientras que el Co, si

se presenta sólo no muestra una actividad importante, la combinación de Co y Mo es más activa que Mo sólo. El Co y Ni es por lo tanto descrito como promotor.

El tiofeno es una de las moléculas prueba más utilizadas por los investigadores debido a la dificultad con que sobre esta molécula se lleva a cabo la reacción HDS. En el diagrama (2) podemos ver el proceso seguido por el tiofeno según Kawaguchi (5)



DIAG. (2) REACCION DE HIDRODESULFURACION DEL TIOFENO SEGUN
Y. KAWAGUCHI (5).

C. PREPARACION DE CATALIZADORES

Para fabricar un catalizador se ha usado ampliamente un método simple que consiste en impregnar un soporte inerte con un componente activo.

La impregnación generalmente se lleva a cabo con una solución que contiene al ingrediente activo disuelto, el solvente normalmente es agua y el soluto una sal del metal que se desea soportar.

2.3.8 TIPOS DE IMPREGNACION

La impregnación puede llevarse a cabo sobre un soporte inerte, bien sea por vía húmeda o vía seca. El soporte puede utilizarse en forma granular o en polvo.

2.3.1 IMPREGNACION VIA SECA

Se utiliza un volumen de solución impregnante igual al volumen de poro del soporte. La solución utilizada tiene la concentración necesaria del elemento catalítico para alcanzar la cantidad de éste, que se desea depositar, la deposición va siempre seguida del secado, se prefieren sales como los nitratos, oxalatos y sales amoniacales, debido a que éstas son generalmente muy solubles en agua. Además en esta técnica se requieren concentraciones en la solución muy altas pues el volumen de impregnación es muy pequeño. Con esta técnica se conoce aproximadamente la cantidad de elemento que será depositado.

2.3.2 IMPREGNACION VIA HUMEDA O EN EXCESO

Se le utiliza cuando se requiere obtener contenidos bajos del elemento catalítico en el soporte. El soporte se sumerge en un gran volumen de solución del elemento catalítico, se agita mecánicamente y se deja que alcance el equilibrio: metal depositado-metal en solución.

Este método con exceso de solución presenta algunas ventajas:

-El exceso de solución permite análisis que nos dan información sobre los parámetros de interacción solución-soporte, ejemplo: concentración, temperatura, pH, etc. durante el curso de la impregnación, sin embargo, tiene la desventaja de dificultar deposición de una cantidad predefinida de un elemento si se excede la capacidad de adsorción del soporte (6).

D. ROL DEL SOPORTE Y DEL SOLUTO EN LA PREPARACION DE CATALIZADORES.

2.4.8 ROL DEL SOPORTE

Como ya hemos comentado, catalizadores sulfhidrados Co-Mo, han sido usados tradicionalmente para procesos de hidrotratamiento. generalmente esos catalizadores han sido soportados en $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. Y hasta la fecha ningún modelo propuesto ha sido capaz de explicar claramente el papel del soporte.

Recientemente algunos estudios sugieren que la naturaleza del soporte juega un papel determinante en la actividad del catalizador. Explicaciones del papel del soporte han sido dadas en términos de la función ácida del soporte (7). Cuando comparan $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ y $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$. Como soportes catalíticos. También el efecto del soporte en la actividad catalítica ha sido explicada en términos de diferencias en la dispersión de los ingredientes activos inducidos por los soportes de TiO_2 y Al_2O_3 (8-11).

De los soportes empleados TiO_2 ha llamado la atención recientemente, así como la necesidad de catalizadores multifuncionales ha promovido a investigar el uso de otros soportes diferentes a la alúmina (12).

Ramirez et. al (13) examinaron la naturaleza del soporte de catalizadores no promovidos (Mo) y promovidos (Co-Mo). La catálisis fué examinada por comparación de la actividad del catalizador en la hidrodesulfuración del tiofeno del catalizador soportado en $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, TiO_2 y $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$. Y ellos encontraron que la actividad fué más alta por átomo de molibdeno promovido y no promovido en los catalizadores soportados en TiO_2 .

2.4.1 CLASIFICACION DE LOS SOLUTOS PARA ISOTERMAS DE ADSORCION, CARACTERISTICAS Y APLICACION

Giles et. al. desarrollaron un tratamiento general y clasificación de solutos para isotermas de adsorción de sólido en solución (14,15) Fig. (2). Ellos opinan que posiblemente la más aprovechada en los aspectos teóricos de todos los sistemas de adsorción es el estudio de las isotermas en el cual el total adsorbido es graficado contra la presión o concentración en la fase externa a temperatura constante y condiciones de equilibrio. Una preliminar necesaria es la clasificación de formas de isotermas porque ahí están en su mayor parte determinados los mecanismos de adsorción y pueden después ser usados para diagnosticar la naturaleza de la adsorción.

Además propusieron que existen diferencias en los procesos de adsorción de una mezcla de dos líquidos completamente miscibles CLA (Adsorción, composición líquida) y de una solución constituida por un soluto, sólido o líquido con una solubilidad limitada en el solvente SSA (Adsorción, soluto sólido).

En SSA las especies adsorbidas son siempre micelas especialmente del tipo iónico, pueden también ser formadas multicapas y cambiar la orientación de las moléculas adsorbidas, conforme su concentración incrementa en la superficie del adsorbente. Esos efectos son raramente observados en CLA.

Las diferentes características al cual el molibdeno presente es adsorbido en la alúmina de acuerdo a la concentración ha sido estudiada por diversos autores (16, 17). La mayoría de ellos coincide con puntualizar que a bajas concentraciones el Mo. es depositado sobre la superficie del soporte formando una monocapa.

También encontraron que la coordinación del molibdeno cambia gradualmente de tetraédrico a octaédrico con la concentración. Sin embargo hay diferencias al considerar las especies presentes en la superficie de la alúmina.

Giordano et.al. (16) verificó en su trabajo con condiciones (pH 3.9 - 5 y concentraciones de 2×10^{-2} - 4×10^{-1} M). La existencia de diferentes grados de agregación de los iones adsorbidos en la superficie por mediciones de espectro de reflectancia en las muestras no calcinadas. Ellos observaron la variación relativa del ión tetraédrico (MoO_4)²⁻ con respecto a polianiones con grupos complejos de ión octaédrico (MoO_6). En muestras activadas ellos encontraron a muy alta concentración molibdeno tetraédrico debido a -- $\text{Al}_2(\text{MoO}_4)_3$.

Mitchell et.al. (18) estudiaron isotermas de adsorción de heptamolibdato de amonio (HMA) en alúmina y cobalto en alúmina. Correlacionando los resultados con los obtenidos de muestras de catalizadores de Co-Mo- Al_2O_3 preparado por impregnación. Ellos observaron que la cantidad de molibdeno adsorbido en la zona constante de la isoterma correspondiendo a alúmina es 4.1% Mo y que ésta cantidad varía con la concentración del cobalto. Por otro lado por medio de medidas de espectroscopia, ellos encontraron que a bajos contenidos de molibdeno éste forma una capa de molibdato tetraédrico. Mientras con grandes concentraciones una doble o multicapa puede ser formada. Donde las especies posiblemente son un polimolibdato con molibdeno octaédrico.

