



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO

FACULTAD DE QUIMICA

ESTUDIO Y OBTENCION DE CATALIZADORES  
A BASE DE CARBON ACTIVADO

32

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL TITULO DE:

INGENIERO QUIMICO

P R E S E N T A:

ARMANDO BARRERA GUERRERO

MEXICO, D. F.,

1974



Universidad Nacional  
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

**Biblioteca Central**



**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 esta 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.

LAB. Tesis  
AÑO: 1974  
FECHA: Mi-6-28



QUÍMICA

A mis padres,

Dr. Ricardo Barrera Madero

Concepción G. de Barrera,

a quienes todo debo,

con mi cariño y admiración.

A mis hermanos,  
con mi mayor afecto.

A mis maestros y amigos,  
con mi gratitud y estimación.

Agradezco al Dr. Héctor Menchaca Solís su asesoría personal y sus consejos para el presente estudio.

Asimismo, hago patente mi gratitud al Ing. Salvador González Vidales y a todas aquellas personas de quienes recibí ayuda en varios puntos del análisis y la caracterización.

A las autoridades del Instituto Mexicano del Petróleo, Ing. Bruno Mascanzoni, Dr. Leopoldo García-Colín Scherer y Dr. Guillermo Etienne Berumen, el haber brindado todas las facilidades para llevar a cabo este trabajo.

PRESIDENTE	DR. JAVIER PADILLA OLIVARES
VOCAL	DR. HECTOR MENCHACA SOLIS
SECRETARIO	ING. ARTURO LOPEZ TORRES
1er. SUPLENTE	QUIM. ALICIA BENITEZ DE ALTAMIRANO
2do. SUPLENTE	ING. FELIPE A. KELLER TORRES

Sitio donde se desarrolló el tema:

	INSTITUTO MEXICANO DEL PETROLEO
Sustentante:	ARMANDO BARRERA GUERRERO
Asesor:	DR. HECTOR MENCHACA SOLIS
Supervisor técnico:	DR. JAVIER PADILLA OLIVARES
	ING. SALVADOR GONZALEZ VIDALES

ESTUDIO Y OBTENCION DE CATALIZADORES  
A BASE DE CARBON ACTIVADO

I N D I C E

INTRODUCCION

I.- PRINCIPIOS GENERALES

I-1 CARBON ACTIVADO

I-2 OXIDOS METALICOS

I-3 AGLOMERACION

I-4 SILICATO

I-5 ADSORCION

II.- EXPERIMENTACION

II-1 OBTENCION

II-2 DESCRIPCION DE LAS PRUEBAS REALIZADAS

III.- RESULTADOS EXPERIMENTALES

III-1 DATOS DE ELIMINACION DE  $H_2S$  Y DE MERCAPTANOS

III-2 DESULFURACION DE GAS NATURAL

CONCLUSIONES

BIBLIOGRAFIA

## INTRODUCCION

Uno de los factores de vital importancia para el desarrollo de la industria química, depende estrictamente del uso de catalizadores y su acción en cada reacción determinada.

En nuestro país, la utilización de procesos catalíticos se ha incrementado con el desarrollo de la industria petrolera primero y después con el de la petroquímica.

En esta tesis hacemos un estudio en particular, de un material catalítico adecuado para la eliminación de  $H_2S$  y Mercaptanos, presentes en el Gas Natural, el cual es materia prima en la síntesis del Amoniaco.

Este está constituido primordialmente por Carbón Activo, el cual posee propiedades físicas y químicas adecuadas para la manufactura del catalizador.

Para que el catalizador a base de Carbón Activado pueda ser utilizado en la reacción debe presentar propiedades, adsorbentes, de resistencia mecánica a la compresión, de resistencia al agua, de resistencia térmica, características todas ellas que definieron un método de preparación.

## CAPITULO 1.- PRINCIPIOS GENERALES

## 1-1 CARBON ACTIVADO

Origen: Muchas sustancias son mencionadas en la literatura como materias primas del carbón activado, una lista de las más comunes es dada a continuación. Si bien más materias carbonosas pueden ser activadas en mayor o menor grado, hay muchas variaciones en la forma en que se realiza. Huesos o sangre pueden ser activados por métodos muy simples, mientras que el coke formado por hidrocarburos, resiste más los métodos conocidos, Milner, Spivey y Cobb (13) consideran el oxígeno indispensable en la materia prima para la formación de una estructura porosa.

TABLA 1-1-1 MATERIA PRIMA COMUNMENTE USADA PARA PRODUCCION DE CARBON ACTIVADO.

Bagazo	Pescado
Lodos de azúcar de remolacha	Ollín de chimenea
Sangre	Huesos de fruta
Huesos	Grafito
Carbohidratos	Negro de humo
Cereales	Desperdicio de curtiduría
Carbón	Lignito
Cáscara de coco	Mieles incristalizables
Granos de café	Cáscara de nuez
Elotes y vainas de maíz	Aceite de ballena

Lodos ácidos de petróleo	Cáscara de arroz
Coke de petróleo	Desperdicio de hule
Residuo de ferricianuro de potasio	Aserrín
Desperdicio de papeles	Madera

Existe una gran diferencia en las propiedades según la materia prima de que se haya partido. La cáscara de coco produce un fuerte y denso carbón propio para la adsorción de gas y con celulosa se forma un suave y abultado producto aplicable en casos de purificación de agua-potable. La facilidad de activación junto con las propiedades físicas naturales, son puntos a considerar en la selección de materia prima, pero otros factores deben ser igualmente tomados en cuenta. Así las dificultades en la activación pueden ser compensadas si la materia prima es adquirida a bajo costo, no obstante poseer propiedades físicas no deseables que se pudieran corregir con el proceso conveniente.

Procesos: Existe suficiente información publicada, acerca de la manufactura de Carbón Activado. Muchos procesos que dan producto satisfactorio en el laboratorio no son fácilmente adaptables a la industria por dificultades de ingeniería, alto costo, etc. Algunos procesos de activación no desarrollan el poder de adsorción que son requeridos en la aplicación industrial. Se dará una descripción general de algunos de los métodos más comunes.

Carbonización: El primer paso en la preparación de Carbón Activado consiste en la carbonización de la materia prima, proceso que usualmente se rea-

liza en ausencia de aire. Chaney da como rango de temperatura para hacerse la carbonización alrededor de  $600^{\circ}\text{C}$  para la conversión de carbón a la forma activada, ésto ha sido confirmado por trabajos posteriores. Sin embargo, no es una regla inviolable, mucho depende de la materia prima y de los métodos empleados en la activación (2). McBain, usa aire para la activación, produciendo un carbón de mucha actividad de la azúcar carbonizada a  $900^{\circ}\text{C}$ .

Los resultados de la carbonización son variables. Algunos visibles y otros pueden detectarse por métodos químicos y algunos más son revelados por el modelo de difracción de rayos X. Los cambios visibles que ocurren en la estructura sólida son debido a la naturaleza y composición de la materia prima. Algunas sustancias -cáscara de coco, madera celulosa- permanecen rígidas, las partículas encogen pero mantienen una semejanza con su estructura original. Otras sustancias del tipo de melazas, de una masa plástica que se dilata debido a la evolución de la destilación de gases y resulta un carbón el semeja una espuma sólida. En todo caso, la salida de los gases produce una estructura muy porosa. Como previamente se indicó, el proceso de activación es seleccionado según el tipo de materia prima y en base a la naturaleza de esos cambios visibles que se requieran.

Poder de adsorción después de la carbonización: El carbón resultante de la pirólisis de la materia carbonosa en ausencia de aire usualmente tiene poder de adsorción (la ignición en ausencia de aire generalmente realza ciertas propiedades de adsorción en el carbón que previamente ha sido activado por

otros métodos), particularmente, si el periodo de ignición es suficientemente prolongado para eliminar la mayoría de las sustancias volátiles. El poder de adsorción generalmente es muy grande en los carbones de materia prima que contienen otros elementos además del carbón, hidrógeno y oxígeno. Los huesos es un ejemplo típico. La preparación de carbón de huesos es relativamente simple. Los huesos son quebrados luego carbonizados y se quema en presencia de muy poco aire. La cáscara de nuez contiene sílica que puede ser carbonizada y quemada después de lo cual la sílica se eliminó por medio de alcalí, perdiéndose un poco de carbón relativamente. Substancias como la madera, las cuales relativamente son libres de minerales en su constitución, pueden producir un Carbón Activado por carbonización si las sales adecuadas son incorporadas con la madera antes de la carbonización.

Carbonización con Cloruros Metálicos: Deshidratación de sales -Cloruro de Calcio, Cloruro de Zinc, Cloruro de Magnesio- han sido utilizadas con considerable éxito; cloruros de calcio y magnesio fueron los primeros en usarse con buen éxito; en este proceso la madera o celulosa son mezcladas con una solución, la cual es de una a seis partes de sal junto con suficiente agua para mojar completamente, después de lo cual se seca y carboniza a temperatura entre 400 y 900°C.

De mayor valor es el cloruro de zinc, proceso que ha tenido un gran uso en Europa. De 0.5 a 4 partes de cloruro de zinc en forma de solución concentrada, son mezclados con una parte de materia carbonosa pulverizada. En

algunos casos, el ácido clorhídrico o fosfórico (4) es también agregado. Después se seca y la mezcla es calentada en un horno giratorio forrado de ladrillo, a 600 - 700°C. El calentamiento es continuo hasta que los vapores de cloruro de zinc se desprenden en cantidades copiosas. El carbón ya activado, es enfriado y lavado con agua y ácido -se pueden tomar medidas para la recuperación de la sal de zinc. (1,4,15,16).

Activación con gases oxidantes: Un método muy utilizado en Europa y América, para aumentar la activación de materia carbonizada, depende en controlar la oxidación de un carbón por gases oxidantes a elevadas temperaturas (1).

Un proceso muy utilizado, es el de vapor de agua o  $\text{CO}_2$  que se hace pasar a través del carbón a temperaturas entre 800 y 1,000°C. Abajo de 800°C., la acción oxidante del vapor o del  $\text{CO}_2$  es muy lenta y arriba de 1,000°C., el poder de adsorción se deteriora. Sin embargo en algunas patentes se especifican temperaturas de 1,100°C o más. La velocidad de activación es una función de la temperatura y del flujo de gases oxidante, y el resto del proceso depende, en gran parte, de la habilidad con la cual el operador sea capaz de controlar el ambiente oxidante. El tiempo requerido para la activación varía de 30 min. a 1 hr., dependiendo de las condiciones de oxidación y de las cualidades deseadas del carbón activado.

Los gases de combustión se pueden utilizar como una fuente de  $\text{CO}_2$  y vapor, siempre y cuando, estén libres de vapores de hidrocarburos.

Por alguna razón, es necesario que esté libre de vapores de azufre; algunos procesos usan aire como agente oxidante, preferentemente a temperaturas menores de 600°C., McBain (13) reporta buenos resultados entre 920 y 960°C, también se sugieren vapores de cloro, bióxido de azufre, vapores de azufre, vapores fosfóricos y otros gases pero el costo de su uso no es compensado con los beneficios que aportan.

Algunos poderes específicos de adsorción se desarrollan durante las primeras etapas de activación, pero el subsecuente mejoramiento de las últimas etapas no es proporcional al aumento de las pérdidas de carbón. Por lo tanto, éste es un punto definido después del cual el costo de manufactura se incrementa más que su valor, la variación de ese punto es de acuerdo con el propósito con el cual el carbón será usado. De algunas aplicaciones un 20 a 40% menos de carbón provee el poder de adsorción satisfactoriamente. Sin embargo, cierto poder necesario para algunas aplicaciones, se desarrolla solo durante las últimas etapas de activación. Porque muchas aplicaciones requieren de un carbón, el cual haya sido activado durante un período largo aunque el precio resulte elevado. En el caso de carbones granulados para adsorción de gases, la densidad y la dureza es también considerada. Esto será discutido posteriormente.

La activación con vapor puede ser realizada muy satisfactoriamente en el laboratorio, pero muchas dificultades en la aplicación industrial del proceso. Numerosas patentes abarcan métodos que resuelven las dificultades de la pro-

ducción a gran escala, y de esos métodos se describen algunos de los más típicos.

Los primeros procesos utilizaban tubos verticales conteniendo el carbón con calentamiento externo, la entrada del gas de activación en la base y pasando hacia arriba.

Estos procesos se abandonaron cuando se observó que sólo el carbón cercano a la entrada de los gases se había activado. Posteriormente, el proceso fue mejorado al hacerlo continuo, el movimiento del carbón en la cama móvil descendente a contra corriente con el gas.

Proceso Dolomita: Este proceso es utilizado porque da una distribución uniforme del gas oxidante a través de toda la masa, consiste en la incorporación de sustancias que ponen en libertad esos gases oxidantes a la temperatura de activación. En el modelo típico se mezcla una parte de Dolomita pulverizada y una o más partes de Lignita pulverizada con suficiente lechada de almidón para formar una pasta. Después esa mezcla es carbonizada y a una temperatura de entre 600 y 900°C, la Dolomita produce bióxido de carbono que atraviesa uniformemente a toda la masa.

Una modificación de este proceso es una mezcla húmeda de aserrín o turba y carbonato de magnesio, mezcla que es sujeta a la acción del bióxido de carbono bajo presión; un bicarbonato soluble es producido y penetra la masa uniformemente. Después de la activación, el óxido de magnesio remanete en el

carbón, puede extraerse con agua y bióxido de carbono bajo presión.

Proceso Sulfato: Sus principios son iguales al proceso Dolomita. Se incorpora a la mezcla antes o después de la carbonización una porción de sulfato de sodio o potasio, a la temperatura de activación una porción de carbón es oxidado por el sulfato el cual se reduce a sulfito. La formación de sulfito tiene una acción abrasiva en el carbón y continúa la activación.

Proceso de Acido Fosfórico: El ácido fosfórico puede ser usado para surtir del medio oxidante (4). Este proceso, fue inventado en América por Hudson (30) y en Europa por Urbain, será expuesto con varias modificaciones.

Una de esas modificaciones consiste en que la materia carbonosa -aserrín, turba, etc.- se satura con una solución de ácido fosfórico de 25 a 20° Baumé, seco y entonces, se calienta entre 400 y 600°C durante varias horas en hornos rotatorios. El método es análogo al del cloruro de zinc. Frecuentemente el producto carbonizado es quemado a 800 - 1000°C en un periodo de tiempo de 2 a 8 horas. Durante la última etapa, el carbón reacciona con el ácido fosfórico, el cual se reduce a fosforoso.

Esos productos evaporados son posteriormente oxidados a ácido fosfórico, y éste vuelve a utilizarse con otra carga de materia prima.

En otra modificación del proceso, se utiliza una parte de  $H_2SO_4$  en reemplazo de una parte de ácido fosfórico. Varias patentes describen el uso de

fosfato de sodio, de potasio y de calcio, en lugar del ácido fosfórico.

A diferencia del cloruro de zinc, el cual es efectivo cuando se agrega antes de la carbonización, el ácido fosfórico lo es cuando se agrega después de la carbonización. Con este propósito se agrega de 2 a 25% de ácido fosfórico al carbón que será posteriormente activado con vapor.

Proceso Cáustico, Tiocianato y Sulfato: Cuando el carbón es impregnado con sosa o potasa y calentado alrededor de 500°C, ocurre una reacción que da como resultado un aumento en el poder de adsorción.

El proceso tiene un efecto destructivo en el equipo y la sosa rara vez es utilizada en un proceso comercial. Una reacción similar pero no tan energética produce el sulfato (35) o Tiocianato de sodio o potasio. El sulfato de potasio se mezcla con 100 partes de carbón por 15 de sulfato y 30 partes de potasa en una pasta la cual se seca y se calienta a 900°C sin aire. El otro proceso consiste en impregnar aserrín con una solución al 35% de tiocianato de potasio, se seca y calienta a una temperatura entre 300 y 350°C en ausencia de aire durante 1/2 hora después de lo cual la temperatura se eleva a 800°C. El costo del tiocianato puede reducirse por una substitución parcial con compuestos inorgánicos más baratos y semejantes, como carbonatos o sulfatos de sodio o potasio. Se realizan economías adicionales al agregar el tiocianato después de la carbonización, en tal caso, el carbón impregnado es calentado alrededor de 800°C.

Carbonato de Potasio y de Sodio: Estos agentes han sido usados después de las primeras producciones de carbón de sangre. El método consiste en mezclar 8 partes de sangre seca con una parte de carbonato de potasio y se calienta a una temperatura superior a  $800^{\circ}\text{C}$  en ausencia de aire; 10 partes de sangre seca producen una parte de carbón. El proceso ha sido aplicado a otras materias primas.

Cloración: Varios trabajos de activación reportan que se trata materia prima carbonosa con cloro antes de activar (7).

Otros compuestos químicos: La Tabla I-1-2 da una lista de otros compuestos químicos muy utilizados.

TABLA I-1-2

Otros compuestos químicos usados en la activación  
del carbón.

Sales de Amonio	Acido Clorhídrico
Boratos	Bióxido de Manganeso
Acido Bórico	Sales de Niquel
Oxido e Hidróxido de Calcio	Acido Nítrico
Compuestos Férrico y Ferroso	Azufre
	Otros Métodos

Solventes: Algunos trabajos describen la preparación de carbón activado

por su extracción de materiales solventes en sustancias como la piridina y activándolo posteriormente. La extracción con oxícloruro de selenio ha sido ya patentada.

Otros métodos: El monóxido de carbono cuando se pasa sobre un catalizador caliente, tal como hierro oxidado, se disocia para formar bióxido de carbono y un carbón activado. Mercurio y otros metales reaccionan con haluros orgánicos produciendo haluros metálicos y carbón. Stratton y Winkler (13) descubre un método en el cual los hidrocarburos son quemados en cloro. El carbón producido es activado por calentamiento a 1,000°C por una hora. Simons y McArthur (8) observaron que el carbón activado es formado por la acción del oxígeno en los compuestos aromáticos, alicíclicos y alifáticos disueltos en ácido fluorhídrico.

Pulverización de carbón activado: Después de activado, se intenta por tratamiento de soluciones pulverizar el carbón a un tamaño conveniente. Hay mayor cantidad de procesos que dejan el carbón con una reacción alcalina y unos cuantos producen un carbón ácido. El  $P_H$  puede ser ajustado por adición posterior de ácidos o bases para la necesidad de sus diferentes usos en la industria. Cuando el uso que se les intente dar, requieren de un bajo contenido de cenizas solubles, el carbón es lavado con  $H_2O$ , o con ácido y después con  $H_2O$ .

Adsorción de gas por carbón: Para el intento de adsorción de gas en carbón, primero es tamizado al tamaño adecuado. No todo el carbón activado

es apto para adsorción de gas.

Los carbones de adsorción de gas deben ser tan densos como tener una gran capacidad de adsorción, de tal manera que no requieren grandes volúmenes. El desarrollo de un alto poder de adsorción es acompañado por una baja resistencia mecánica y baja densidad; por lo tanto para algunas necesidades es necesario seleccionar el grado al cual se obtiene la activación. La etapa de activación no puede ser también pequeña porque el carbón puede faltarle poder de adsorción; a la inversa, tampoco puede ser largo porque entonces también será suave y abultado.

La cáscara de coco es muy satisfactoria como materia prima de carbón para adsorción de gas. En la carbonización, se obtiene una estructura porosa, dura y dúctil que puede resistir el vapor de activación sin volverse suave. En un proceso típico, a base de este material, el carbón es pulverizado y mezclado con suficiente aglutinante para formar una masa plástica la cual es quebrada o extruida a varias presiones de un rango de 100 a 2,000 lb./pulg<sup>2</sup>. Los pellets o churros son carbonizados lentamente evitando el desarrollo del gas, después del cual el carbón es activado con vapor.

Morgan y Fink (2) sugieren que el material base deben ser sustancias las cuales se carbonizan, no se disuelven o expanden, de hecho alguna contracción es deseable. Varias maderas y ciertas antracitas y carbón bituminoso han sido satisfactorias como materiales base. Aglutinantes convenientes que pueden ser incluidos son azúcar, brea y lignita.

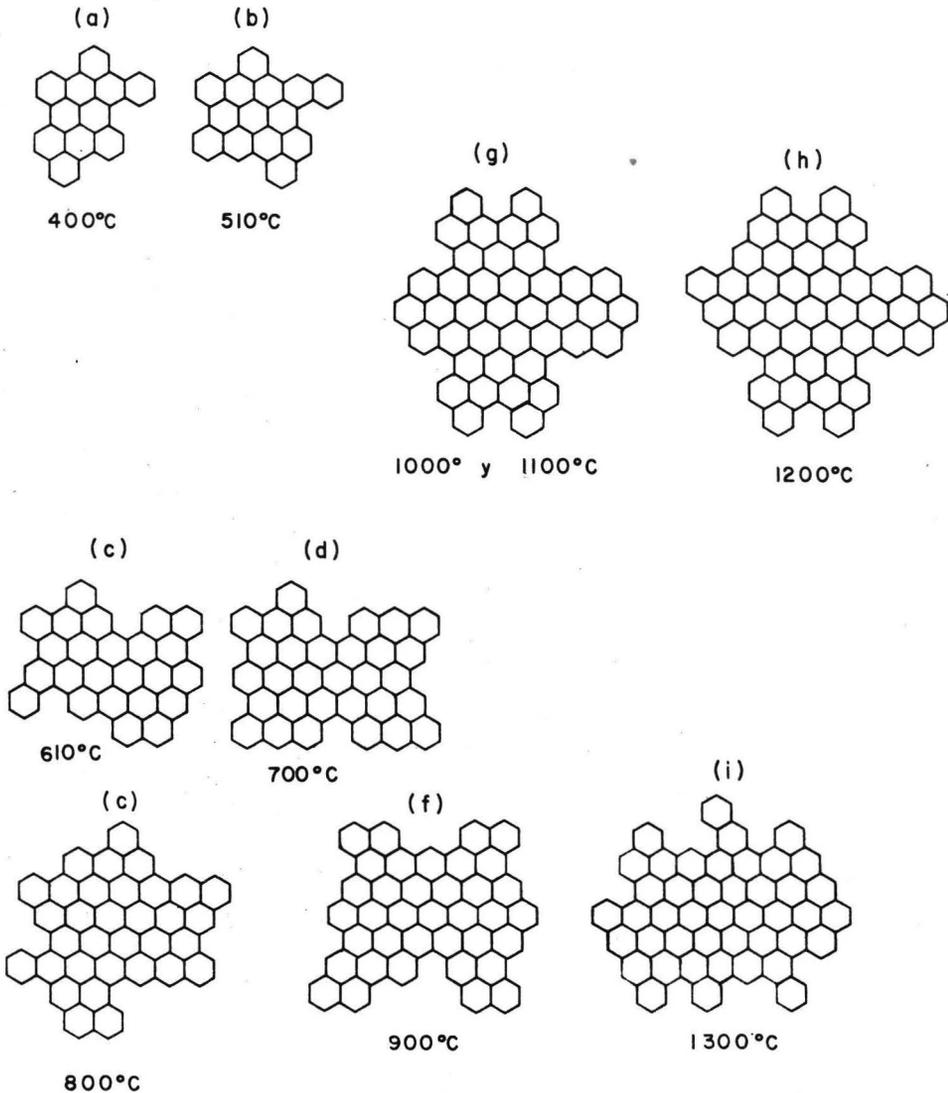
En algunos métodos químicos de activación, la base de la materia prima plastificada por agente químico, entonces los aglutinantes auxiliares no son necesarios. El proceso con cloruro de zinc es un ejemplo. Es un método típico, 25 partes de turba finamente pulverizados son mezclados con 30 partes de cloruro de zinc en una solución concentrada. Entonces la masa queda plastificada y es pasada a través de un extrusor de multiorificios. El "espagueti" se seca y se carboniza a una temperatura abajo de  $700^{\circ}\text{C}$ ; una vez terminado el carbón es lavado con ácido para eliminar los compuestos de zinc y dejarlos secos. El producto es conveniente disolverlo para la recuperación, pero cuando se intenta eliminar gas, es necesario dar una actividad suplementaria con vapor. Un proceso similar ha sido desarrollado usando ácido fosfórico y todavía otro proceso más empleando sulfato de potasio.

Coke, carbón y carbón activado, son nombrados frecuentemente como carbón amorfo. Han sido hechos estudios con rayos X, que muestran que muchas de las sustancias llamadas amorfas tienen características cristalinas, aunque no pueden demostrar ciertas características como ángulos y caras, que son asociadas generalmente con el estado cristalino. Una característica de verse amorfo, puede deberse a la dimensión submicroscópica de los cristales, por lo que se les denomina "cristalitos".

Estudios hechos por Riley (10), Warren, Berl, Hofman, y otros trabajos discurren acerca de la estructura de esos "cristalitos".

Aunque la interpretación del modelo de difracción de rayos X no está libre de ambigüedades se considera el carbón amorfo en general, en una serie de placas planas en las cuales los átomos de carbón tienen un arreglo cristalográfico hexagonal (Fig. 1-1-1) excepto los átomos con esas orillas, que tienen enlaces con otros 3 átomos de carbón. Los "cristalitos" están formados por 2 o más de esas placas amontonadas una encima de otra. Aunque tienen una estructura parecida a un gran cristal de grafito, existen tantas diferencias como tamaños. En el grafito, las placas están más cercanas entre sí, además, las maneras en que las placas son colocadas una sobre otra siguiendo un patrón cristalino ya definido, característica que no está presente en los cristales de carbón. Mayores aportaciones de las diferencias que son mostradas por los rayos X existen en el carbón y son dadas por los métodos químicos.

Acción de las sales minerales: El desarrollo de las propiedades específicas en el carbón se ve afectado por la presencia de sales minerales y otros elementos. Se entiende la influencia de los constituyentes no carbón, como promotores, que es uno de los efectos más notorios entre los producidos durante la carbonización, o pirolisis y los generados durante la ignición u oxidación subsecuente. Una consideración de los ingredientes minerales durante la carbonización es que provee un esqueleto en el cual el carbón es depositado, el carbón recientemente formado sale ligado por fuerzas de adsorción a los elementos minerales.



ARREGLO DE LOS ATOMOS DE CARBON EN UNA SOLA-CAPA PLANA DE CRISTALES FORMADOS A DIFERENTES TEMPERATURAS. H.L. RILEY-CHEMISTRY AND INDUSTRY 58 No. 17, 391, (1939).

FIG. I-I-I

La presencia de ciertas sustancias inorgánicas aumenta el rendimiento de carbón. Esto sugiere que puede alterar el curso de la reacción de pirólisis, de tal manera que se formen menos productos indeseables, como el alquitrán, ésto parece ser el caso, cuando se hidratan sales usadas como el cloruro de zinc, que provocan la separación de  $H_2$  y  $O_2$  como  $H_2O$  en lugar de hidrocarburos o como compuestos orgánicos oxigenados.

Si bien el mecanismo que ha sido mencionado, indica que los ingredientes no carbón aumentan el poder adsorbente en general, no pueden explicarse los efectos específicos. Por ejemplo: porque un carbón preparado con cloruro de calcio es más adsorbente para el caramelo, mientras que con cloruro de zinc es más efectivo para el iodo. Una conveniente interpretación es que cada compuesto químico ejerce una influencia específica en la estructura superficial de la molécula que se forma (algunos ingredientes inorgánicos alteran el tamaño del poro que es formado durante la activación).

Otra posibilidad es que los átomos que no son carbón, ayuden o adsorban en ciertas áreas de la superficie, y así influencien desde su posición donde los átomos de carbón son preferentemente activados por el proceso de oxidación. Esta activación envuelve oxidación en los puntos de ligadura entre el carbón y los ingredientes inorgánicos, es ilustrado por el proceso en el cual una sustancia inorgánica normalmente soluble, cede ligaduras al carbón durante la carbonización y no puede ser extraída con agua después de activarse.

Es al menos posible que muchos de esos compuestos extraños den ligaduras

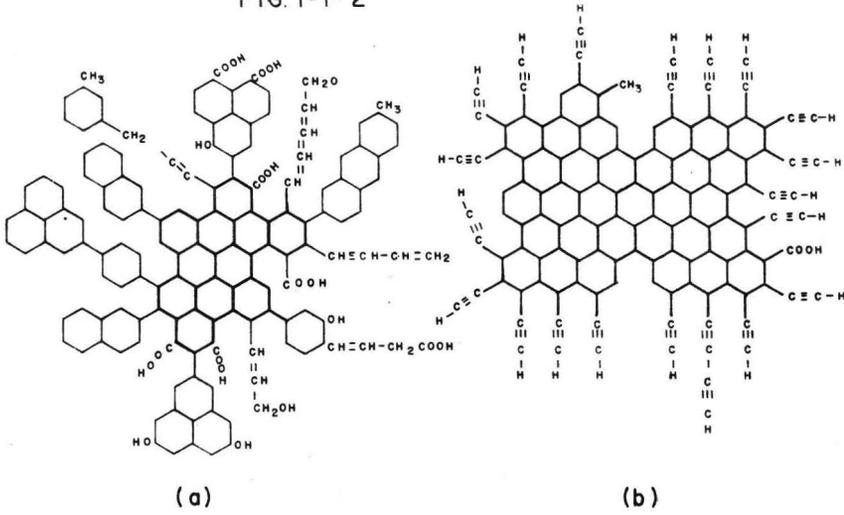
adsorbentes. La base de estas observaciones es el factor de que la adsorción específica y el poder catalítico han sido indicio de presencia de ligaduras de sustancias no carbonosas con oxígeno y nitrógeno. La influencia de los átomos no carbón, se extiende a carbones adyacentes en una forma análoga a la manera en la cual un grupo polar se introduce en compuestos orgánicos, afectando las propiedades químicas de átomos lejanos.

Otras propiedades del carbón activado: Además de un conocimiento del comportamiento adsorbente de un carbón activado, es muchas veces deseable tener información de otras propiedades que influyen en la utilidad y valoración de un carbón.

Humedad: Un carbón activado es generalmente valorado en base a mezclas libres de humedad, aunque ocasionalmente algún contenido de humedad es estipulado, esto, es que se indique algún por ciento de humedad. A menos que sean empacados en recipientes herméticos, si se almacenan en un lugar húmedo, pudiera absorber en el transcurso de unos meses considerable cantidad de humedad. Puede absorber hasta un 25 a 30% de humedad, dando la apariencia de estar seco (1). Para muchos propósitos, esta humedad no afecta el poder de adsorción, pero obviamente diluye el carbón. Por lo tanto un peso adicional de carbón húmedo, es necesario agregar para tener el peso seco requerido.

El carbón activado, comprado en base a su peso, debe ser evaluado en la misma base del laboratorio. Esto puede estar dado por un carbón secado a

FIG. 1-1-2



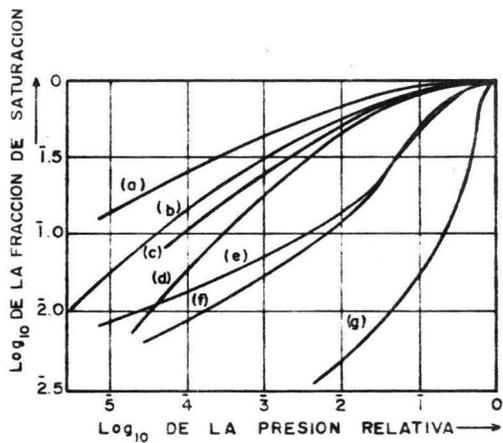
- (a) DIBUJO HIPOTETICO DE UNA SOLA CAPA PROMEDIA A 400°C. CRISTALITOS CON LOS ANILLOS UNIDOS EN DESORDEN Y ENCADENADOS.
- (b) DIBUJO HIPOTETICO DE UNA SOLA CAPA PROMEDIO A 700°C DE CRISTALITOS DE COKE.
- (c) DIBUJO HIPOTETICO DE UNA SOLA CAPA A 1300°C DE CRISTALITOS DE COKE MOSTRANDO EL RADIO ATOMICO DEL HIDROGENO PRESENTE. LA CANTIDAD DE OXIGENO CORRESPONDE ALREDEDOR DE 1/30. H.L. RILEY CHEMISTRY AND INDUSTRY 58. No.17, 391 (1939).