M.A.Aulmann et. al. (19) realizaron isotermas de adsorción de molibdeno en alúmina. Trabajaron en rangos de 5 a 120 mg Mo/ml. Las isotermas fueron hechas a 3 diferentes temperaturas. Encontraron que las isotermas, a las tres diferentes temperaturas presentan dos regiones diferentes caracterizadas por una altiplanicie a bajas concentraciones y, aumenta hasta llegar a una segunda altiplanicie. Suponen que esto puede establecer que a bajas concentraciones se forma una monocapa de molibdeno en la alúmina y que a altas concentraciones, iones de polymolibdato son adsorbidas, (se formarían multicapas o reorientación de moléculas adsorbidas) lo cual permite MoO libre en las muestras activadas. Giles et. al. realizaron a través de un análisis de los resultados un Espectro de Reflectancia Difusa de $\text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (coordinación tetraédrica) y MoO_3 (Coordinación octaédrica). Este estudio les indicó que la proporción de Molibdeno tetraédrico a octaédrico aumenta conforme la concentración incrementa.

Por otra parte en este estudio también se encontró que los rangos de 20 a 50°C, la dependencia en los valores de adsorción del molibdeno en las dos zonas fué poco significativa. Observaron también que el incremento en la concentración de molibdeno como MoO (%) no presenta un considerable incremento en la actividad de HDS.

Los resultados de las isothermas de adsorción son mostrados en las figuras (3), (3a) y (3b) expresado como concentración de molibdeno adsorbido en la alúmina en función de la concentración en la solución al equilibrio. (Cf) a las temperaturas de 20, 30 y 50 °C respectivamente.

Considerando la clasificación dada por Giles et. a. (13 y 14), para la adsorción de soluciones de solutos orgánicos la forma de la curva experimental podría ser del tipo L subgrupo 4.

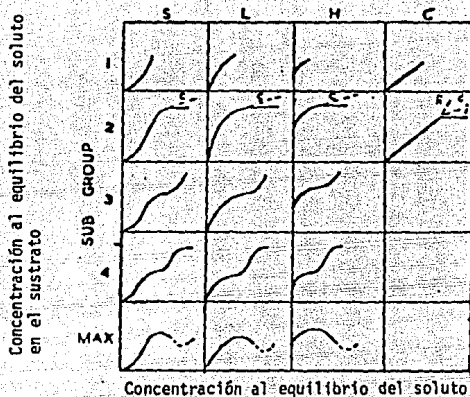


FIG. 2) Sistema de Clasificación de Isotermas.

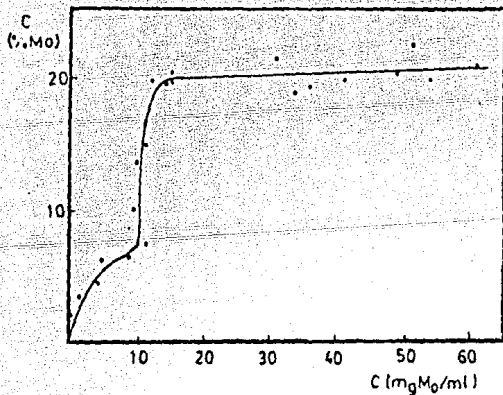


Fig. 3) Tipo de isoterma de adsorción de Mo a 20° C.

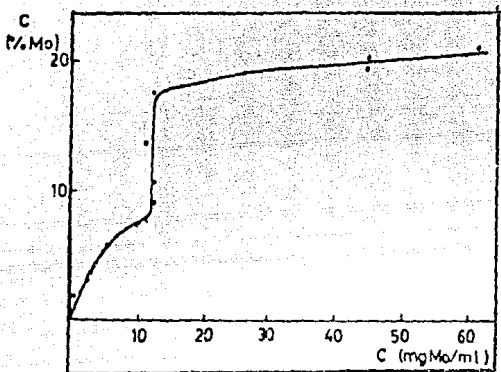


Fig. 3a) Tipo de isoterma de adsorción de Mo a 30° C

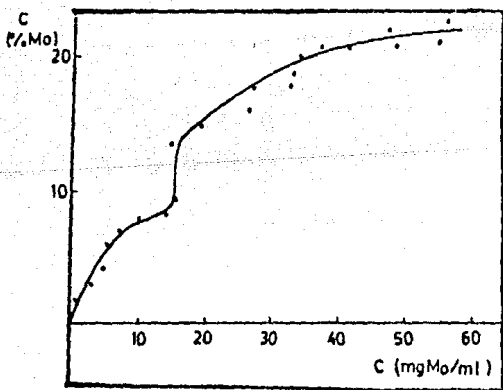


Fig 3b) Tipo de isoterma de adsorción de Mo a 50° C

E. SOPORTE Y SUSTANCIAS ACTIVAS USADAS EN LAS ISOTERMAS

2.5.0 SOPORTE DE TITANIA.

La estructura electrónica del titanio es $(Ar) 3d^2 4s^2$. Sus estados de oxidación son -1, 0, 2, 3, 4. Siendo los más comunes +4 y +3. El ácido nítrico caliente lo transforma en el óxido insoluble TiO_2 . El dióxido blanco insoluble TiO_2 , se utiliza como pigmento (20).

El Dióxido de titanio tiene tres modificaciones cristalinas: Anatasa, Brookolita y Rutilo. Anatasa es la forma más estable a bajas temperaturas ($<700^\circ C$). El soporte de TiO_2 con alta área superficial específica es usualmente preparada usando Anatasa (21).

2.5.1 COBALTO

su estructura electrónica es $(Ar) 3d^7 4s^2$. Es un metal duro blanco y lustroso. El cobalto funde a $1490^\circ C$ (22)

En cuanto a sus propiedades químicas, los estados de oxidación más comunes del Co son II y III. En soluciones acuosas y en ausencia de agentes complejantes la oxidación a Co (III) es muy desfavorable, como se indica a continuación:



Con lo cual podemos concluir que en ausencia de iones complejantes el $(\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6)^{2+}$ es la especie más estable en solución acuosa (20). Muchas de las sales hidratadas del cobalto (II) son de color rosa debido a la presencia del ión $(\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6)^{2+}$.

El cobalto (II) forma un complejo muy interesante con el ligando nitrato y tiene la fórmula $(\text{Co}(\text{NO}_2)_4)^{2-}$.

2.5.2 NIQUEL

Su estructura electrónica es $(\text{Ar}) 3d^8 4s^2$. Es un metal blanco con un tinte ligeramente amarillo. En la naturaleza encontramos al níquel en unión con el arsénico, el antimonio y el azufre, en el mineral conocido con el nombre de millarita.

2.5.3 MOLIBDENO

Su estructura electrónica es $(Kr) 4d^5 5s^1$. El molibdeno exhibe una multivalencia prolífica; el máximo estado de oxidación es +6. El trióxido MoO_3 es soluble en álcalis acuosos, y de estas soluciones se pueden cristalizar el molibdato. Este tiene la fórmula sencilla M_2MoO_4 , en la que sus aniones son tetraédricos. En soluciones ácidas se efectúa una condensación en la que se forman aniones que contienen varios átomos de molibdeno. Los aniones se conocen como isopolimolibdatos. La reducción moderada de las soluciones de los molibdatos o de los tungstatos sencillos producen una coloración azul intensa. Los productos conocidos como azul de molibdeno y azul de tungsteno, corresponden a óxidos en los que el estado de oxidación de los metales se encuentra entre +5 y +6. Una reducción más vigorosa puede dar lugar a otros estados de oxidación en la solución.

**F. NATURALEZA DE LAS ESPECIES DE COBALTO, NIQUEL Y
MOLIBDENO EN SOLUCION.**

2.6.0 ESPECIES DE COBALTO.

Estudiando las propiedades químicas de las soluciones acuosas; nos podemos dar cuenta que el cobalto posee sólo dos estados de oxidación importantes, II y III.