110°C, durante 24 hs. y después depositado en un desecador sobre un agente deshidratante. Una objeción a este procedimiento existe en el caso de que estos carbones pierdan apreciablemente poder adsorbente cuando sean secados. En tales casos, las porciones probadas, se les midió su poder de adsorción calculando su peso en base seca, la determinación de humedad es calculada en una porción separada.

La humedad puede ser calculada como un porcentaje del peso seco de carbón o como un porcentaje del peso total del recipiente que lo contiene. Se evitan confusiones en la interpretación de los resultados reportando humedad calculada en base seca.

Dectz y Gleysteen (13) basan la dificultad de llevar un carbón a peso constante por secado a 105 o 150°C por varias medidas exactas, como la determinación de área de superficie, desarrollando un procedimiento para secar los carbones simples en helio.

Para diferentes propósitos se experimenta, secando el carbón activado depositándolo en un desecador por varios días. La adsorción de vapor de agua es diferente del de la mayoría de los gases. A bajas humedades la adsorción de agua es muy pequeña, pero crece a una humedad relativa de 0.3 a 0.4 (Fig. 1-1-3). McBain sugiere que cuando un número suficiente de moléculas de agua se impregnan simultáneamente, en una superficie del carbón, serán sostenidas por una polarización mutua, la cual aumenta el poder de atracción del carbón.



- (a) ETER
- (b) BENCENO
- (c) CLOROFORMO
- (d) DISULFURO DE CARBONO
- (e) AMONIACO
- (f) METANOL
- (g) AGUA

ISOTERMA DE ADSORCION A. S. COOLIDGE—J. Am.

Chem. Soc. 49, 708 (1927).

FIG. 1-1-3

$P_H$ : Esta propiedad puede estar definida como el  $P_H$  de una suspensión de un carbón en agua destilada. El valor numérico del  $P_H$  será afectado por las condiciones, como son: tiempo y temperatura de extracción y la relación agua-carbón.

Un método conveniente para propósitos generales, consiste en suspender 2 grs. de carbón en 50 ml. de agua destilada ( $P_H=7.0$ ) es calentado a  $90^{\circ}\text{C}$  y entonces enfriado a  $20^{\circ}\text{C}$  posteriormente se mide el  $P_H$ .

El  $P_H$  con que se obtienen los carbones influye en el  $P_H$  de la substancia que se esté tratando, el grado de los cambios que le ocasiona depende de:

La cantidad de ácido o álcali presente en el carbón.

La dosificación de carbón.

El tiempo y temperatura del tratamiento.

La cantidad de agentes reguladores de  $P_H$  presentes en el líquido.

El grado de adsorción.

Generalmente un cambio en el  $P_H$  del líquido puede ser por la adición en cantidad apropiada de un ácido o una base a la solución.

Evita tales arreglos, el incluir en los datos de compra, el  $P_H$  en las especificaciones del carbón. Un carbón cercano al neutro, es deseado para la caña de azúcar mientras que hay procesos que requieren de  $P_H$  diferente dependiendo de las condiciones de cada operación en particular, para obtener esas variaciones de carbón se ajusta la activación en la manufactura de ese carbón.

El  $P_H$  de un carbón, proviene principalmente de compuestos asociados incidentalmente a el proceso de activación o añadidos subsecuentemente el  $P_H$  puede provenir de los constituyentes propios del carbón. En estudios de un carbón con un bajo contenido de cenizas, se dedujo que el  $P_H$  dependía de las temperaturas a las cuales el carbón haya sido hecho, el  $P_H$  aumenta con la temperatura, en el rango de 25 a 900°C. Después de 900°C el  $P_H$  baja.

En estudios hechos de carbón coloidal, se observa que el  $P_H$  de una suspensión acuosa en un rango entre 3 y 11 en la escala de  $P_H$ , depende de la temperatura a la cual el carbón ha sido calentado previamente, el  $P_H$  aumenta con una elevación de la temperatura. Cuando cierto tipo de solutos están presentes, el efecto de adsorción de agua puede ser muy grande.

**Dureza:** Un carbón granular de muchos poros, deberá ser lo suficiente duro para resistir los efectos de su manejo. Varias pruebas de dureza se han practicado, pero no se ha adoptado ninguna de una manera genérica. La mayoría de esas pruebas miden la cantidad de finos formados en una molienda lígera; como es usar pequeñas bolas de acero bajo condiciones fijadas arbitra--reamente para efectuar este experimento.

La temperatura a la cual la materia carbonosa ha sido quemada determina en parte al menos la temperatura a la cual se activará ese carbón (6). La presencia de componentes no carbonosos son de una gran influencia, substancias tales como el carbonato de sodio, bajan el punto de ignición, mientras que el ácido fosfórico lo eleva notoriamente.

## I-2 OXIDOS METALICOS

Entre los más importantes estudios de catálisis sobre los materiales usados en los que intervienen metales, se han hecho con mayor frecuencia sobre sus óxidos. La investigación de la adsorción de moléculas simples en óxidos puros y mezclas, dio un avance en la comprensión de los procesos catalíticos. Las propiedades catalíticas de los óxidos semiconductores parecen estar estrechamente relacionadas con las propiedades electrónicas de los sólidos. Así variaciones en las propiedades electrónicas de un sólido por la adición de pequeñas cantidades de iones alervalentes causan cambios en las propiedades catalíticas.

Las variaciones controladas pueden ser usadas en el estudio del efecto del factor electrónico en la catálisis.

Hay dos enfoques en la interpretación de las propiedades catalíticas de los óxidos. El primero es concerniente a la teoría de la banda de los sólidos, en la cual la adsorción se adjudica a una superficie completamente uniforme. Los adsorbentes no diferencian entre la superficie atómica del sólido.

El otro enfoque es en el cual los iones individuales de la superficie se les considera con reacción independiente, comportamiento que es discutido en términos químicos por la teoría de los campos cristalinos y ligandos.

Teoría de La Banda: Justamente como surge el orbital molecular por combinación con el orbital atómico, así también podemos pensar en el electrón des

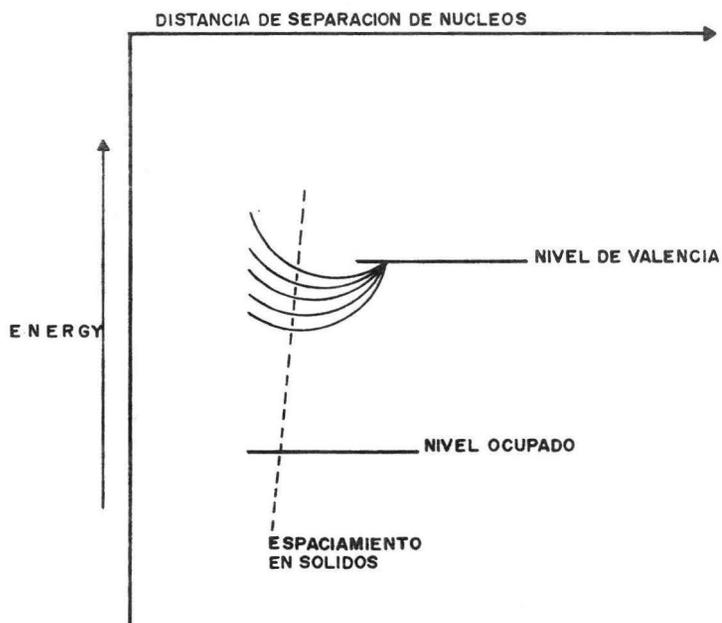


FIG. 1-2-1

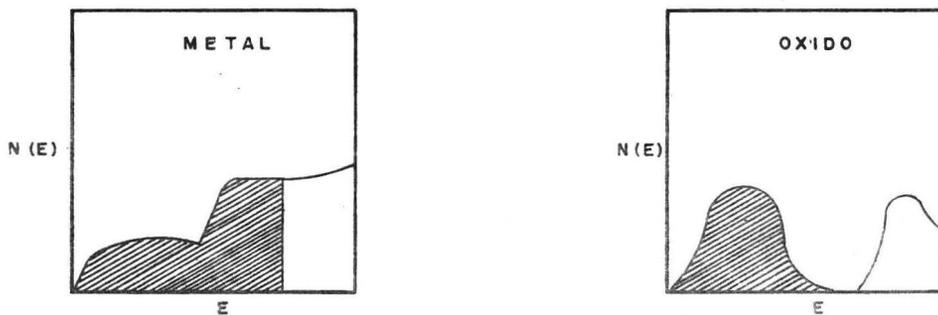


FIG. 1-2-2

localizado por una gran reunión de átomos en sólidos. El tratamiento de la mecánica cuántica de esos electrones da origen a la teoría de bandas de los sólidos, en la cual se describen bandas de niveles electrónicos, que algunas veces sobrepasan con energía prohibida el nivel entre ellas.

Cuando un agrupamiento está hecho de átomos idénticos el estado energético de los electrones de los átomos aislados son combinados formando un gran número de niveles con espaciamentos pequeños, (Fig. 1-2-1).

La presencia del estado interno, no involucrados en ligaduras en los sólidos, y el ancho de la banda de valencias, puede ser demostrada por contraste entre el espectro de rayos X de un átomo simple y sólidos. Así la transición de  $3P \rightarrow 2S$  en el átomo de aluminio da una línea de emisión alrededor de 70 electron volt mientras que en el AL metal, da emisión de rayos X de una banda espectral de 60 a 72 electrón volts, ésto puede asociarse con la transición electrovalente entre los estrados  $3P$  y  $2S$ . La emisión atómica del átomo de AL  $3P \rightarrow 1S$  ocurre en líneas cercanas a 1 550 electrón volts, por lo que las electrovalencias están involucradas en el proceso de formación de las bandas de energía en el sólido, o sea que  $1S$  es frecuentemente afectado en el sólido.

De esta información de número de niveles de energía,  $N(E)$ , de energía entre  $E$  y  $(E+dE)$ , puede ser representada nuevamente por  $E$ : Fig. 1-2-2. En el caso del óxido ilustrado en la Fig. 1-2-2 es una banda completamente llena separada por varios electrón volts de una banda vacía.

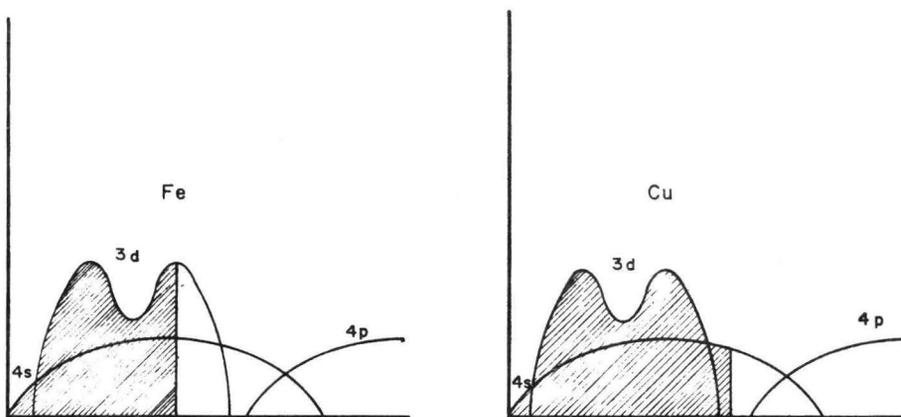


FIG. 1-2-3

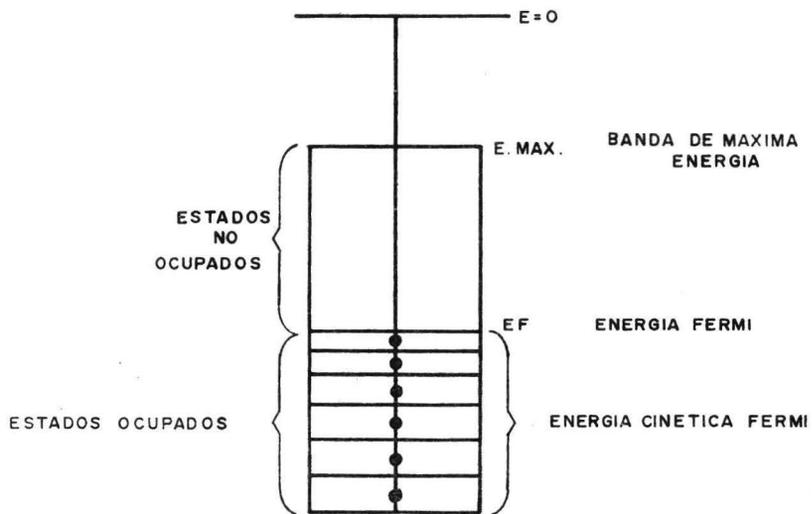


FIG. 1-2-4

El espectro de absorción de la banda ultravioleta y visible de sales y óxidos de metales de transición, no son muy diferentes del espectro de iones complejos de estos metales en solución. Así los electrones "d" parecen conducirse en estos sólidos como electrones en átomos aislados, no correspondiendo a una banda.

Las bandas ocupadas por electrón y las sobrepuestas por los metales de transición varían de Fe a Cu como lo muestra la Fig. 1-2-4

El Nivel Fermi: Es una situación imaginaria, en la cual los electrones están adheridos a un sólido, la electrovalencia deberá ser colocada en el nivel energético más bajo disponible, a 0°K, como muestra la Fig. 1-2-4.

La energía de los electrones con mayor velocidad de translación es la energía Fermi  $E_f$ . Cuando la banda de energía es solo parcialmente ocupada, la substancia es un conductor, como en el caso de los metales; la estructura de la banda de los aislantes puede estar representada en el mismo modelo, Fig. 1-2-5. Cuando  $E_{gap}$  es mayor que  $KT$ , la banda de conducción está desocupada y la substancia se comporta como un aislante. Por ejemplo, la  $E_{gap}$  es de 7 electrón volts para el diamante, mientras que para el silicón es de 1.21 electron volts.

Cuando se impurifica con otros átomos a un aislador, se puede convertir en conductor de electricidad y su comportamiento será de acuerdo con su nueva estructura, Fig. 1-2-6. La substancia se convierte en un conductor cuando

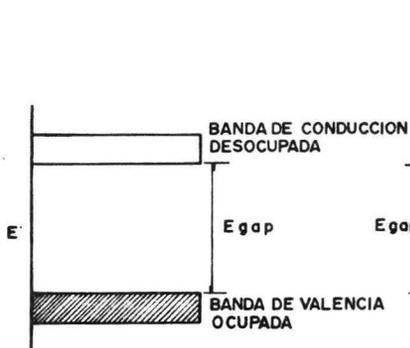


FIG. 1-2-5

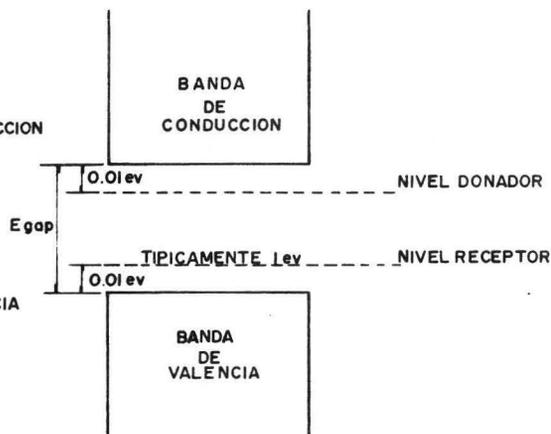


FIG. 1-2-6

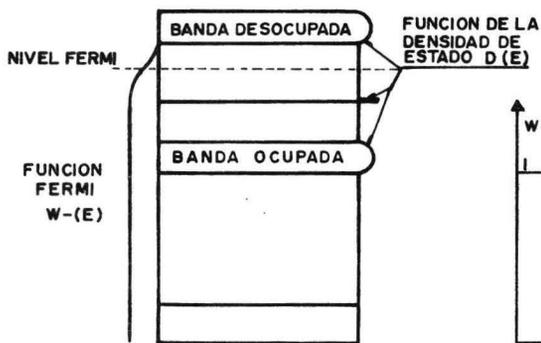


FIG. 1-2-7

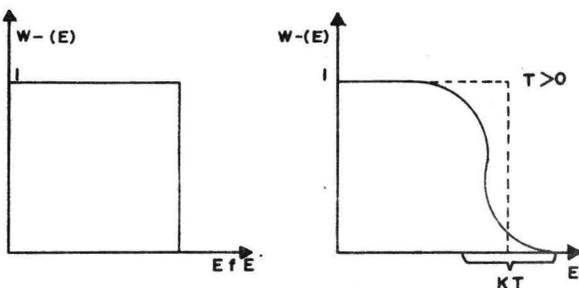


FIG. 1-2-8

se impurifica con átomos que liberan electrones dentro de la banda de conducción cruzando una muy pequeña brecha energética: ésto da un semiconductor tipo-N en el cual comunmente son llevadas especies cargadas negativamente. La conductividad creada por el nivel receptor surge del electrón promovido a través de una angosta brecha dentro del nuevo nivel receptor dejando una deficiencia electrónica o cavidad. Las cavidades electrónicas, que son las cavidades con un efecto de carga positiva, son las conductoras de corriente. Este es el semiconductor Tipo-P.

En los cálculos de la cantidad de corriente transportada, se utiliza la función Fermi, la cual da la probabilidad de que un estado en particular esté ocupado, y la densidad de los estados. La multiplicación de esos dos factores  $n(E)dE$  da el número de electrones por unidad de volúmen en el intervalo de energía  $dE$ , Fig. 1-2-7.

Número de electrones en el nivel de Energía  $E$  = Producto de la función Fermi (probabilidad de encontrar un electrón con energía  $E$ ) por la función de la densidad de estado.

La energía Fermi  $E_f$  se expresa de la siguiente manera:

$$N(E) = W(E)D(E)$$

La probabilidad de encontrar un electrón con la energía  $E$  a la temperatura  $T$  está dada por:

$$W_{-}(E) = \frac{1}{\exp\left[\frac{E-E_f}{KT}\right] + 1}$$

La función Fermi de la cual se muestra el efecto de la temperatura en la distribución probabilística, está mostrada en la Fig. 1-2-8.

Para  $E-E_f \gg KT$ ,  $W_{-}(E) \approx \exp\left[-(E-E_f)/KT\right]$ , esto es que la expresión se reduce a la forma de Boltzman para energía arriba de  $E_f$ . Un punto importante de hacer notar que es  $E_f$  es la energía de los electrones o cavidades que están excitados. Un nivel Fermi típico es mostrado para tres tipos de sólidos en la Fig. 1-2-9.

A bajas temperaturas el nivel Fermi del falso aislador a  $1/2E_{\text{gap}}$ . En un semiconductor tipo-N, donde la efectividad electrónica viene de un nivel donador, el nivel Fermi es casi coincidente con este nivel. Para un semiconductor tipo-P las cavidades positivas vienen del nivel receptor y el nivel Fermi es coincidente con este nivel. El nivel Fermi cambia con la temperatura, a un incremento de temperatura vendrían más electrones o cavidades que sería debido a la excitación térmica a través de  $E_{\text{gap}}$ .

Adsorción de sólidos iónicos: La adsorción en la superficie de un sólido iónico puede ser considerada como un proceso, en el cual una especie de trampa adsorbe un electrón del enrejado con la cual puede dar una ligadura iónica o monopolar.

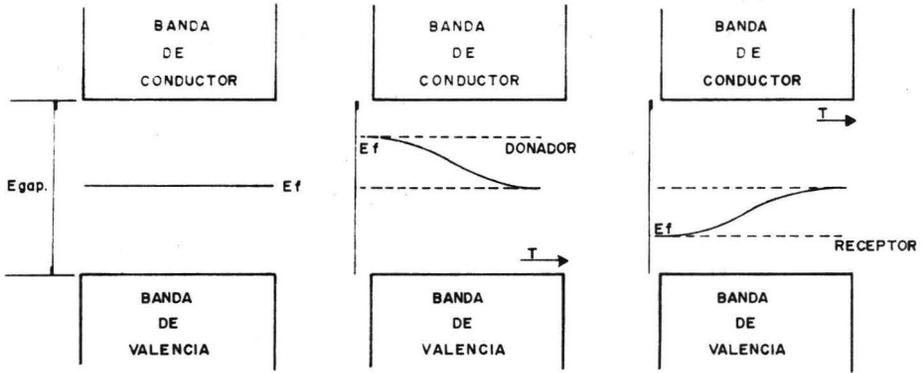


FIG. 1-2-9

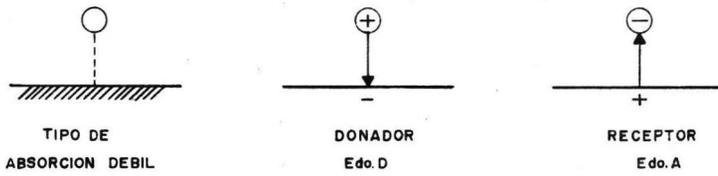
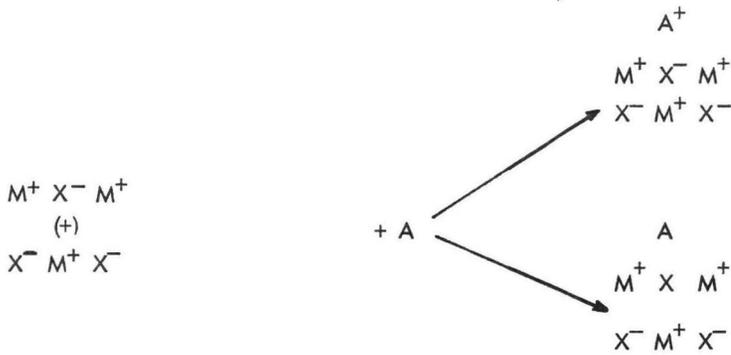
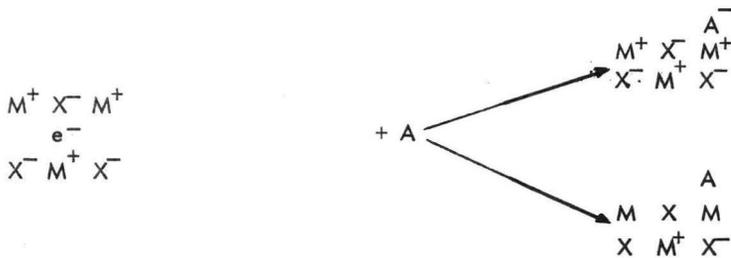


FIG. 1-2-10



Este es considerado como un tipo receptor de adsorción.

Alternativamente, en la adsorción puede atrapar una cavidad positiva en la red y dar una ligadura iónica o monopolar en una situación de donador.



En estos casos, las especies absorbentes son consideradas como proveedoras de un nuevo nivel receptor o donador.

El Nivel Fermi y la Quimisorción: Los tipos de adsorción, que pueden existir, en un semiconductor, son en 3 formas elementales, los cuales se represen-

tan en la Fig. 1-2-10.

En términos de la estructura de la banda de un sólido, podemos representar las moléculas adsorbidas como proveedoras de un nuevo nivel donador o receptor en la superficie como lo muestra la Fig. 1-2-11.

Denotamos por  $N^0$ ,  $N^-$  y  $N^+$  el número de partículas en la superficie en cada estado y definimos  $\eta^0 = N^0/N$ ,  $\eta^- = N^-/N$  y  $\eta^+ = N^+/N$ ,

$$\eta^0 + \eta^- + \eta^+ = 1$$

$\eta^0$ ,  $\eta^-$ ,  $\eta^+$  caracteriza el contenido relativo de varias formas en el equilibrio, esto es, la probabilidad de encontrar una partícula adsorbida. Aplicando el estado Fermi al sistema.

$$\frac{N^-}{N^0 + N^-} = \frac{1}{1 + e^{(\epsilon^- - \psi)/KT}}$$

y

$$\frac{N^+}{N^0 + N^+} = \frac{1}{1 + e^{(\epsilon^+ - \psi^+)/KT}}$$

Así el número de partículas en un estado particular depende de la brecha de energía entre el nivel donador o receptor y el nivel Fermi. Por otro lado, este intento de ajuste del nivel Fermi en un catalizador altera la concentración de las especies adsorbidas en un sistema; puede influenciar la selectividad de un catalizador si la posible reacción es enviada a través de los estados  $N^+$  y  $N^-$ .

En la práctica, las alteraciones en el nivel Fermi influyen en la velocidad y selectividad de las reacciones. Sin embargo, una interpretación completamente satisfactoria de lo que está ocurriendo ahora en esa superficie ha sido expuesto. Una dificultad en la interpretación pudiera ser por ejemplo, proveniente de la alteración del nivel Fermi por las especies absorbidas, por ellas mismas: tales cambios son una función del grado de absorción de los reactivos y los productos.

**Grado de Quimisorción:** En el caso de un óxido tipo-N, como son ZnO, CdO, TiO<sub>2</sub>, la concentración de los electrones cuasilibres cercanos a la superficie serán agotados por quimisorción de oxígeno como un O<sup>-</sup> o O<sup>=</sup>. La concentración de electrones en masa será inalterable. La dirección de la transferencia de electrones depende de la posición relativa de los potenciales Fermi en el semiconductor y la adsorción de gas, y el flujo de electrones se estacionará hasta que sean idénticos. Este flujo de electrones resultará en un aparente cambio de lugar entre la superficie del semiconductor y su interior.

El número máximo de átomos los cuales puedan ser quimisorbidos por transferencia de electrones, es pequeña, comparada con la situación de los metales. Típicamente  $\Theta_{\text{máx}} = 0.15 (\epsilon V_0 m)^{1/2}$  tomando la constante dieléctrica  $\epsilon = 5$ ,  $V_0 = 1 \text{ eV}$ ,  $\eta = 10^4$ , ésto es la relación de electroneslibres a sitios atómicos  $\Theta_{\text{máx}} = 0.4 \%$ .

Visto que la transferencia de electrones entre el catalizador y el sustrato es controlado, por la concentración de cavidades o electrones en los semicon

ductores, es posible predecir que en la quimisorción cuando los procesos remueven la mayoría de la conducción llevando el equilibrio a un tiempo muy restringido. Así el gas donador, por ejemplo el hidrógeno, es quimisorbido solo en un pequeño grado por un óxido del tipo -P como  $\text{Cu}_2\text{O}$ , pero mayor grado en un óxido del tipo-N como  $\text{ZnO}$ , la quimisorción es restringida: lo que no ocurre para el oxígeno en un óxido tipo-P.

El factor electrónico: El estudio de la transferencia de electrones en los catalizadores, cuando absorben gases se facilita examinando la conductividad. A  $200^\circ\text{C}$  una película de óxido cuproso expuesta al oxígeno a unos cuantos micrones de presión muestran una notable caída en resistencia. Esto indica que el oxígeno ha sido absorbido como una carga negativa y que el electrón retirado del catalizador tipo-P ha creado una cavidad positiva más. El hidrógeno y el monóxido de carbón por otro lado, son absorbidos como cargas, y produce un ascenso en la resistencia.

En general, la adsorción en óxido tipo-P semejante con los óxidos cuprosos, manganosos y de níquel, conducen a un ascenso en la conductividad, mientras que en los óxidos del tipo-N, tales como el óxido de Zinc y Titanio, su conductividad baja. Conservan su actitud de donadores de electrones el hidrógeno, monóxido de carbón (en los pasos iniciales) y los alcoholes.

Es de notarse, que la quimisorción no siempre conduce a un cambio en la

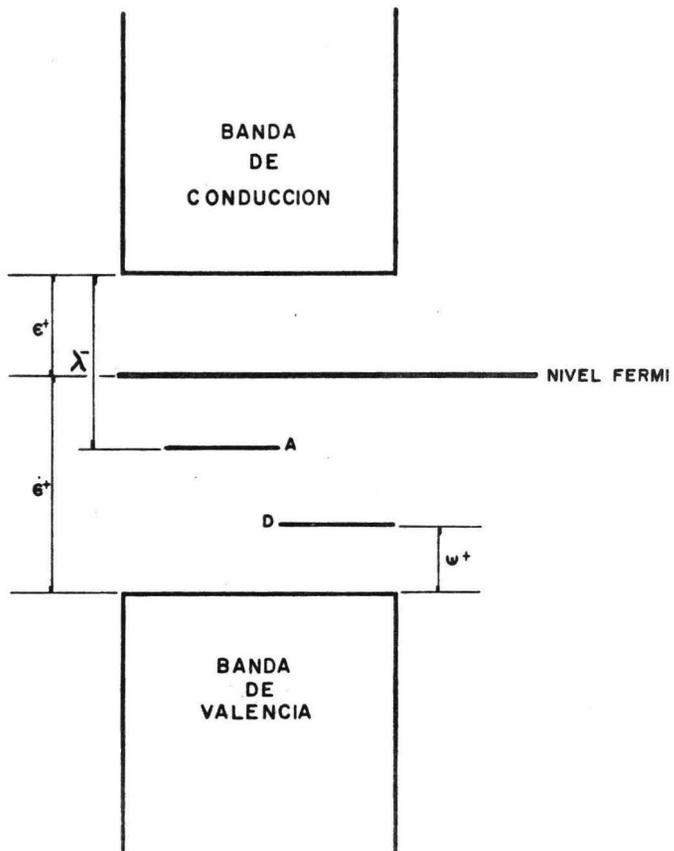


FIG. 1-2-11

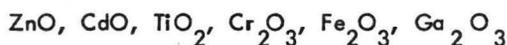
conductividad. Sin embargo, en estos casos cuando la conductividad cambia, la quimisorción puede inferirse.

Algunos gases muestran diferentes comportamientos a diferentes temperaturas. Por ejemplo, la adsorción de hidrógeno en ZnO o NiO por abajo de los 100°C, produce un pequeño o ningún cambio en la conductividad; a temperaturas arriba de 100°C se observa un cambio en la adsorción.

Modelos de actividad en catálisis por óxidos: En un estudio de la descomposición de óxidos nitrosos sobre varios óxidos catalíticos, surge la siguiente secuencia en orden descendente de actividad, actividad apreciada a 200 - 500°C:



la actividad entre 600 y 750°C:

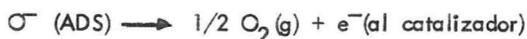


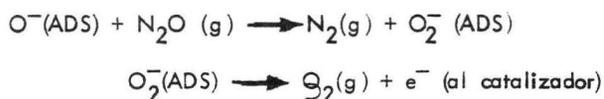
La descomposición es homogénea y empieza alrededor de 780°C.

Así el orden general de actividad es:

óxidos tipo-P > óxidos tipo aislante > óxidos tipo-N

y esta secuencia puede interpretarse por consideración de los siguientes mecanismos de reacción:





Si la velocidad de reacción es controlada por la desorción del oxígeno, entonces lo bajo del nivel Fermi de los óxidos tipo-P animará este paso lo que provocará que los electrones sean "donados" a el catalizador.

Una serie esencialmente similar es creada para la oxidación del monóxido; otra vez los óxidos tipo-P son los catalizadores más activos. Así podemos concluir que el factor electrónico es de gran importancia en los óxidos catalíticos. Sin embargo, mejor que comparar los diferentes óxidos que tienen una diferente estructura cristalina, diferente número de electrones "d" y diferente estado de valencia, es mejor restringir la atención a un solo óxido; para esto, los cambios electrónicos pueden ser producidos por enmascaramiento con iones al-tervalentes.

## I-3 AGLOMERACION

La aglomeración es compactar y preservar la uniformidad de mezclas químicas, ya que éstas pueden manejarse sin desintegración y en un espacio mucho menor que polvos sueltos.

Mejores economías son posibles cuando se hace el empaque. La forma compactada ofrece un mejor aprovechamiento de las propiedades del calor transferido entre partículas individuales. Aplicada a materiales polvosos, la aglomeración elimina a éstos durante su manipulación, reduce la toxicidad y ayuda disminuyendo el costo de sistemas de recolección de polvos, materiales higroscópicos pueden ser aglomerados para evitar la formación de grumos. La aglomeración permite un mejor control sobre la solubilidad, como en el caso de los fertilizantes granulados ó cuando la forma dentro de un compactador o cualquier otra forma de compactar el producto, se puede controlar su densidad, así como una predeterminación de velocidad de solubilidad para reacciones sólido-líquido, y mejora algunas operaciones de procesos químicos.

Propósitos de la aglomeración: Algunos propósitos de la aglomeración han sido descritos por Bailey (31). La aglomeración se adopta para los siguientes propósitos:

1. Para preparar el material para el proceso de "tableteo" o "enladrillado."

La mayoría de las máquinas tableteadoras son dispositivos para medir, y miden volumétricamente el material en un troquel. Para poder hacer ésto exito

samente y uniformemente, para que las tabletas producidas sean uniformes en peso. La máquina debe operar a una velocidad también uniforme, ésto es, el tiempo para llenar el molde debe ser constante.