En nuestro caso la sal utilizada para la isoterma de adsorción es $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ cuyo equilibrio de disolución es:



Donde en realidad el ión $\text{Co}(\text{II})$ está hexacoordinado para dar el ión $(\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6)^{2+}$.

2.6.1 ESPECIES DE NIQUEL

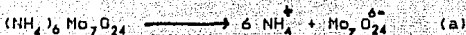
En la química común de este elemento sólo encontramos el $\text{Ni}(\text{II})$. Para nuestra isoterma utilizamos la sal de $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ que se disuelve de la siguiente manera:



Donde el ión Ni (II) se encuentra, al igual que el ión Co(II) hexacoordinado para dar la especie $(\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6)^{2+}$.

2.6.2 ESPECIES DE MOLIBDENO

La sal impregnante utilizada para el molibdeno es el heptamolibdato de amonio (HMA) $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ que en solución acuosa da lugar al siguiente equilibrio:



Nos podemos dar cuenta que tenemos en solución iones oxigenados donde el Mo presenta un estado de oxidación VI. Estos iones son susceptibles a los efectos de algunos parámetros que influyen en su capacidad para formar polianiones, como se muestra en la figura (4).

Con el fin de facilitar el estudio de las especies en solución acuosa podemos considerar dos zonas dependiendo de la concentración.

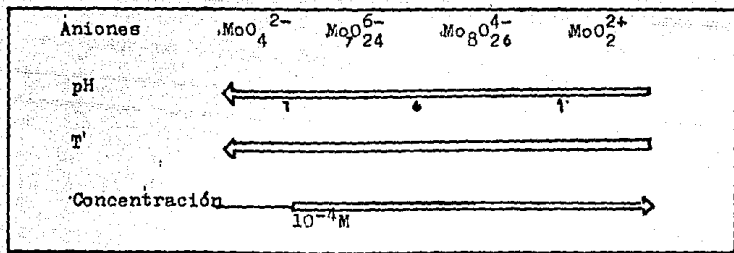


Figura (4)

Efecto del pH, la temperatura y la concentración sobre el tipo de ión del Mo en solución.

1) Concentraciones bajas (10^{-5} a 10^{-4} M).

En estas condiciones, primero ocurre una depolimerización del ión heptamolibdato de acuerdo con la reacción:



Donde parte del mecanismo que sugiere Cotton (20) es el siguiente:



Para después producir una condensación de moléculas de agua:



De acuerdo con lo anterior se puede formar un puente oxo debido a que un oxígeno unido mediante un enlace débil al metal se encuentra labilizado.



Las etapas siguientes deben de ser más complicadas siendo la reacción global la indicada en la ecuación (b). Si la

solución se acidifica pueden llegar a formarse especies como:



Que en realidad son óxidos hidratados $\text{MoO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

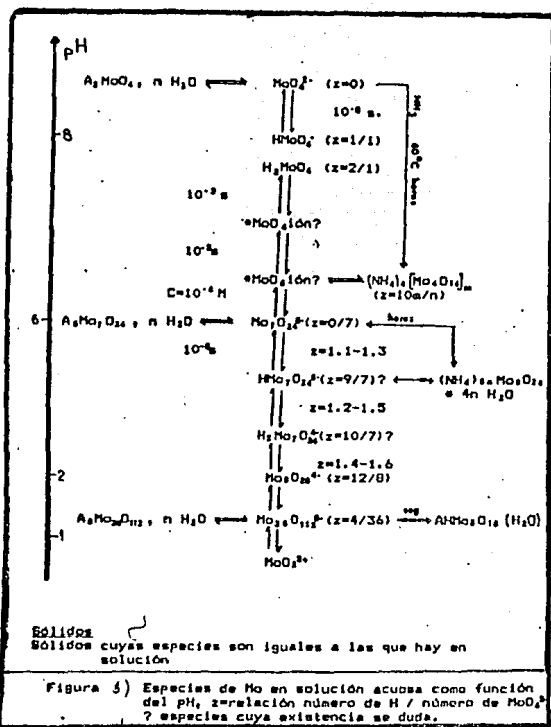
iii) Concentraciones altas ($c > 10^{-4}$).

A concentraciones más elevadas, el pH juega un papel más importante en la determinación del grado de polimerización, como se ve en la figura (5).

Para explicar esto se ha sugerido que las polimerizaciones ocurren de acuerdo con las etapas mencionadas con anterioridad, pero se ha aceptado como válida la primera. (ec. b). En tiempos más largos se ha admitido la formación del Mo_8O_{26} de acuerdo con lo siguiente:



En los últimos años aumentado grandemente el número de especies poliméricas que se han observado en solución acuosa. T.H Tytko y O. Glemser (23). Propone el esquema que se muestra en la figura No.(5) de la especies que se muestran sólo se ha demostrado la existencia de MoO_4^{2-} , $Mo_7O_{24}^{6-}$ y $Mo_3O_{10}^{6-}$. a pH menor ocurre la depolimerización cuyo producto principal es el MoO_3 .



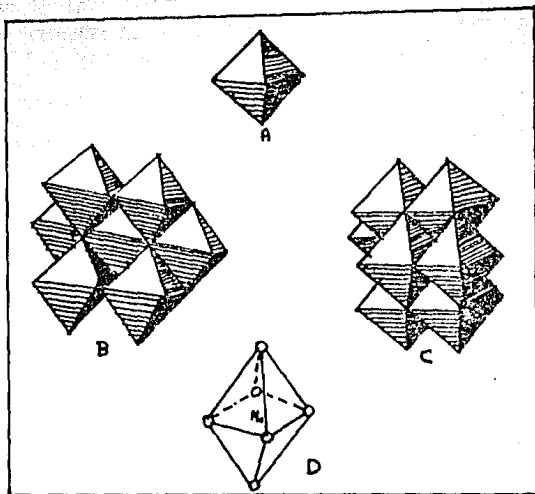


Figura (6)

Representación esquemática de los octaédros MoO y WO

- a) representación de la unidad fundamental
 b) estructura del ión paramolibdato $(Mo_7O_{24})^{6-}$
 c) estructura del ión octamolibdato $(Mo_8O_{26})^{6-}$
 d) detalle de la unidad fundamental

(referencia 24)

PARTE EXPERIMENTAL

Y

DISCUSION DE RESULTADOS

A) PARTE EXPERIMENTAL

A continuación se describe la parte experimental realizada para la obtención de los parámetros de las isothermas de adsorción que son: constante de adsorción (K_a) y cantidad de sitios activos totales (C_{st}), estos datos experimentales junto con los que se obtengan en otro trabajo de cinética de impregnación, se alimentarán a un programa teórico realizado en una tesis de maestría, (25) con el fin de ajustar el valor de difusividad efectiva (D_e) y comparar las curvas de impregnación experimentales con las predichas por el modelo matemático.

3.1.0 ADSORCION AL EQUILIBRIO

Experimentalmente se determinaron isothermas de adsorción para cada sistema de solución-soporte a diferentes cantidades de metal. Las isothermas experimentales se realizan poniendo en contacto determinadas cantidades de soporte y de solución activa a varias concentraciones, hasta que la cantidad del ingrediente activo en el líquido permanezca constante, es decir se alcance el equilibrio.

La forma más conveniente de seguir la variación de la cantidad de ingrediente activo en la solución, es remover muestras de solución del sistema a distintos intervalos de tiempo y analizar la muestra. La cuantificación de éstas se realizó por el método de adsorción atómica y/o espectrofotométrico. Cada experimento se repitió dos veces; la primera determinación nos informó entre otras cosas el tiempo mínimo requerido para alcanzar el equilibrio en cada uno de los experimentos, y la segunda nos permitió corroborar resultados y de este modo comprobar su repetitibilidad.