2. Hacer que un producto sea de flujo libre y adecuado para una distribución uniforme, al tiempo que se hace decrecer la pérdida de polvo.

3. Obtener una composición de mezcla de sólidos más uniforme y evitar la segregación. En la industria de fertilizantes se recurre a ésto para asegurar una dieta más balanceada para cosechas (32).

4. Densificar el material para almacenamiento o embarque.

5. Hacer el material adecuado para alimentar calderas o para empacar sin pérdida de polvo o sin peligro.

6. Reducir las molestias causadas por polvos de materiales venenosos, irri  
tantes o desagradables.

7. Reducir la tendencia de materiales, generalmente higroscópicos, a for  
mar grumos.

Selección del proceso y equipo para los diversos tipos de granulación: Po  
demos decir de una manera general que el equipo a seleccionar no estará res  
tringido únicamente a la producción de gránulos, ya que el gran desarrollo de esta industria y el mejoramiento del equipo han hecho que las condiciones de operación sean disminuídas y mejoradas.

No solamente deberá seleccionarse un equipo (33) por la forma del gránulo deseado; deberán tomarse en cuenta factores importantes, como la composición química del material inicial y terminado, así como la de lubricantes, aditivos o alguna otra sustancia empleada para la compactación, con objeto de hacer una evaluación adecuada para la producción y mantenimiento de la planta.

A continuación se especifican cada una de las técnicas más empleadas para la compactación, como son: tableteo, compactación, extrucción, agitación y calentamiento. Cada proceso requiere de condiciones y pruebas de operación diferentes, y se considera que el material inicial en la mayoría de los casos son diversos polvos sólidos, los tres primeros métodos citados, representan en sí compactación, o sea la unión íntima de partículas por presión dentro de un comportamiento, y los otros dos están basados en operaciones diferentes, como se podrá apreciar en cada uno de los temas a continuación:

Tableteo: Dependiendo de su medida, forma y uso se le llama al producto de una prensa de tableteo, píldora, gránulo compacto o cápsula, así como en cada caso de la industria que la vaya a utilizar, con gran uso en la fabricación de catalizadores, y algunas otras como la farmacéutica, soporte de catalizadores, industria química para cianuros de calcio e hipoclorito de calcio, cerámica y compactación de polvos metálicos (34, 35).

Para poder emplear adecuadamente este proceso, el material de partida deberá llenar ciertos requisitos, tales como: flujo adecuado para la alimentación

de la prensa, íntima unión cuando es prensado, que no haya astillamiento en la superficie a la compresión, y ser expulsado fácilmente del troquel de formación. Lubricantes y aditivos pueden ser empleados para obtener las características deseadas o mejorarlas.

Un amplio intervalo de formas de tabletas u obleas pueden encontrarse, con diámetros que van de 1/8 de pulgada hasta 6 pulg., con presiones estándar cuya dureza y textura pueden ser variadas con simple ajuste de presión; prensas que pueden formar tabletas con una sola o varias capas, o prensas muy especiales, modificando la forma tanto como se desee.

Una máquina tableteadora comprime el material suelto por la acción de los pistones opuestos operando en una cavidad. Las prensas son de punzón simple o de tipo rotatorio. Las de punzón simple se emplean para volúmenes de producción baja o media y para requerimientos sujetos a altas presiones (tales como compactación de polvos metálicos). Las máquinas rotatorias estándar, son usadas para volúmenes de producción alta y se usan presiones medias o ligeras, y pueden tener, como algunas hasta 33 grupos de pistones y troqueles. Algunas características de prensas estándar más sobresalientes se mencionan a continuación:

CARACTERISTICA	PRENSA SIMPLE	PRENSA ROTATORIA
Tableteo por minuto	8 - 140	75 - 6 000
Diámetro de tabletas	Pulg 1/8-4	3/8 - 2 1/2
Presión	Tons 11/2-100	4 - 100
Caballos de fuerza	HP. 1/4-15	1 1/2-50
Precio aproximado	\$ 8000 - 400,000	40,000 - 250,000

Una vez llena la cavidad se efectúa la compactación y expulsión de la tableta; algunas máquinas simples capaces de producir tabletas con diámetro de  $5/8$  de pulgada, presión de 4 toneladas y velocidad de 350 a 600 tabletas por minuto.

**Compactación: Aglomeración por compactación:** Las modernas máquinas para compactar tipo rodillo, son capaces de compactar algunos materiales en una variedad de formas y medidas (32). Los aglomerados por compactación pueden variar en peso, de unos cuantos gramos hasta 10 Lbs. Las presiones de compactación van desde el nivel de laboratorio con una fuerza máxima de rodillo de 25 Tons. y una capacidad de 100-1,000 Lbs./Hr., hasta máquinas con rodillos de 36 pulgadas de diámetro y fuerzas de rodillos de 300 Tons., con capacidad de 25 - 50 Tons./Hr.

La forma más común de compactación es la píldora; sin embargo, se encuentran algunas con muy diversas formas, como huevos, esféricas, gotas, barritas, palitos, almendras y muchas otras. Algunas de las formas de compactación que son obtenidas por la combinación de este método con algún otro equipo son: hojuelas, gránulos y polvos densificados.

**Efectos de la presión y aditivos:** Un gran número de materiales pueden ser compactados a relativa presión baja sin adición de aditivos, lubricantes o calentamiento. Entre los productos químicos inorgánicos que pueden tratarse de manera antes mencionada, se pueden citar, sulfato ferroso y de potasio, fosfa-

tos de sodio y calcio y carbonatos de sodio.

Algunos compuestos orgánicos tales como ácido adípico, cloruro y silicatos orgánicos, anhídridos metálicos pueden ser compactados a bajas presiones.

Metales suaves, tales como plomo, estaño, aluminio, son compactados a presiones moderadas. Altas presiones son empleadas para óxido de fierro, compuestos de cobre, carbonato de magnesio y formas suaves de carbonatos de calcio. Metales esponjados que son compactados a presión bastante alta incluyen titanio y fierro. Otros metales y aleaciones en forma de escama o polvos, también pueden compactarse a través de las nuevas máquinas de alta presión.

En la tabla a continuación, se hace una lista de los productos que pueden compactarse, así como una apreciación de la presión que debe emplearse:

CONDICIONES	MATERIALES REPRESENTATIVOS
Presión moderada (sin uso de aditivos lubricantes o calor)	Cloruro de aluminio, cloruro de sodio, silicatos orgánicos, cloruro de polivinilo, resinas acrílicas, plomo, estaño, cobre y aluminio.
Alta presión (sin uso de lubricantes, aditivos o calor)	Oxido de calcio o magnesio, óxido de fierro, compuestos de cobre, carbonatos de magnesio, dolomita calcinada, titanio y algunos minerales de fierro.

CONDICIONES	MATERIALES REPRESENTATIVOS
Empleando aditivos y lubricantes	Carbón animal, lignito, coke, minerales de fierro, fósforo, níquel, vanadio y fierro aleaciones.
Aplicaciones de temperatura alta	Vidrio, compuestos de sodio y potasio, carbón y plásticos.
Altas temperaturas (compactación caliente)	Chatarra metálica, minerales de fierro natural y reducido, bauxita y materiales refractarios.

En este proceso, el agua puede ser empleada jugando un papel doble como aditivo y como lubricante.

Aspectos analíticos: Con el objeto de conocer propiedades íntimas de los compactados, es necesario sujetarlos a ciertos aspectos analíticos, los cuales debido a sus fundamentos y elaboración darían origen a un verdadero compendio. Solo se mencionan cuales son:

Dureza

Volúmen de poro

Area superficial

Tamaño de cristal

Densidad

Microscopía (rayos X)

Análisis térmico - Diferencial y Gravimétrico

Esto al aspecto físico; en cuanto al aspecto químico se puede mencionar:

Análisis cuantitativo y cualitativo de los  
constituyentes.

Impurezas

Color, olor, sabor (alimentos)

PH

Toxicidad

Aditivos y lubricantes: Estos son usados para dar a los materiales un grado de plasticidad, como en el método de secado rotatorio para fertilizantes, el mojado normal para el proceso de granulación en la industria farmacéutica y el proceso de extrusión, en el cual los materiales tienden a incrementar su plasticidad con esta sustancia.

En todos los procesos (tableteo, peletización, etc.), el uso de un aditivo o lubricante puede ser deseado o necesario. Los aditivos incrementan la fuerza del aglomerado, mientras que los lubricantes decrecen el coeficiente de fricción entre las partículas individuales del aglomerado o entre las superficies de éstos. Sobre estas bases, algunas sustancias pueden actuar como aditivos y como lubricantes. Los aditivos pueden ser divididos en 3 grupos generales; algunos ejemplos comunes para cada tipo se enlistan a continuación:

## A D I T I V O S

TIPO MATRIZ	TIPO PELICULA	QUIMICOS
Brea	Agua	$\text{Ca(OH)}_2 + \text{CO}_2$
Asfalto	Silicato de Sodio	$\text{Ca(OH)}_2 + \text{melasa}$
Cemento portland	Resinas plásticas	$\text{MgO} + \text{Fe}_3\text{O}_4$
Parafinas	Gomas	$\text{MgO} + \text{mgCl}_2$
Arcillas	Almidón	Silicato de so- dio + $\text{CaCl}_2$
Almidón seco	Bentonita	Silicato de so- dio + $\text{Co}_2$
Azúcar seca	Tapioca	
Alquitrán de madera	Glucosa	
	Sacarosa	
	Dextrina	
	Melasa	
	Signosulfatos	

Aditivos de Tipo Matriz: Estos dependen de su efectividad para introducirse en el material inicial de una manera más o menos continúa. Cantidades sustanciales de estos aditivos son requeridas, porque su fuerza de película tiende a ser baja y porque la fuerza de encapsulamiento o aglomeración depende de la presión de una fase continúa de aditivo alrededor de las partículas individuales. La fuerza depende entonces de una gran extensión, so

bre la densidad relativa, o de la ausencia de espacios en la estructura del aglomerado.

Los espacios en un sistema de medida desigual a una presión de aglomeración normal pueden ser de 10%. La cantidad de aditivo necesario para llenar estos huecos sobre un peso base, depende de la relación de aditivo a densidad de partícula. Entonces un 8% de aditivo asfáltico puede ser requerido para un aglomeramiento de carbón, mientras que sólo 2% del mismo aditivo puede ser necesario para un aglomerado de mineral de hierro.

Aditivo de tipo película: Estos son generalmente, pero no necesariamente empleados como soluciones o dispersiones. El agua es el solvente más común, pero el alcohol, acetona, tetracloruro de carbono y otros solventes han sido utilizados en algunos otros casos.

La suavidad de los cuerpos formados con estos aditivos es muy grande, pero su dureza aumenta en el proceso de secado.

La cantidad de aditivo requerida en este caso depende de la densidad de la partícula y su superficie específica, más que de sus espacios vacíos; porque el aditivo está en la forma de solución o dispersión, la cantidad también depende de la extensión de la dilución.

La fuerza de la película del aditivo en este caso, determina hasta que grado la disolución puede tolerarse.

Mojando satisfactoriamente la superficie de algunas partículas de material puede efectuarse con 0.5-2% de un líquido o solución de aditivo, sin embargo, partículas finamente divididas pueden necesitar hasta 10%, y en partículas de medidas de micrón o submicrón se necesitará aun más.

Materiales puros requieren alto porcentaje; el carbón, por ejemplo, el cual baja la densidad o aumenta el área específica, puede necesitar hasta un 30% de aditivo, compuesto de una pasta de almidón.

El agua puede considerarse como un caso especial y puede producir diferentes efectos. Con materiales solubles, el agua puede disolver la superficie del cristal o partícula y cuando se incorpora causa recristalización a través de las partículas unidas.

Puede haber coalescencia entre materiales insolubles debido a la tensión superficial. El agua puede también incrementar la plasticidad de arcillas por lubricación de las partículas unidas. En el caso de productos orgánicos o celulares el agua puede promover enlaces por fuerzas de Vander Walls por incremento de área de contacto de las partículas. Los efectos de superficie de agua son pronunciados aquí.

Aditivos químicos: La efectividad de éstos dependerá de una reacción química entre los componentes del aditivo, o en otros casos, de una reacción química entre el aditivo y el material a ser aglomerado.

Minerales de hierro son encapsulados por premezclado con hidróxido de calcio y melazas y utilizando la reacción entre el óxido de calcio y azúcar para formar un fuerte enlace impermeable. El óxido de magnesio puede encontrarse dentro de conglomerados duros por adición de una solución de  $MgCl_2$  que forma un oxiclورو o cemento sorel que une las partículas. Enlaces de cerámica son formados en ciertos casos por adición de un aditivo químico al material y calentando o cociendo el aglomerado a una temperatura adecuada.

Los aditivos químicos pueden ser del tipo matriz o del de película, dependiendo de la fuerza y características de los productos de reacción. Cemento Portland mezclado con agua, por ejemplo, hace un aditivo tipo matriz, mientras que una solución de silicato de sodio endurecida con  $CO_2$  hace un aditivo tipo película (37, 38, 39).

Lubricantes: Dentro de este tipo de agentes podemos encontrar dos grupos principales: líquidos y sólidos.

Los de mayor uso y aplicaciones son los que se encuentran enumerados en la lista a continuación:

LIQUIDOS	SOLIDOS
Agua	Talco
Aceite lubricante	Grafito
Glicerina	Acido esteárico
Aceite soluble y agua	Estearato de magnesio
Etil glicol	Estearatos metálicos

## LIQUIDOS

Silicones

## SOLIDOS

Disulfato de molibdeno

Almidón seco

Mezclas de parafinas.

Cualquier líquido de lecho que pueda sobrevivir como una partícula durante el proceso de aglomeración, puede tender a reducir la fricción entre partículas o aglomerados y superficies. Sin embargo, ya que algunos líquidos tienen una fuerza de película que es baja comparada con la presión de tableteo o encapsulamiento, su uso como lubricante es limitado a casos especiales.

Los lubricantes sólidos son empleados para el caso de altas presiones, éstos pueden ser como el grafito, que tiene baja potencia de desgaste y por lo tanto permiten que una capa se deslice sobre otra con facilidad, o pueden ser sólidos, que realmente se fundan durante el proceso de aglomeración como resultado de la presión o calor que se desarrolla.

Selección del aditivo o lubricante: Cientos de patentes han sido elaboradas para aditivos y cientos más han sido probadas. Esto puede aparecer como el mayor problema en la selección de un aditivo entre uno de los mejores de entre una gran cantidad de candidatos adecuados. Sin embargo, ninguno de los candidatos llena las especificaciones necesarias para un proceso.

Los aditivos tienden a ser específicos, y pueden ser capaces de mojar la superficie de las partículas a ser aglomeradas. Como todas las superficies están contaminadas en una mayor o menor extensión, es necesario en algunos ca

soy adicinar un detergente o un agente de superficie activa al aditivo, que ayude para el mojado. Esto es particularmente cierto en el caso de concentrados de flotación, como una delgada capa de agente de flotación, puede impedir que aditivos con agua mojen las partículas.

Se ha tratado de señalar de una manera general, los principales aspectos que rigen el mecanismo para la formación de aglomerados, desde su parte más íntima (moléculas y átomos), hasta una descripción breve de los problemas de cada técnica de los que se hacen mención.

Así, se puede decir que no existe un patrón establecido para ejecutar cada proceso, sino que cada operación resulta ser un problema por separado.

## I-4 SILICATO

Composición y estructura de los compuestos del Silicio: Ha llevado un siglo averiguar que las más importantes propiedades de los materiales del silicato pueden explicarse solamente en base a la ciencia de los coloides, también, es necesario explicar los fenómenos más importantes de muchos de los compuestos orgánicos de elevado peso molecular.

Esto es asombroso, si tomamos en cuenta que los compuestos silícicos forman aproximadamente 3/4 partes de la corteza terrestre. Es más sorprendente el hecho de que aun hoy en día se hacen intentos por explicar algunas propiedades que poseen los materiales silícicos basándose en leyes que se aplican únicamente a compuestos o sales inorgánicas simples totalmente ionisables, o bien con reglas que se aplican solamente a la química orgánica con toda probabilidad esto es debido al hecho de que el elemento silicio así como el carbono pertenecen al grupo IV de la tabla periódica.