3.1.2 CONDICIONES DE OPERACION

Las condiciones de operación durante los experimentos, fueron:

- Temperatura ambiente $\approx 19^{\circ}\text{C}$
- Presión atmosférica 586.4 mmHg
- Soporte finamente pulverizado malla 150-325
- El solvente para todos los sistemas fué agua desionizada

3.1.3 ESPECIFICACIONES DEL SOPORTE

Nombre: Titania (TiO_2)

finamente pulverizado

Marca: r PRHONÉ-POULENC Specialites Chimiques

Catalyseur CRS 31

Extrudes Ø 3mm Lot:1, área superficial 50 m^2

ec. 21/564/84

3.1.4 ISOTERMAS DE ADSORCIÓN DE LA SOLUCIÓN DE NITRATO DE COBALTO

La sal empleada fué $Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$, PM 291.052, Marca J.T. Baker El tiempo de contacto entre la solución y el soporte para llegar al completo equilibrio fué de 54 días, con agitación eventual.

La variación de la cantidad de cobalto presente en la solución fué determinada por método Espectrofotométrico (en un espectrofotómetro marca PERKIN ELMER 552) (26).

En la tabla número (2) se muestran los gramos de soporte empleado, la cantidad de metal usado en las soluciones

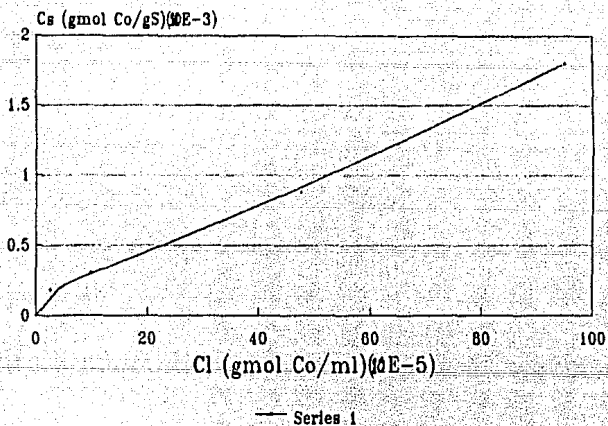
impregnantes, iniciales y finales así como la C_s (cantidad de metal incorporado en la titania), y cantidad de metal remanente en el líquido en el equilibrio. La Isoterma de adsorción gráficamente se representa como la cantidad de soluto adsorbida /por unidad de peso de adsorbente, (C_s), en el eje de las ordenadas contra la cantidad de soluto en la fase líquida residual en el equilibrio (C_l). en el eje de las abscisas.

TABLA 1

CORRESPONDIENTE A LA ISOTERMA DE ADSORCION DE LA SOLUCION DE NITRATO DE COBALTO SOBRE TITANIA.

MUESTRA . NUMERO	1	2	3	4
g DE SOPORTE (TiO ₂)	1	1	1	1
CANT. DE Co EN SOLUCION ORIGINAL (g mg) Co/50 ml ($\times 10^{-3}$)	1.20	5.40	24.75	49.25
CANT. DE Co EN EL EQ. 54 días g mol Co ($\times 10^{-3}$)	0.68	3.4	16.0	32.0
Cs g mol Co/gS ($\times 10^{-3}$)	0.178	0.304	0.879	1.8
C _{liq} (al equili- brio) g mol Co/ml ($\times 10^{-6}$)	2.60	10.0	47.5	95.0
1/Cs (g mol Co/ml) ($\times 10^{-4}$)	56.17	32.89	11.37	5.55
1/C _l (g mol Co/ml) ($\times 10^{-6}$)	38.46	10.00	2.10	1.05

ISOTERMA DE ADSORCION COBALTO/TITANIA



Grafica (1)

Basándonos en la tendencia de los resultados, se observa que la gráfica se ajusta a la Isoterma de Langmuir, por tanto podemos obtener la constante de adsorción al equilibrio (K_{eq}) y la cantidad de sitios totales (C_{st}), por medio de la ecuación linearizada.

$$\frac{1}{C_s} = \frac{1}{K_{eq} \cdot C_{st}} \cdot \frac{1}{C_l} + \frac{1}{C_{st}}$$

Los datos ajustados a la ecuación linearizada dan como resultados

$$K_{eq} = 8232.98 \text{ ml/g mol}$$

$$C_{st} = 0.000968 \text{ g/mol Co/gS}$$

Como podemos observar en la gráfica (1) para la isoterma de adsorción de Co/TiO_2 , vemos que la forma de la isoterma nos indica que debemos trabajar concentraciones de cobalto mayores para que el equilibrio se pueda ver en forma más evidente.

3.1.5 ISOTERMA DE ADSORCION DE LA SOLUCION DE HEPTAMOLIBDATO DE AMONIO SOBRE TITANIA.

La sal de molibdeno empleada fué : $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ P.M.= 1235.86 marca MERCK R.A.

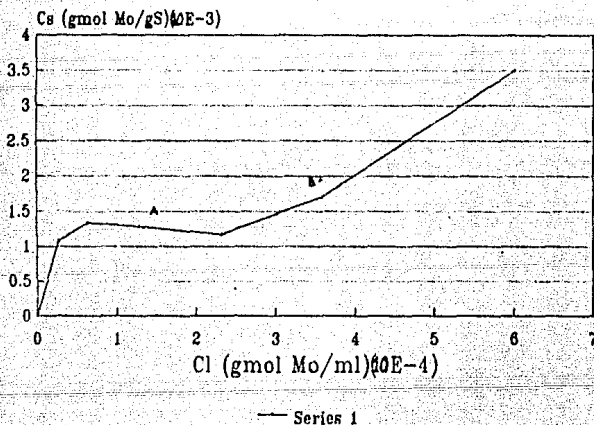
El tiempo de contacto entre la solución y el soporte para llegar al equilibrio fué de 10 días con agitación manual esporádica. La variación de la cantidad de Molibdeno en la solución fué medida por el método de Absorción atómica, en espectrofotómetro de absorción atómica marca, PERKIN ELMER 2380. En la tabla No. (3) se muestran los datos obtenidos para la construcción de la isoterma.

TABLA 2

CORRESPONDIENTE A LA ISOTERMA DE ADSORCION DE LA SOLUCION DE HEPTAMOLIBDATO DE AMONIO SOBRE TITANIA.

No. de muestra	1	2	3	4	5	6	7
g de soporte (TiO ₂)	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0
Cant. de Mo en Sol. In. (gmo1 Mo/100 ml) ($\times 10^{-3}$)	2.73	6.38	12.89	19.22	23.24	35.89	59.99
Cant. de Mo a los 10 d. (gmo1 Mo/97ml) ($\times 10^{-3}$)	1.57	4.85	11.22	17.15	21.38	32.03	54.69
Cs (gmo1 Mo/gS) ($\times 10^{-3}$)	1.07	1.33	1.28	1.48	1.16	1.70	3.49
C liq. en el eq. (gmo1 Mo/ml) ($\times 10^{-4}$)	0.27	0.63	1.28	1.92	2.32	3.56	5.59
1/Cs (gmo1 Mo/gS) ($\times 10^3$)	9.27	7.49	7.80	6.71	8.56	5.86	2.85
1/Cliq (gmo1 Mo/ml) ($\times 10^3$)	36.58	15.56	7.75	5.20	4.29	2.78	1.60

ISOTERMA DE ADSORCION MOLIBDENO/TITANIA



Grafica (2)

Los resultados de este experimento correspondiente a la isoterma de adsorción mostrada en la gráfica (2) expresada como cantidad de molibdeno adsorbido en la titania (Cs) en función de la cantidad de molibdeno en la solución en el equilibrio (C1).

La forma de la isoterma de adsorción, determina en cierto grado, el mecanismo de adsorción y puede dar una idea de su naturaleza.

La isoterma obtenida presenta dos diferentes regiones caracterizadas por una platea a baja concentración (zona A) y después creciendo hasta alcanzar una segunda platea (zona B). Considerando la clasificación dada por Giles et. al. (14, 15) para la adsorción de soluciones, la forma de la curva experimental podría corresponder a la del tipo L subgrupo 4. Estos autores atribuyen a la zona A, la formación de una monocapa y la zona B a la formación de multicapas o reorientación de moléculas adsorbidas.

Como se puede observar en la gráfica (2) solamente podemos ajustar a una isoterma de tipo Langmuir los cuatro primeros datos y así obtener los parámetros, cuyos valores obtenidos fueron los siguientes:

$$K_{eq} = 96845 \text{ ml/gmol Mo}$$

$$C_{st} = 0.001498 \text{ g mol Mo/gS}$$

3.1.6 ISOTERMA DE ADSORCION DE LA SOLUCION DE NITRATO DE NIQUEL SOBRE TITANIA.

La sal empleada fué $Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$, PM=290.822, Marca J.T. Baker R.A.

El tiempo de contacto entre la solución activa y el soporte para llegar al equilibrio fué de 25 días con agitación manual esporádica. La variación de la cantidad de níquel en la solución fué medida por varios métodos analíticos, el primero fué el método espectrofotométrico ya que la isoterma de adsorción de níquel sobre alúmina fué analizada por dicho método, pero fué muy difícil el análisis, obteniéndose cantidades de níquel adsorbidas por el sólido por 10^{-3} que son cantidades tan pequeñas que quedan englobadas en el porcentaje de error del aparato.

Por esta razón se optó por cambiar el método de análisis y la repetición del experimento por lo que ésta vez se analizó por el método de absorción atómica que detecta cantidades en partes por millón, y sabiendo de antemano que el níquel presenta dificultad en lo que respecta a la adsorción, pero nuevamente nos dió resultados de cantidad adsorbida igual a cero razón por la que se repitió nuevamente en dos ocasiones

3.1.6 ISOTERMA DE ADSORCION DE LA SOLUCION DE NITRATO DE NIQUEL SOBRE TITANIA.

La sal empleada fué $Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$, PM=290.822, Marca J.T. Baker R.A.

El tiempo de contacto entre la solución activa y el soporte para llegar al equilibrio fué de 25 días con agitación manual esporádica. La variación de la cantidad de níquel en la solución fué medida por varios métodos analíticos, el primero fué el método espectrofotométrico ya que la isoterma de adsorción de níquel sobre alúmina fué analizada por dicho método, pero fué muy difícil el análisis, obteniéndose cantidades de níquel adsorbidas por el sólido por 10^{-3} que son cantidades tan pequeñas que quedan englobadas en el porcentaje de error del aparato.

Por esta razón se optó por cambiar el método de análisis y la repetición del experimento por lo que esta vez se analizó por el método de absorción atómica que detecta cantidades en partes por millón, y sabiendo de antemano que el níquel presenta dificultad en lo que respecta a la adsorción, pero nuevamente nos dió resultados de cantidad adsorbida igual a cero razón por la que se repitió nuevamente en dos ocasiones

más por el método de absorción atómica y dando más tiempo de contacto para llegar al equilibrio pero los resultados fueron los mismos.

Por lo que en la tabla (3) se exponen las cantidades de níquel empleadas, la cantidad de soporte, pero sin resultados concretos.

Como conclusión de ésta isoterma consideramos que es preciso usar concentraciones más altas y una técnica analítica más sensible. Aunque a priori y tomando en cuenta ésta experiencia se podría decir que a éstas concentraciones y para éste soporte no podemos explicar ésta isoterma de adsorción con el modelo de Langmuir.

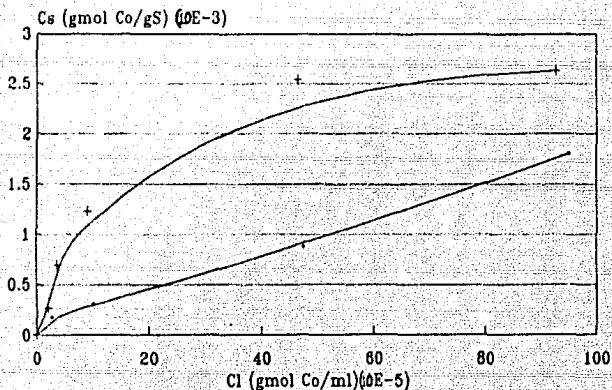
TABLA 3

ISOTERMA DE ADSORCION DE LA SOLUCION DE NITRATO DE NIQUEL SOBRE TITANIA.

No. de muestra	1	2	3	4	5	6
g de soporte (TiO ₂)	1	1	1	1	1	1
Cont. de Ni en Sol. In. (gms Ni/100ml) (x10 ⁻³)	0.5	1.0	2.0	3.1	4.0	5.0

B.- COMPARACION DE LAS ISOTERMAS DE ADSORCION OBTENIDAS PARA LAS SOLUCIONES DE NITRATO DE COBALTO, HEPTAMOLIBDATO DE AMONIO Y NITRATO DE NIQUEL SOBRE TITANIA, CON LAS ISOTERMAS DE ADSORCION DE LAS MISMAS SOLUCIONES PERO SOBRE -- GAMMA-ALUMINA REPORTADAS EN OTRO TRABAJO DE TESIS. (REALIZADAS AMBAS EN EL DEPARTAMENTO DE INGENIERIA QUIMICA, FAC. DE QUIMICA, UNAM).

COMPARACION ENTRE ISOTERMAS DE ADSORCION Co/TiO_2 Y $\text{Co}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$



— Co/TiO_2 - - - $\text{Co}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$

$C_{et} = 0.0009689 \text{ gmol Co/gS}$

$K_{eq} = 8232.98 \text{ ml/gmol Co}$

$C_{et} = 0.000617 \text{ gmol Co/gS}$

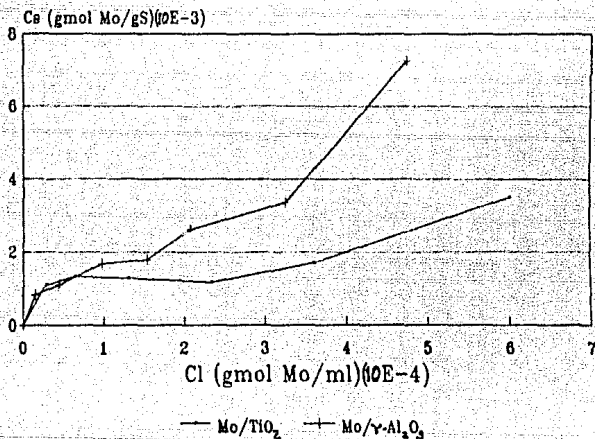
$K_{eq} = 2346.82 \text{ ml/gmol}$

Grafica (3)

Al comparar los resultados obtenidos en las isothermas de adsorción de cobalto sobre titanía y cobalto sobre gamma-alúmina se puede decir que para el soporte de titanía la interacción de las moléculas de cobalto con ella es mayor que la interacción que presenta el cobalto con la gamma-alúmina.