La primera clasificación busca una distribución de todos los silicatos como sales y varios ácidos, esto puede ser solamente especulativo, sin embargo, como ninguno de los ácidos ha sido aislado y todos los intentos para sintetizarlos han fallado no puede afirmarse que esto sea cierto.

En lo que se refiere al 2º punto de vista, no debe de pasarse por alto que el silicio es igual al carbono en muchos aspectos importantes de acuerdo a su posición en el 4º grupo del sistema periódico, el silicio es generalmente tetra

valente; sin embargo, como el silicio se encuentra en el 2º periodo corto, su covalencia máxima es 6 y no 4 y por lo tanto difiere muy marcadamente del carbono aunque el silicio permanece tetravalente en todos sus compuestos orgánicos, es pronunciadamente de una naturaleza electropositiva y su hexacovalencia causa reacciones vigorosas, que no se encuentran en compuestos de carbono análogos ésto queda bien ejemplificado cuando vemos la reactividad que posee por la hidratación, la hidrólisis muy rápida de todos sus haluros y particularmente en la ruptura de las uniones Si-O-Si o cadenas del ion hidroxilo y agua.

La diferencia más significativa entre el silicio y el carbón, son el resultado del gran tamaño del átomo de silicio, motivo por el cual le corresponde a este elemento una gran pantalla electrónica, por lo cual pudiera decirse que esconde su carga electrónica nuclear, por lo tanto, es un error intentar predecir las reacciones del silicio simplemente por analogía de los compuestos orgánicos. La única forma segura de obtener una idea satisfactoria de las propiedades coloidales exhibidas por la materia silícica, es relacionar toda la información que pertenece a su composición y estructura con los fenómenos presentados por ella misma, son típicos del estado coloidal de la materia.

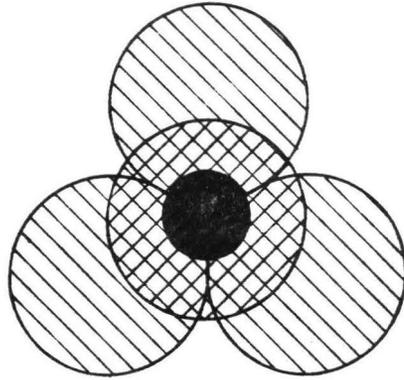
Únicamente ésto podrá dar un sólido fundamento que ha estado desde hace mucho tiempo fallando en el desarrollo de la química del silicio, tanto de la ciencia, como de la tecnología.

Estructura: La introducción de rayos X, espectroscopia infrarroja y análisis térmico diferencial, ha proporcionado una tremenda cantidad de conocimientos que ha permitido al científico de la materia coloidal evaluar la estructura de los compuestos del silicio con considerable detalle.

Los estudios con difracción de rayos X, nos han dado una oportunidad para determinar la verdadera estructura de todos los minerales de arcilla. La espectroscopia infrarroja nos ha permitido evaluar la proporción de carácter iónico de la unión Si-O es 2.3 veces más iónica con respecto a la de la unión C-O.

La relación entre la diferencia en electronegatividad y el porcentaje de carácter iónico, apoya estos resultados, ya que proporciona un 51 por ciento de carácter iónico para la unión Si-O, mientras que para la unión C-O resulta ser un 22%; ésto da una relación de 51 a 22 o de 2.3 a 1.0. En base a esto, es lógico considerar que la unión SiO no es únicamente la más fuerte entre los materiales en que se encuentra el silicio, sino que también es la base del esqueleto de la estructura de los silicatos.

Los estudios de difracción de rayos X de innumerables silicatos, se ha efectuado, dando por resultado la aclaración que la construcción del bloque básico, es un tetrahédro con el silicio en el centro y 4 átomos de oxígeno en los vértices; la distancia O-O es de aproximadamente 2.6 A Fig. 1-4-1, los tipos diferentes de estructura encontrados en los diferentes silicatos están ba-



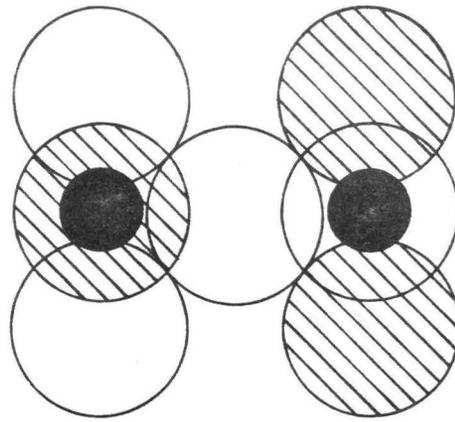
TETRAEDRO SILICON OXIGENO (ESQUEMATICO)  
EL ATOMO DE SILICON ESTA LOCALIZADO EN  
LA CAVIDAD FORMADA POR LOS CUATRO  
OXIGENOS.

FIG. 1-4-1

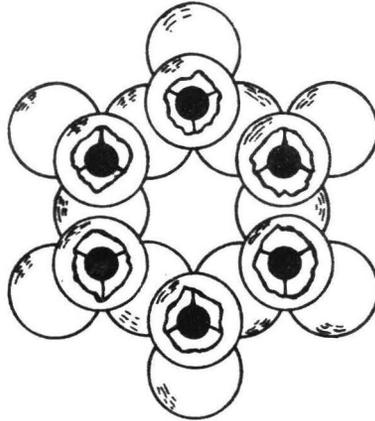
sados únicamente en las combinaciones de grupo tetraédricos silicio-oxígeno. De todas las teorías que tratan de explicar el origen de los minerales de arcilla las que son más aceptadas por geólogos y mineralogos son las teorías de "arcilla residual" y la de "arcilla transportada". La primera se basa en la suposición de que la formación de las arcillas minerales es el resultado de erosión superficial de las rocas nuevas o también a la acción de soluciones. La teoría de la "arcilla transportada" postula que las arcillas residuales son transportadas por vapor frecuentemente a áreas distantes. Dependiendo del lugar donde finalmente son depositadas, se hace una diferenciación entre arcillas marinas, de río, de agua, ordinarias y otras.

Aunque las últimas contribuciones a la química de los silicatos llegan a la conclusión de que la química coloidal juega en este caso un papel muy importante, la mayoría de los científicos interesados en esta rama de química coloidal no están plenamente convencidas del hecho de que la ciencia coloidal ya había dado una gran contribución a la teoría de la génesis de silicatos desde hace más de un siglo.

Desde el punto de vista de la química coloidal parece correcto el hecho de que los silicatos se forman por medio de varias combinaciones de grupo tetraédricos silicio-oxígeno, que se originan a partir de silicatos simples hidratados y desarrollados con una polimerización por condensación. Las únicas excepciones son los ortosilicatos, la olivina  $(MgFe)_2 SiO_4$ ; el granate,  $Ca_3 Al_2 (SiO_4)_3$ ; el Zircón,  $SrSiO_4$ . En estas estructuras, los cuatro átomos de oxígeno que rodean a cada átomo de silicio no se unen a otro átomo de silicio.



(a)



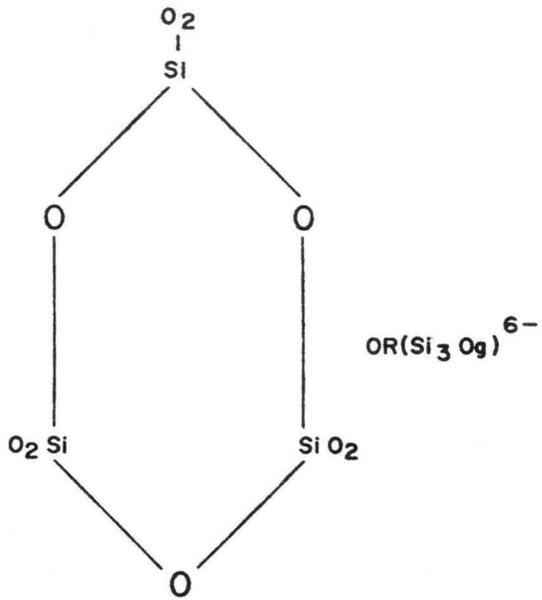
(b)

AGRUPACION DE SILICON-OXIGENO (ESQUEMATICO).

(a) TRISILICATO  $(Si_2O_7)^{6-}$  (b) HEXASILICATO  $(Si_6O_{16})^{12-}$

LA CUBIERTA DE LOS ATOMOS DE OXIGENO HA SIDO  
HABIERTA PARA MOSTRAR LA LOCALIZACION DE LOS  
ATOMOS DE SILICATO

FIG. 1-4-2

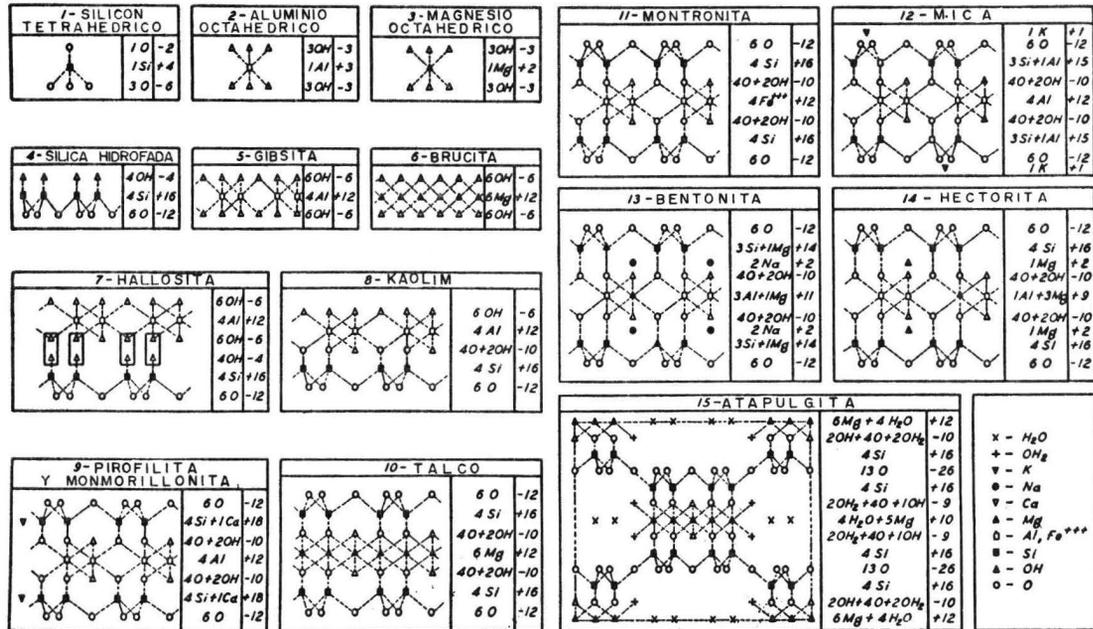


**TRISILICATO**

**fig: 1-4-3**

Por lo tanto, cada uno retiene una carga negativa porque sólo se satura la mitad de su carga negativa total con la unión simple al silicio. Esta deficiencia se balancea con cationes metálicos. Dos tetraédros pueden unirse por un vértice únicamente y dan una composición de  $\text{Si}_2\text{O}_7$ . En este caso, todos los átomos de oxígeno excepto el que se comparte en el vértice tienen la posibilidad de reaccionar. El mineral raro benitoïda,  $(\text{BaTiSi}_3\text{O}_9)$ , se compone de tres tetraédros del tipo indicado y el berito,  $(\text{Be}_3\text{Al}_2\text{Si}_6\text{O}_{18})$ , tiene seis. En ambos casos se ha tomado una estructura de tipo anular, como se muestra en la Fig. 1-4-2 (a); 1-4-2 (b); 1-4-3.

En los silicatos de sodio (meta:  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$ ; orto:  $\text{Na}_4\text{SiO}_3$ ) o en los pirógenos,  $\text{CaMg}(\text{SiO}_3)_2$  se unen en una fila sin fin, vértice a vértice. Como dos átomos de oxígeno de cada tetraédro están compartidos se vuelven inertes. Esta cadena puede representarse con la fórmula  $n(\text{SiO}_3)$ , donde  $n$  es el número de grupos originales  $\text{SiO}_4$ . En los anfíbole, por ejemplo,  $(\text{OH})_2\text{Ca}_2\text{Mg}_5(\text{SiO}_n)_2$ , la reacción se ha continuado de tal modo que se formen dos cadenas de pirógeno unidas en cruz. Si se unen tres vértices se obtiene una lámina, formándose un conglomerado hexagonal. Estas láminas son realmente la base de todos los minerales de arcilla, como puede ser confirmado rápidamente comparando las composiciones de varios minerales de la lista de la table en la Fig. 1-4-4. En el caso del cuarzo, la cristobalita y la tridimita, se debe considerar un enrejado de tetraédros unidos en forma tridimensional, donde cada átomo de oxígeno está completamente satisfecho Fig. 1-4-5. Sin embargo, si parte del silicio es remplazado por aluminio, como en el ca



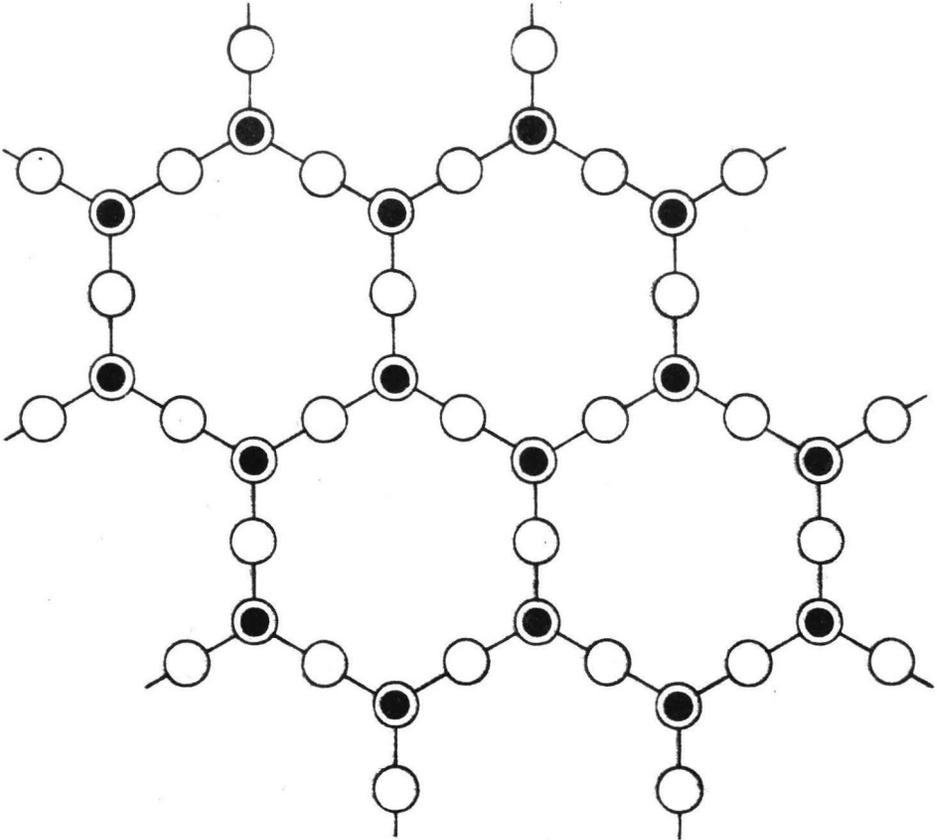
LAS ESTRUCTURAS DE LOS SILICATOS SIMPLES Y DE LAS ARCILLAS (ESQUEMATICAMENTE)

FIG. 1-4-4

so de los feldspatos y las zeolitas, entonces la estructura de los tetraédros unidos se debe balancear con la presencia de cationes metálicos. Como resultado se tienen fórmulas como  $\text{Na}(\text{AlSi}_2\text{O}_6)\text{H}_2\text{O}$ .

Los octaédros del hidróxido de aluminio se juntan para formar láminas de grupos hidroxilo empaquetados, entre los cuales los átomos de Al se colocan de tal forma que permanecen equidistantes a seis grupos hidroxilo. Debido a la valencia del Al, sólo dos terceras partes de las posiciones posibles están ocupadas por iones Al en esta lámina estructural, conocida como gibbsita,  $(\text{Al}_2(\text{OH})_6)_n$ . El mineral brucita,  $(\text{Mg}_3(\text{OH})_6)_n$ , es de estructura similar, pero en este caso todas las posiciones posibles se encuentran cubiertas por el magnesio. Fig. 1-4-6. Los minerales de arcilla más importantes están constituidos por láminas de sílice y condensación de láminas de gibbsita o brucita. Hay un mineral que no cae en estos grupos; la halosita. Ninguna de las estructuras que se han propuesto para este mineral parece ser aceptada como general.

Halosita: Una teoría considera a la halosita como una lámina de gibbsita sobrepuesta sobre una lámina de sílice hidratada en la dirección de eje C. Estas dos láminas están unidas sólo por valencia secundaria o fuerzas de Van der Waals. Fig. 1-4-4, No. 7. Si la halosita se calienta a una temperatura superior a los 50°C. se destruye la estructura original. En este momento se condensan las láminas de alúmina y sílice, sosteniéndose unidas por una



CONGLOMERADO ESTRUCTURAL DE UNA LAMINA TETRAEDRICA  
SIMETRICA SILICON-OXIGENO (ESQUEMATICO).

LA MANCHA NEGRA REPRESENTA AL SILICIO, LOS CIRCULOS  
BLANCOS OXIGENOS O GRUPOS HIDROXILOS

FIG. 1- 4-5

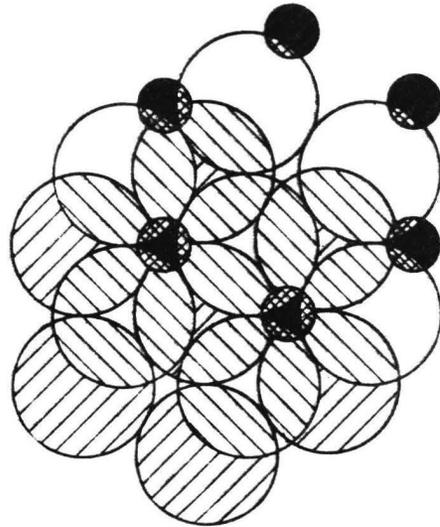
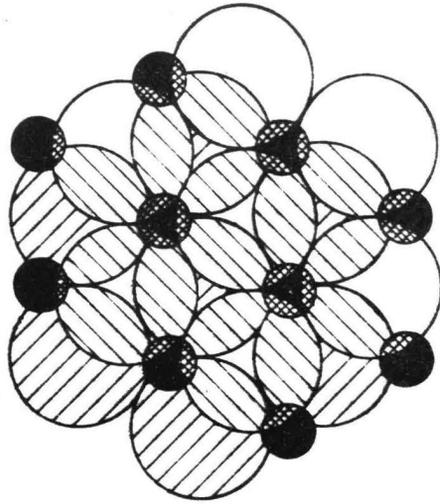
unión de oxígeno simple. El resultado es una estructura que es bastante similar, si no absolutamente idéntica a la del mineral de arcilla caolinita. Esta idea, sin embargo, no concuerda con la opinión de Bragg en el sentido de que existe una regla general de los silicatos que contienen grupos hidroxilos o sea que éstos no están unidos al silicio.

La otra teoría objeto a esta explicación, el no dar una razón satisfactoria de cómo se mantienen unidas las láminas hidratadas.

La segunda teoría trata de explicar la estructura considerando que hay tetraédros de sílice invertidos en forma alternada, con sustituciones de OH por O para balancear las cargas. De acuerdo a este arreglo, el agua adicional que se necesita para cumplir con la fórmula  $Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 \cdot 4H_2O$  se encuentra libre químicamente entre las láminas basales. El cambio a la forma anhidra se lleva a cabo por pérdida de agua entre los planos basales y la condensación de dos grupos OH adyacentes.

La existencia de datos suficientes para mostrar que la halosita no tiene una estructura homogénea, ya ha sido aparentemente descartada por completo. Estos datos demuestran que la halosita está compuesta de unidades que se mantienen unidas sólo por fuerzas de Vander Waals y que varían desde una alineación definida hasta una orientación al azar.

El grupo Caolín: La caolinita,  $Al_2(Si_2O_5)(OH)_4$ , el miembro más común de este grupo, es también el único que ha sido estudiado con mayor detalle. Está compuesto por una lámina de gibbsita condensada con una lámina tetraédrica de sílice Fig. i-4-4; No. 8 Los



CONSTITUYENTES BASICOS DE LA ARCILLA MINERAL (ESQUE-  
 MATICAMENTE). (ARRIBA) BRUCITE,  $Mg(OH)_2$ . LOS ATOMOS  
 DE MAGNESIO ENTRE LAS DOS CAPAS DE GRUPOS HIDRAXILOS,  
 PUEDEN VERSE CLARAMENTE.

(ABAJO) GIBBSITA,  $Al(OH)_3$ . LOS GRUPOS  
 HIDROXILOS EN LAS CAPAS CUBIERTAS, HAN SIDO VUELTAS  
 TRANSPARENTES, PARA MOSTRAR LA LOCALIZACION DE LOS  
 ATOMOS DE ALUMINIO QUE SE ENCUENTRAN ENTRE LAS DOS  
 CAPAS.

FIG. 1-4-6

grupos tetraédricos en una lámina simple están unidos por tres esquinas para dar estructura hexagonal. Esta estructura asimétrica también da una explicación para la ausencia de cristales realmente grandes.

La Dickita y la Nacrita,  $\text{Al}_2(\text{Si}_2\text{O}_5)(\text{OH})_4$ , difieren de la caolinita en su estructura sólo por la rotación de las capas, cuando se sobreponen unas a las otras. Los tres minerales son de estructura monoclinica.

Minerales del tipo mica: La muscovita,  $\text{KAl}_2(\text{AlSi}_3\text{O}_{10})(\text{OH})_2$ , el miembro más importante de este grupo está compuesto de una capa de gibbsita atrapada entre dos láminas de sílice condensados en ella. En la lámina de sílice cada cuatro átomos de silicio es remplazado por un ion de Al. Este da al cristal un exceso de carga negativa localizada directamente en la capa de superficie. Está balanceada por iones de potasio, que actúa como unión a la siguiente doble capa. El potasio, puede actuar de este modo porque su diámetro es mayor que el de un círculo que se puede colocar dentro del arreglo hexagonal del tetraédro silicio oxígeno en una lámina de sílice Fig.1-4-2b.

Paragonita,  $\text{NaAl}_2(\text{AlSi}_3\text{O}_{10})(\text{OH})_2$ : La única diferencia entre este mineral y la muscovita es la substitución del potasio por el sodio. Esta arcilla no es de gran importancia. El caso es el mismo con otros minerales del tipo mica, como la Biotita, que presenta un remplazamiento de  $\text{Al}_2$  con  $(\text{Mg}, \text{Fe})_3$ .

La margarita es de interés, porque las láminas de tetraédro unidas difieren de la estructura de la mica en que se remplaza un Si por un Al. Su compo

sición química corresponde a la fórmula  $\text{CaAl}_2(\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_{10}) (\text{OH})_{10}$ . La carga negativa localizada en la doble lámina está duplicada y como resultado hay una adsorción de iones de calcio divalentes en vez de los monovalentes de sodio o potasio.

Talco: Una capa de brucita está contenida entre dos de sílice en las cuales no hay sustitución alguna. Esto da como resultado la fórmula  $\text{Mg}_3(\text{Si}_4\text{O}_{10})(\text{OH})_2$ . La estructura es neutra y por lo tanto ningún álcali u otra clase de ión se necesita para balancear una carga negativa.

La pirofilita consiste de una capa de gibbsita contenida entre dos de sílice. Ninguna de las capas presenta sustituciones y el cristal es, por lo tanto, neutro.

El Grupo Monmorillonita: En este grupo el mineral monmorillonita es el más común. Se ha encontrado que está compuesto de una lámina de gibbsita entre dos láminas de sílice tetraédrica Fig. 1-4-4 No. 13.

La unidad individual se mantiene junta de una manera bastante floja, en dirección del eje C, con un contenido de agua entre sí. Esta estructura está balanceada y por lo tanto no puede presentar muchas propiedades presentadas por las bentonitas. Más recientemente se ha sugerido un cambio en esta estructura, de acuerdo a ciertas ideas especiales, por lo cual puede decirse que cada tetraédro de la lámina de silicio está invertido, de esta manera, se puede considerar que la posición orto es tomada por un grupo hidroxilo el cual desbalancea la estructura.

Silicatos solubles: Comprenden un grupo de productos químicos los cuales son producidos mediante la variación de la cantidad y proporciones de óxido de sodio, bióxido de silicio y agua. Esto proporciona una amplia escala de propiedades físicas químicas que pueden aplicarse en diversas industrias como la de jabones y detergentes, adhesivos, compuestos para limpieza, cementos, pegamentos, papel, plantas de tratamiento de agua, inhibidores de corrosión, base de catalizadores, defloculantes, etc., se encontró valioso el estudio de los silicatos solubles, ya que éstos tienen propiedades que, de manera eficiente y económica, resuelven muchos problemas de aglutinamiento. Los silicatos de sodio que fueron utilizados en estas pruebas, se fabrican a altas temperaturas por combinación de álcali y arena. El resultado es un vidrio el cual puede disolverse por procesos especiales, para producir las diversas soluciones de silicato.

Teóricamente, el álcali y el bióxido de silicio pueden combinarse en cualquier proporción, pero los productos comerciales actuales no exceden una relación de  $\text{Si-O}_2$  a álcali de 4 a 1 por peso, debido a la pequeñísima solubilidad de los silicatos fundidos por encima de esta relación.

Relación: Las composiciones de silicatos, que son sales químicas definidas, pueden ser identificadas por fórmulas específicas. Por ejemplo, el metasilicato anhidro se designa adecuadamente por  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$ .

La mayoría de los silicatos, sin embargo, son combinaciones de óxido de

silicio y álcali que requieren fórmulas que muestren su relación. Por ejemplo, un silicato con una relación en peso de 1 parte de álcali y 3.22 de bióxido de silicio, sería  $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$  de 3.22. Es importante, por lo tanto, identificar al silicato requerido, especificando la relación de sílice a álcali y la concentración.

Como una molécula de  $\text{Na}_2\text{O}$  pesa aproximadamente lo mismo que una molécula de  $\text{SiO}_2$ , la relación molecular y por peso, es casi igual.

Consecuentemente, se ha vuelto costumbre el usar relaciones en peso para silicatos de sodio con más sílice que el metasilicato (1:1).

Propiedades de los silicatos solubles: Los silicatos que son menos alcalinos que el metasilicato forman soluciones coloidales. Como adhesivos pegan por pequeñas pérdidas de cantidades de agua. Las soluciones con un bajo contenido de álcali son relativamente pegajosas.

Cuando las proporciones de álcali aumentan, las soluciones se hacen más pegajosas. La naturaleza coloidal se manifiesta por el hecho de que el punto de ebullición de la solución es un poco mayor que el del agua, también el punto de fusión del silicato es ligeramente más bajo que el del agua.

El silicato de 41<sup>2</sup>Bé se congela a sólo un grado o dos, abajo del punto de fusión del agua y se vuelve opaco y blanco. En la congelación hay un rápido crecimiento de masas cristalinas largas que contienen un porcentaje mayor de agua que la solución de 41<sup>2</sup>Bé. Cuando esta solución se calienta ligera-

mente los cristales tienden a flotar. A menudo sucede que los tambores o ca  
rros tanques, si se congelan y después se derrite su contenido, tienen dos ca  
pas, una de silicato concentrado al fondo y otra de solución relativamente di  
luida en la parte superior. Estas capas son fácilmente mezclables por agi  
tación vigorosa o por bombeo, de modo que la solución será idéntica en todas  
sus características a la original.

Las soluciones con una densidad de 60<sup>g</sup> Bé no pierden su transparencia al  
congelarse, pero se endurecen y finalmente se vuelven quebradizas. Además,  
cuando se calientan a temperaturas ordinarias no se separan en porciones con  
centradas y diluidas. Las soluciones pueden almacenarse por largos periodos  
en recipientes de acero u otros materiales inoxidables, herméticamente cerra-  
dos.

No debe usarse recipiente de aluminio, fierro galvanizado o zinc, debido  
a la posibilidad de que se forme hidrógeno gaseoso que puede expanderse y  
posiblemente reviente el tambor.

Los silicatos reaccionan lentamente con el vidrio. Absorben bióxido de  
carbono del aire y pierden agua por evaporación. Todos estos factores causan  
cambios considerables en la viscosidad. El peso específico de las soluciones  
de silicato aumenta con la concentración. Para una concentración dada de só  
lidos totales, la solución con la mayor relación de álcali tiene el más alto pe  
so específico. Este disminuye cuando aumenta la temperatura. Entre más con  
con

centrada es la solución, más pequeño es el coeficiente de expansión.

El  $P_H$  (actividad del álcali) de diversas soluciones (que fueron utilizadas como aglutinantes en las experiencias posteriormente descritas) a varias concentraciones se muestran en una tabla posterior. Además, se demuestra el efecto de la disminución del  $P_H$  con el aumento de  $SiO_2$  y el cambio en el  $P_H$  con la concentración. Las titulaciones electrométricas con ácidos muestran que los altos  $P_H$  de las soluciones de silicato se mantienen hasta que el álcali es neutralizado casi completamente. La capacidad de amortiguamiento o sea la habilidad de la solución para resistir cambios de  $P_H$ , aumenta al incrementarse las proporciones de  $SiO_2$  soluble, por lo tanto, dentro de ciertos límites, la solución de silicato mantendrá un  $P_H$  bastante constante a pesar de la adición del ácido.

**Soles y Geles:** Todos los silicatos de sodio muestran reacción alcalina. Puede agregarse ácido diluido para neutralizar gran parte del álcali sin formar un gel.

Cuando se neutraliza el álcali en una solución concentrada, se precipita la sílice como ácido silícico y se obtiene un producto completamente diferente. A la concentración adecuada se forma un gel.

Una de las más interesantes características de los silicatos de sodio es su capacidad para formar soles y geles. Cuando la solución de silicato se mezcla con una solución ácida, la mezcla se vuelve opalescente y así la concentración

tración de sílica es mayor del uno o dos por ciento, se cuaja y forma un gel. Las soluciones con una baja concentración de  $\text{SiO}_2$  forman soles de sílice cuyas partículas coloidales muy hidratadas están negativamente cargadas, excepto soluciones ácidas moderadamente concentradas. Todos los ácidos o materiales que formen ácidos como el cloro, bióxido de azufre, sales de amonio, bisulfato, silicofluoruros de sodio y bicarbonatos, forman soles o geles bajo estas condiciones. Las soluciones de aluminato de sodio, zincatos y plumbatos, también forman geles con soluciones de silicatos solubles.

También puede efectuarse una precipitación con varios líquidos los cuales tienden a deshidratar la solución de silicato. Por ejemplo, el alcohol, la glicerina, la salmuera y las soluciones concentradas de amoniaco tienden a precipitar. Las soluciones concentradas de silicato de sodio. Tales precipitados pueden ser redissueltos, pero la segunda disolución tiene características diferentes de la solución original de silicato, especialmente en viscosidad.

El silicato de sodio es precipitable por la mayoría de las sales de metales pesados, tales como el calcio, el magnesio, el aluminio, el titanio, el cobre y el plomo. Se cree que los precipitados contienen ácidos silícicos libres junto con un silicato metálico. Los materiales orgánicos como la caseína, el hule de látex, el azúcar de caña o remolacha, el almidón y las resinas sintéticas, son compatibles con el silicato de sodio y se encuentran mezclados en productos como adhesivos y recubrimientos.

Composición promedio de las soluciones de silicato de sodio usadas para aglutinar. (Ref. 45).