Pero en lo que respecta a la cantidad de sitios totales podemos ver que la gamma-alúmina tiene más sitios activos para el cobalto que los que tiene la titanía.

COMPARACION ENTRE ISOTERMAS DE ADSORCION Mo/TiO_2 Y $\text{Mo}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$



Cal=0.00149 gmolMo/gS

Keq=96845 ml/gmol Mo

Cal= 0.001881 gmol Mo/gS

Keq= 47166.18 ml/gmolMo

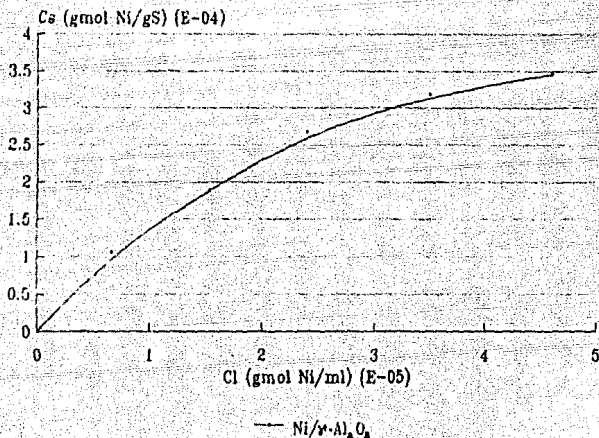
Grafica (4)

Como podemos observar al comparar la forma de la isoterma de adsorción para cada soporte, la forma que presenta ésta es muy semejante y también se aprecia que para los cuatro primeros puntos de la isoterma concide ambas isotermas en seguir la forma definida para la isoterma de Langmuir.

De acuerdo con los valores obtenidos para los parámetros, podemos decir que la constante de adsorción es más alta para el caso del soporte de titanía lo que significa que la interacción del molibdeno con la titanía es mayor que la interacción que existe entre el molibdeno y la gamma-alúmina.

Lo que respecta a la cantidad de sitios activos, se observa que son menos para el caso de la titanía que los cuantificados para la gamma-alúmina.

COMPARACION ENTRE ISOTERMAS DE ADSORCION Ni/TiO₂ Y Ni/ γ -Al₂O₃



Grafica (5)

$\text{Cat} = 0.000399 \text{ gmol Ni/gS}$

$\text{K}_{\text{a}q} = 121183 \text{ ml/gmol Ni}$

$\text{Cat} = \text{DESPRECIABLE}$

$\text{K}_{\text{a}q} = \text{DESPRECIABLE}$

No habiendo resultados para la isoterma de adsorción de la solución de nitrato de níquel usando como soporte a la titania no se puede concluir nada.

Pero si podemos comentar que al observar los resultados de cantidad de sitios activos para el níquel en la gamma-alúmina, vemos que éstos son muy pocos y si comparamos éste con la cantidad de sitios activos de Co y Mo en titania y en gamma-alúmina, vemos que es el valor más pequeño por lo que tal vez se podría decir que el níquel en gamma alúmina, dispone de pocos sitios y podría ser dada la experiencia que hemos tenido, en donde vemos que los sitios activos siempre fueron menores para el Co y el Mo en la titania que en la gamma-alúmina; que el níquel dispusiera de un número pequeño también de sitios activos en la titania y muy difíciles de detectar.

CONCLUSIONES

En lo que se refiere a la Isoterma de Adsorción de Co/TiO_2 y $\text{Co}/\gamma\text{Al}_2\text{O}_3$, vemos que la capacidad de adsorción en la gamma-alúmina es mayor que la medida en el soporte de titania, esto significa que la titania dispone de menos sitios en los cuales el cobalto se pueda depositar. Respecto a la fuerza de interacción se puede ver es mayor en la titania que en la gamma alúmina.

En lo que se refiere a la Isoterma de Adsorción de Mo/TiO_2 y $\text{Mo}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. Tenemos que gráficamente las dos isotermas presentan dos regiones diferentes. Para fines de cálculo de los parámetros de cantidad de sitios activos y constante de equilibrio se usaron solo los puntos experimentales de la primera región que es la que se ajusta a la isoterma de Langmuir ya que de acuerdo y coincidiendo con el criterio experimental de M. Aulmann(19) vemos que es en donde se encuentra la formación de la monocapa no así en la segunda región en donde encontramos una adsorción de multicapas.

Respecto a los resultados obtenidos para el molibdeno podemos decir que en lo que se refiere a la cantidad de sitios activos vemos que existe una ligera diferencia en ambos soportes en donde se puede apreciar que la cantidad de

sitios disponibles para la deposición de molibdeno es mayor en el soporte de gamma-alúmina. Pero que la interacción del molibdeno es mayor para el molibdeno en titanía que en gamma-alúmina.

En lo que se refiere a las Isotermas de Adsorción de Níquel en titanía no podemos decir mucho dado los resultados que se obtuvieron.

En general podemos decir que la titanía presenta una cantidad de sitios activos menores que los presentados en la gamma-alúmina para los tres diferentes metales (Co, Mo, y Ni) No así en el caso de la constante de equilibrio en donde se ve que es mayor en el caso del (Co, y Mo) para la titanía que para la gamma-alúmina.

De los resultados obtenidos en las Isotermas de Adsorción de Co, Mo, y Ni sobre titanía pudiera pensarse que la cantidad de sitios totales y la constante de adsorción, no son una razón única, para decir que debido a éstos los catalizadores soportados en titanía son más activos que los soportados en gamma-alúmina.

RECOMENDACIONES FUTURAS

Habrà que complementar èste trabajo realizando análisis de Reflectancia Difusa para poder darnos cuenta que sucede en los soportes impregnados con los metales activos a lo largo de la isoterma de adsorción. Y de èsta manera poder explicar por cuenta propia que sucede en la isoterma de adsorción de molibdeno en la que se presentan dos diferentes regiones, así como explicar que sucede con el Co y Ni soportados en la titania.

BIBLIOGRAFIA

- (1) Helman; José, "Farmacotecnia Teórica y Práctica", Compañía Editorial Continental, S.A., México, D.F. (1980); p. 476-483.
- (2) Kirk Othmer, "Enciclopedia de Tecnología Química", ABACA a Alimentos, Editorial UTEHA, España (1961); 1, p. 454-479.
- (3) Smith J.M. "Ingeniería de la Cinética Química" Editorial CECSA, México, D.F. (1986); p. 359-362.
- (4) Chianelli R.R.; Cat. Rev. Sc. Eng. (1984); 26,3,4 p. 361-393.
- (5) Kawaguchi Y.; et. al. Can. J. Chem. Eng. (1978); 56, p. 65-71.
- (6) Cuevas García R. "Catalizadores de Hidrotratamiento", Tesis de Licenciatura, Depto. de Ing. Química, Fac. de Química, UNAM. México, D.F. (1988) p. 23-24
- (7) Ahuja S.P. et. al. Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev., (1978); 9, p. 272.

- (8) Muralidhar G., et. al. J. Catal., (1984) 85, p. 44
- (9) Muralidhar, F.E. et. al., J. Catal., (1984) 85, p 53.
- (10) K.Y.S. Ng and E. Guilar, J. Catal., (1985) 92, p. 340.
- (11) K.Y.S. Ng and E. Guilar, J. Catal., (1985) 95, p. 33
- (12) Nishijima A., et. al., Polyhedron (1986) 5, p.243
- (13) J. Ramirez, et. al., Applied Catalysis, (1987) 52, p. 211-224.
- (14) Giles C.H., et. al. J. Colloid Interface Sci., (1974) 47, p 755.
- (15) Giles C.H., et. al. J. Colloid Interface Sci. (1974) 47, p. 766.
- (16) Giordano N. et. al., J. Catal., (1975) 36, p. 81.
- (17) Kabe, T. et. al., Int. Chem. Eng., (1972) 12 p. 366.
- (18) Mitchell et. al., Proc. Ind. Conf. on Chem. Uses of Molybdenum, Oxford 30 August- 3 September, 1976, Climax Molybdenum C. L>T>D>, London, (1976) p. 164.

- (19) M.A. Aulmann, et. al., Applied Catalysis (1983) 7, -
p. 139-149.
- (20) Cotton F.A. y G. Wilkinson "Química Inorgánica
Avanzada" 1a. edición, Editorial Limusa, México, D.F.
(1974) p.963-964
- (21) Matsuda S and Kato A. Applied Catalysis, (1983) 8;
p. 149-165.
- (22) Duffy J.A. "Química Inorgánica General" .Edit.
Continental S.A. de C.V., México, (1984) p. 343.
- (23) apaud; loc sit.
- (24) Cotton F.A. y G. Wilkinson; op. cit; p. 976.
- (25) Aguilera Alvarado A.F. "Un Modelo de Impregnación de
Catalizadores" Tesis de Maestría, Depto de Ing. Qui-
mica, Fac. Química, UNAM, México, D.F. (1987) .
- (26) Berl. G.W., Physical Methods in Chemical Analysis,
2a. edición, Edit. Academic Press, New York and
London (1968), p. 219-229.
- (27) Método de Absorción Atómica, Perkin Elmer 2380, MA-
nual de Enero de 1982.

- (28) Ponce de León R.M. y Pérez González A.P., "Impregnación de Catalizadores Soportados Co-Mo/Gamma Alúmina y Envenenamiento de Gamma-Alúmina con KOH, Depto. de Ingeniería Química, Fac. de Química, UNAM, México, D. F. (1987).

APPENDICE

TECNICAS ANALITICAS EMPLEADAS

Espectroscopia de Absorción Atómica.

La espectroscopia de absorción atómica es un método de detección y determinación de aproximadamente 70 elementos.

En un análisis de absorción atómica, el elemento que se determina se debe vaporizar y reducir a su estado atómico. Un rayo luminoso de una longitud de onda característica producida por una lámpara específica para cada elemento se dirige a través del eje longitudinal de una flama, hacia un espectrofotómetro. Al mismo tiempo la solución de la muestra, previamente dispersada en forma de niebla, pasa a la flama, donde se evapora y el vapor de ésta se disocia en los átomos del elemento en estudio, los cuales absorben parte de la luz emitida por la lámpara. Dicha absorción se mide y se relaciona con la concentración.

Para cada elemento que se desea determinar existe una curva estándar de absorción contra concentración por lo cual se preparan soluciones estándar de concentraciones conocidas en un rango en el cual la curva tiene un comportamiento lineal.

Se calibra el aparato fijando las condiciones de operación como son:

- Longitud de onda (nm).
- Banda espectral (nm).
- Rango óptimo de trabajo (ug/ml).
- Sensibilidad típica (ug/ml).
- Aire.
- Acetileno.
- Oxido Nitroso.

Una vez calibrado el aparato y fijadas las condiciones óptimas de operación para cada elemento, se hacen lecturas de absorción, primero de las soluciones estándar y luego de las muestras a las que se desea conocer su concentración, las lecturas se efectúan de menor a mayor concentración.

Con las lecturas de absorción de las soluciones estándar, se construye la curva patrón del elemento en cuestión e interpolando las lecturas de absorción obtenidas para el problema es posible conocer la concentración de las soluciones problema (27).

Esta técnica se empleó para cuantificar níquel y molibdeno.

Espectrofotometría.

De acuerdo con la referencia (26) y después de comprobar en nuestro espectrofotómetro su repetitibilidad se aprovechó la propiedad del níquel y el cobalto, de ser por sí mismos coloridos y poder ser detectados en el espectrofotómetro únicamente diluidos en agua desionizada como se usó en el experimento.

Se realizó un barrido fig. (6), a lo largo de las longitudes de onda que van de visible a ultravioleta, usando una solución del elemento en cuestión y detectando la longitud de onda de máxima absorbancia y la concentración adecuada a usar.

Se preparó una curva estándar para cada elemento y de esta manera fué posible interpolar las absorbancias de los problemas para conocer sus concentraciones.

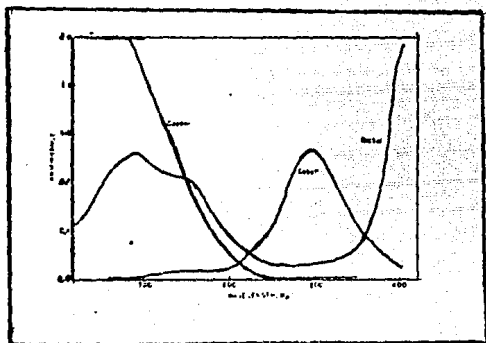
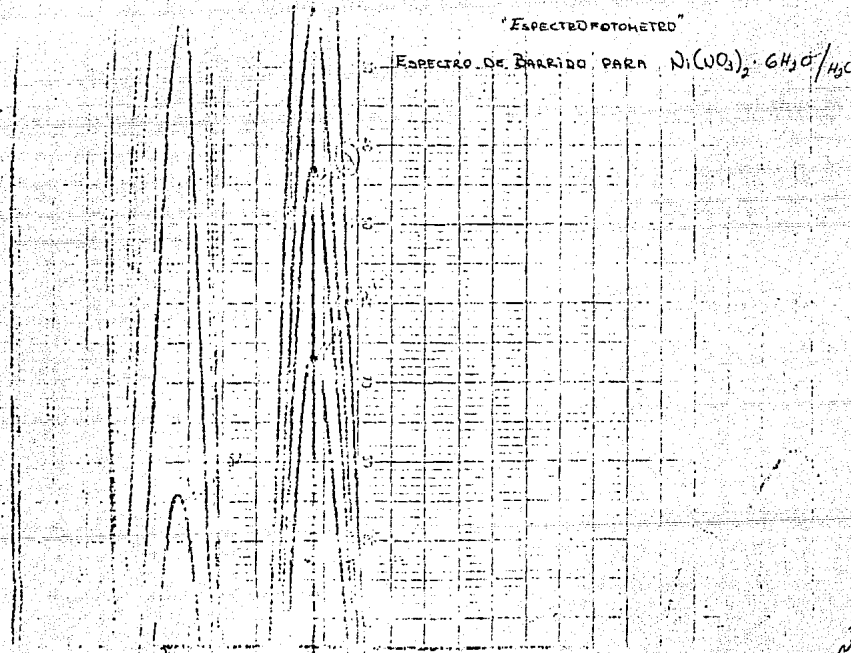


FIG. 7 Espectro de absorción de las soluciones de nitrato de cobalto, níquel y cobre: Las concentraciones son: Co= 12.7, Ni= 25.4 y Cu= 13.3 g/l de agua.

"ESPECTROFOTOMETRO"

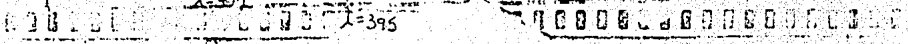
ESPECTRO DE BARRIDO PARA $Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O / H_2O_{dest.}$



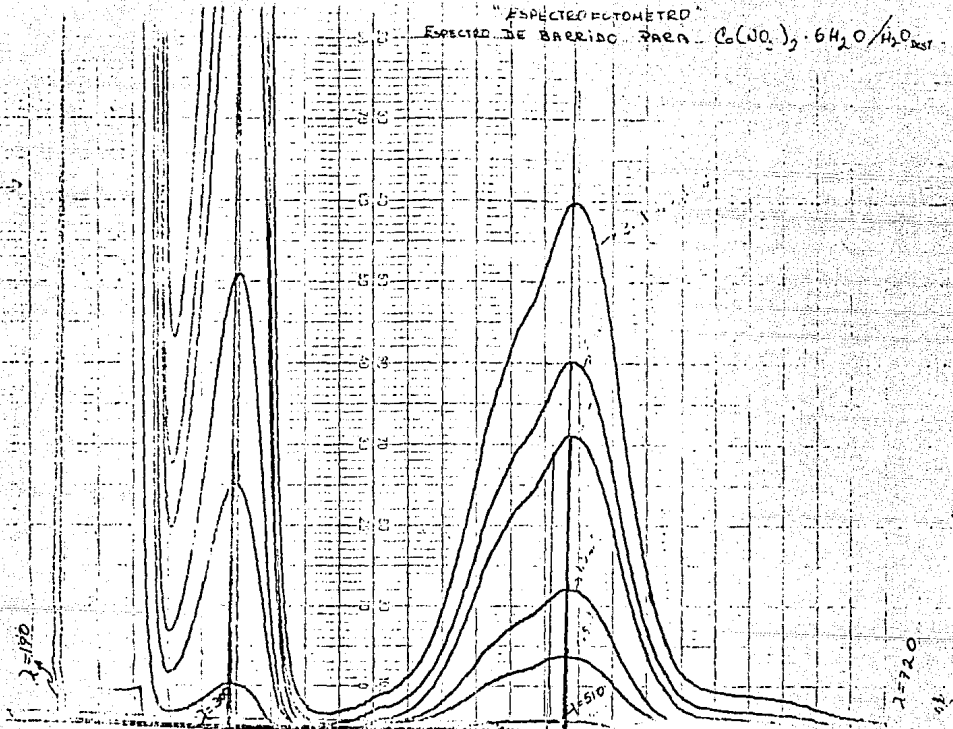
λ=302

λ=395

λ=720



"ESPECTROFOTOMETRO"
ESPECTRO DE BARRIDO PARA $\text{Co}(\text{NO}_2)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O} / \text{H}_2\text{O}$ DIST.



λ=190

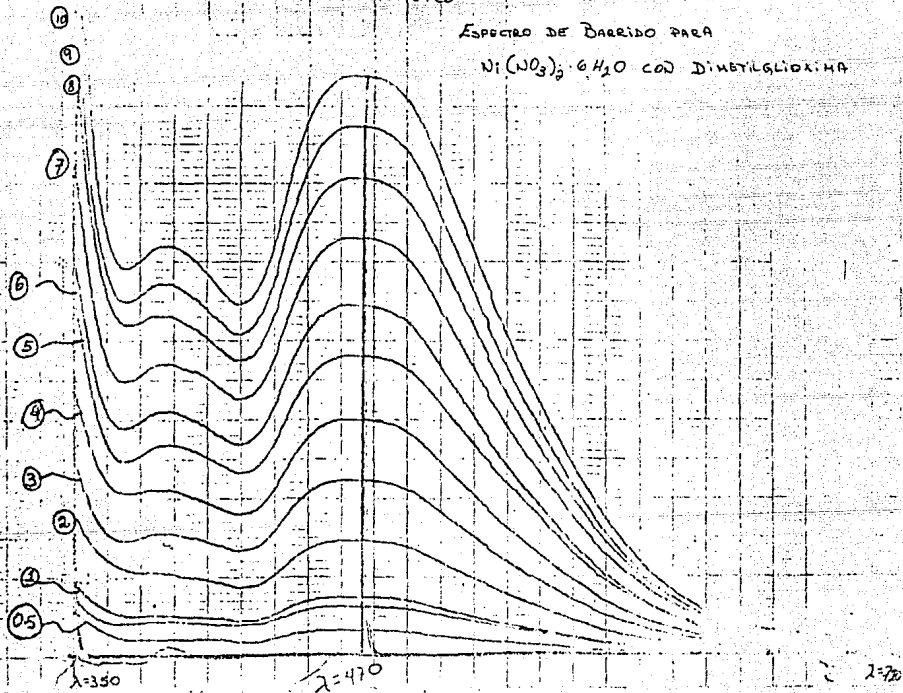
λ=510

λ=720

"ESPECTROFOTOMETRÍA"

ESPECTRO DE DARRIDO PARA

$\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ CON DIMETILGLIXAMA



Las ecuaciones empleadas para el cálculo de $(C_a, C_{st}$ y $K_{eq})$ son:

La ecuación para calcular la cantidad de soluto adsorbido/unidad de peso del adsorbente es

$$C_s = \frac{C_i - C_f}{P_s}$$

En donde:

C_i = Cantidad de soluto empleado en la solución inicial
(gmol/ml totales)

C_f = Cantidad de soluto remanente en la solución una vez
que se alcanzó el equilibrio.

P_s = Peso del soporte (g)

La ecuación para las isotermas de adsorción para el sistema sólido líquido usualmente se escribe así:

$$C_s = \frac{C_{st} K C_l}{1 + K C_l}$$

En donde:

C_s = Es la cantidad de soluto adsorbida /unidad de peso de del adsorbente . (gmol de soluto/g adsorbente).

C_{st} = Es la cantidad de sitios activos disponibles, ó la capacidad limitada de adsorción . (g mol de soluto/g de soporte).

C_l = Es la cantidad de soluto en la fase líquida residual en el equilibrio. (gmol soluto/ml)

K = Es el coeficiente de adsorción (ml/gmol)

La ecuación anterior puede ser escrita en una variedad de formas linealizadas apropiadas para el manejo de datos experimentales :

La forma linealizada empleada fue:

$$\frac{1}{C_s} = \frac{1}{C_{st} K e_q} \frac{1}{C_l} + \frac{1}{C_{st}}$$

LISTA DE FIGURAS

- (1) Tipos de isotermas de adsorción
- (2) Sistema de Clasificación de Isotermas
- (3) Tipo de isoterma de adsorción de Mo a 20° C
- (3a) Tipo de isoterma de adsorción de Mo a 20° C
- (3b) Tipo de isoterma de adsorción de Mo a 50° C
- (4) Efecto del pH, la temperatura y la concentración sobre el tipo de ión del Mo en solución.
- (5) Especies de Mo en solución acuosa como función del pH: = relación número de H/número de MoO₃ ? especies cuya existencia se duda.
- (6) Representación esquemática de los octaédros MoO₄.
- (7) Análisis de color de soluciones por método de absorción.

DIAGRAMAS

- (1) Aplicación de isotermas de adsorción en la preparación de catalizadores
- (2) Reacciones de hidrodesulfuración del tiofeno según Y. Kawaguchi.

TABLAS

- (1) Isoterma de adsorción de la solución de nitrato de cobalto sobre titania.
- (2) Isoterma de adsorción de la solución de heptamolibdato de amonio sobre titania.
- (3) Isoterma de adsorción de la solución de nitrato de níquel sobre titania.

GRAFICAS

- (1) Isoterma de adsorción cobalto/titania
- (2) Isoterma de adsorción molibdeno/titania
- (3) Comparación entre isotermas de adsorción de cobalto sobre titania y cobalto sobre alúmina.
- (4) Comparación entre isotermas de adsorción de molibdeno sobre titania y molibdeno sobre alúmina
- (5) Comparación entre isotermas de adsorción de níquel sobre titania y níquel sobre alúmina.