Nombre del producto	Relación $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$	% $\text{Na}_2\text{O}$	% $\text{SiO}_2$	Visc. Cp a 20°C	Dens. Aprox. en K/Lt. 20°C
"N"	3.22	8.90	28.7	41.0	180
"O"	3.22	9.6	29.5	42.2	400
"STAR"	2.50	10.6	26.5	42.2	60
"C"	2.0	18.00	36.0	59.3	70,000

Para la aplicación deseada, la selección del silicato apropiado debe cubrir varios requisitos, o sea, tiempo que transcurrirá para que se combine la superficie, profundidad que debe penetrar el silicato para obtener la dureza requerida, si conviene la rigidez pronta o no de las partes unidas, ciertas características fundamentales y propiedades de los silicatos solubles, se explicarán a continuación, en el orden en que se fueron aplicando para cumplir requisitos de este uso específico.

**Resistencia a la humedad:** Las películas son permeables o porosas pero se pueden volver insolubles. El agua puede ser removida del silicato y a su vez adquirir gran resistencia a la rehidratación. Puesto que la cantidad de humedad retenida por una película de silicato es gobernada primeramente por la temperatura a la cual se le ha sujeto, el aire seco casi nunca es adecuado para una película o ligadura que ha sido expuesta a la interperie. El cocimiento, muchas veces es el mejor procedimiento de cura. Al principio la temperatura

debe elevarse lentamente a 200 - 210°F para remover el exceso de agua después se calienta a una temperatura de 300 - 400°F los calentamientos rápidos de la película húmeda deben de evitarse, puesto que puede formarse vapor, el cual vuelve la estructura ampollosa o fofa. El calentamiento infrarojo es muchas veces útil.

Los agentes que pueden ser usados para aumentar la resistencia a la humedad de las ligaduras con silicatos son, casi cualquier compuesto ácido o metal pesado que reaccione con el silicato causando un ajuste químico; la reacción es generalmente instantánea, tanto, que esos materiales son aplicados como un post-tratamiento. Acido clorhídrico, sulfato de magnesio, sulfato de aluminio, bórax y metaborato de sodio,  $\text{CO}_2$  Temp., son reactivos típicos. Estos son aplicados generalmente en soluciones de 5 al 10%.

Hay otros agentes que pueden ser disueltos lentamente en agua y posteriormente son calentados a 200 - 210°F, produciendo películas capaces de ser impermeables al agua. A temperatura ambiente el silicofluoruro da los mejores resultados. La suma de los agentes utilizados debe ser aproximadamente 7% relativo al silicato líquido.

Estos son algunos agentes insolubles los cuales reaccionan con el silicato aun a temperaturas elevadas (400 - 500°F), ejemplos son, el Kaolinito y minerales, los cuales se descomponen en ácido caliente.

Resistencia a la temperatura: Silicatos anhidros tienen extraordinaria resistencia a las temperaturas elevadas. Completamente deshidratados los silicatos

no empiezan a ablandarse hasta una temperatura alrededor de 1,200°F. En presencia de arcillas se forma una ligadura de cerámica que permite una temperatura de 3,200 - 3,400°F, dependiendo del contenido de alumina en la arcilla.

**Rigidez:** Los silicatos no son usados cuando un alto grado de flexibilidad es requerida. Sin embargo, un grado de flexibilidad moderado es obtenido por la adición de un plastificante a la solución de silicato; algo típico, es la glicerina en 1 - 5% o una solución de azúcar. Un 30% de sorbitol puede ser usado pero el silicato debe primero estar diluido evitando que se espese demasiado. Añadir látex es otra posibilidad para este propósito.

## I-5 ADSORCION

Carbones como adsorbentes: El carbón es probablemente el adsorbente más viejo que se conoce. De hecho el carbón de madera, se puede considerar el primer "producto químico" hecho por el hombre, después de haber obtenido el primer fuego artificial

Es bien conocido que las fuerzas de Vander Waals son responsables de la adsorción en la mayoría de sus aplicaciones en donde la adsorción de gases es practicada. La adsorción de líquidos puede ser diferente y será considerada más adelante.

El proceso de adsorción como tal, no es selectivo en lo que a las fuerzas de adsorción concierne. Esto puede ser influenciado por la textura de los carbones, pudiera ser controlado de tal manera que la acción de tamiz de las moléculas sea apreciable.

La principal ventaja, de los carbones en los procesos de adsorción, parece ser la gran área superficial, ésto se ofrece a un bajo precio. Especialmente en el caso de adsorción de gases, donde los poros estrechos son efectivos, el área específica superficial de los carbones producidos para este propósito puede ser enorme (del orden de  $1,000 \text{ m}^2/\text{gr}$ ). Un aumento de porosidad proporciona un incremento de la energía de adsorción (de Boer and Custer, 1934). Los carbones usados para adsorción de gases en general son manufacturados en forma de partículas con dimensiones del orden de varios milímetros y de formas irregulares.

En varias aplicaciones el carbón es impregnado con sustancias para mejorar su capacidad y especialmente su selectividad. En algunas de estas aplicaciones el carbón parece funcionar como un soporte inerte, existiendo la posibilidad de obtener, para una masa dada de carbón un área superficial activa a cubrir por el material impregnante, por supuesto, el cambio de textura del carbón original y del impregnado pueden ser diferentes lo cual debe tomarse en cuenta.

Diversos mecanismos de la adsorción física: Adsorción en superficies planas: El más sencillo, pues no presenta problemas de condensación capilar y la adsorción se trata según el modelo propio.

Para el cálculo de área específica de los sólidos, es importante determinar el volumen de adsorbato necesario para cubrir la superficie con una monocapa de moléculas de dicho adsorbato.

Es necesario conocer además el área transversal de la molécula de adsorbato, que coincide en el caso de una superficie plana con la superficie del sólido cubierta por cada molécula de adsorbato.

El área específica del sólido se puede expresar:

$$A_s = a_m n_m v_m \quad \text{Ec. [5-1]}$$

Donde;

$a_m$  = Área cubierta por una molécula del adsorbato

$n_m$  = Número de moléculas de adsorbato por unidad de volumen adsorbido

$v_m$  = Volumen adsorbido por unidad de masa del sólido, al formarse la monocapa (o volumen de la monocapa).

$A_s$  = Area específica (área del sólido por unidad de masa).

El valor  $a_m$  puede determinarse a partir de la magnitud de la molécula de adsorbato utilizado y del modelo de empaquetamiento de las moléculas durante el proceso de adsorción.

Según Brunauer (Ref. 47), el área cubierta por una molécula de adsorbato en el estado adsorbido está dada por

$$a_m = 1.091 (M/N_o \rho_o)^{2/3} \quad \text{Ec. 1-5-2}$$

Donde;

1.091 : Factor geométrico que se obtiene al suponer un empaquetamiento hexagonal de las moléculas de adsorbato.

$M$  : Masa molecular del adsorbato.

$N_o$  : Número de Avogadro.

$\rho_o$  : Densidad del adsorbato al estado líquido.

El número de moléculas por unidad de volúmen de adsorbato es:

$$N_m = \frac{N_o \rho_o}{M} \quad \text{Ec. 1-5-3}$$

El principal problema que se presenta para calcular el área específica de una superficie plana, es el de determinar  $V_m$ . Las teorías de la adsorción permiten calcular este valor.

Adsorción monomolecular: Langmuir (Ref. 54), establece que estando el

sistema en el equilibrio las velocidades de adsorción y desorción son idénticas.

$$V_a = V_d$$

La teoría se basa en la siguiente idealización:

- (a) Las moléculas adsorbidas pueden formar cuando más una monocapa.
- (b) Considera que la superficie del sólido es homogénea (significando que todos los sitios de la superficie tienen idénticas propiedades con respecto a la adsorción).
- (c) Las moléculas del adsorbato son independientes una de otra, o sea que no hay interacción entre ellas.

Basándose en la hipótesis anterior y considerando un sistema adsorbato-sólido, las condiciones de presión, temperatura y volumen dadas, se tiene que la velocidad de adsorción es proporcional a la presión en la fase gaseosa y a la superficie descubierta (o libre para la adsorción), o sea:

$$V_a = KP A(1-\Theta) \quad \text{Ec. 1-5-5}$$

Siendo:

- K: Constante de proporcionalidad.
- P: Presión de equilibrio.
- A: Superficie total de sólido.
- $\Theta$ : Grado de recubrimiento (fracción de la superficie cubierta,  $\Theta$  puede tomar valores de 0 a 1).

La velocidad de desorción es proporcional a la superficie cubierta y al nú

mero de moléculas que poseen la energía suficiente para desorberse luego.

$$V_d = K' A \Theta e^{-E/RT} \quad \text{Ec. 1-5-6}$$

Donde  $e^{-E/RT}$  representa a la proporción de moléculas que posee la energía  $E$  suficiente para poder desorberse.

$$\text{En equilibrio } KPA(1-\Theta) = K' A \Theta e^{-E/RT} \quad \text{Ec. 1-5-7}$$

Adsorción multimolecular: Brunauer, Emmett y Teller, abreviado B.E. T. (Ref. 47) extendieron los conceptos de Langmuir para el caso de la adsorción, se puede realizar de tal manera que es posible encontrar una película adsorbida con un espesor de varias capas unimoleculares.

B.E.T. aplicaron el postulado de Langmuir de la igualdad en el equilibrio de las velocidades de adsorción y desorción, a cada una de las capas de espesor 0, 1, 2, 3, ....., veces el diámetro molecular; obteniéndose una expresión semejante a la expresión 1-5-7, en efecto.

$$K_i' A_{i-1} = K_i A_i e^{-E_i/RT} \quad \text{Ec. 1-5-8}$$

en donde el índice  $i$  indica la capa cuyo espesor es  $i$ -veces el diámetro molecular,  $K_i$  y  $K_i'$  son las constantes de proporcionalidad para las capas respectivas.  $E_i$  es el calor de adsorción para esta misma capa y  $A_i$  es la extensión de la superficie correspondiente a esta  $i$ -ésima capa; esta es una ecuación generalizada para todas las capas desde  $i = 0$  hasta  $i = \infty$ .

Supone además, que el calor de adsorción para la primera capa es constante y lo denomina  $E_{ads}$ , para las capas superiores basándose en el hecho de que las fuerzas de Vander Waals tienen un corto radio de acción, el calor correspondiente será igual para todas las demás capas al calor latente de condensación  $E_1$ . Otra de las simplificaciones consiste en considerar la relación entre  $K_i$  y  $K_i'$  como constante para todas las capas.

Las ecuaciones correspondientes a las capas así consideradas desde  $i = 0$ , hasta  $i = \infty$ , forma un sistema de ecuación simultánea que se resuelve por medio del cálculo diferencial.

El área total del sólido está dada por,

$$A = \sum_{i=0}^{\infty} A_i \quad \text{Ec. 1-5-9}$$

y el volumen total adsorbido es

$$V = V_0 \sum_{i=0}^{\infty} i A_i \quad \text{Ec. 1-5-10}$$

Con  $V_0$  el volumen adsorbido por un centímetro cuadrado de la superficie al quedar cubierto con una monocapa completa. Se sigue que:

$$AV_0 = V_m \quad \text{Ec. 1-5-11}$$

por lo tanto

$$\frac{V}{AV_0} = \frac{V}{V_m} = \frac{\sum_{i=0}^{\infty} i A_i}{\sum_{i=0}^{\infty} A_i} \quad A_i$$

$$\text{Ec. 1-5-12}$$

Dando como resultado final

$$\frac{V}{V_m} = \frac{CV}{(1-X)(1-X+CV)} \quad \text{Ec. 1-5-13}$$

donde

$$C = e^{-(E_{\text{ads}} - E_1) / RT} \quad \text{Ec. 1-5-14}$$

y  $X = P/P_s$  La presión relativa.

Graficando  $\frac{X}{V(1-X)}$  contra  $X$ , en el intervalo 0.05 X 0.30 se obtiene una región lineal cuya pendiente esté dada por:

$$\alpha = \frac{C-1}{V_m C} \quad \text{Ec. 1-5-15}$$

y su ordenada al origen es

$$\beta = \frac{1}{V_m C} \quad \text{Ec. 1-5-16}$$

entonces;

$$V_m = \frac{1}{\alpha + \beta} B \quad \text{Ec. 1-5-17}$$

Adsorción tomando en cuenta la heterogeneidad de la superficie y las interacciones adsorbato-adsorbato: En la mayoría de los casos la superficie de un sólido es altamente heterogénea. Las pruebas de ésto son muy variadas.

Una de ellas es que el calor de adsorción baja de una manera considerable con el grado de recubrimiento, ésto sucede porque a medida que el recubrimiento aumenta, los sitios de mayor energía de adsorción se van reduciendo.

Bastantes isobaras de adsorción (que indican el volúmen adsorbido en función de la temperatura a presión constante) presentan varios máximos, lo cual indica que existen sitios de naturaleza diferente correspondiendo cada naturaleza a un máximo. Es de hacerse notar que cada máximo por situarse a una temperatura diferente, corresponde a una energía de adsorción diferente.

La heterogeneidad de la superficie es una variable muy difícil de tratar, porque para explicar la adsorción es necesario previamente suponer una distribución de energía de adsorción de acuerdo con los sitios disponibles en la superficie. Si se supone por ejemplo una distribución de energía de tipo Gaussiana y se define;

$$n_i = n_0 e^{-(E_i - E_0)} \quad \text{Ec. 1-5-18}$$

siendo  $n_i$  el número de moléculas con energía  $E_i$  y  $E_0$  la energía de referencia de tal manera que si  $E_i = E_0$  entonces  $n_i = n_0$ .

Si en la ecuación de Langmuir se introduce la suposición anterior resulta la ecuación de Freundlich;

$$V = KP^{(1/n)} \quad \text{Ec. 1-5-19}$$

en donde K y n son constantes, P es la presión de equilibrio y V el volumen adsorbido.

Las interacciones adsorbato-adsorbato (interacciones laterales) reducen el calor de adsorción. En efecto, una superficie homogénea pero cubierta de un cierto número de moléculas adsorbidas, posee un potencial considerable más

bajo que una superficie libre si se toma en cuenta la repulsión entre las moléculas adsorbidas.

Si se supone que la energía de adsorción disminuye con el recubrimiento linealmente debido a las interacciones adsorbato-adsorbato se tiene;

$$E_{\text{ads}} = E_0 - (\gamma RT) \Theta \quad \text{Ec. 1-5-20}$$

entonces la expresión de la isoterma resulta:

$$\lambda P = \left( \frac{\Theta}{1-\Theta} \right) e^{-(\Delta E/RT)} \quad \text{Ec. 1-5-21}$$

donde  $\lambda$  es el coeficiente de adsorción (cuando  $\Theta = 0$  y  $E$  es la variación del calor de adsorción, al suponer

$$\Delta E = -\gamma RT\Theta \quad \text{Ec. 1-5-22}$$

se obtiene la isoterma de Temkin

$$\lambda_0 P = \frac{\Theta}{1-\Theta} e^{(\gamma \Theta)} \quad \text{Ec. 1-5-23}$$

En el caso de la adsorción física, la ecuación B.E.T. da cuenta de la adsorción multimolecular ya que la heterogeneidad de la superficie resulta despreciable cuando se ha formado la primera capa. Por lo tanto, es el método más usado para determinar el área de un sólido.

Descripción general del aparato: El aparato en el cual se realizaron los experimentos de adsorción estático denominado "Analizador Orr para el volumen de poros y superficie", modelo 2100 marca Micromeritics.

En la Fig. 1-5-1, se muestra un diagrama del aparato, el cual consta fundamentalmente de los siguientes componentes:

- (1) Detector de presión.
- (2) Sistema de conexión.
- (3) Sistema de calentamiento de los portamuestras.
- (4) Sistema de regularización de la temperatura del aparato.
- (5) Sistema de vacío.
- (6) Termómetro para medir bajas temperaturas.

El detector de presión (1), consta de cuatro termistores, dos están conectados directamente con el sistema de vacío, y sirven como referencia; los otros dos se utilizan para registrar presiones que van desde  $10^{-4}$  mm. de Hg hasta  $10^3$  mm. de Hg. La corriente que circula por los termistores es registrada en un galvanómetro, para cada presión que se suministra en el sistema, la corriente en los termistores variará y para efectuar una lectura de presión será necesario equilibrar a cero (una posición de referencia fija) el galvanómetro, por medio de un conjunto de resistores calibrados de antemano.

La posición en la lectura de las dos escalas de presión es de  $0.03\% \pm 2(10)^{-3}$  mm. de Hg., para presiones menores de 10 mm. de Hg. y de  $0.15\% \pm 0.1$  mm. de Hg., para presiones mayores de 10 mm. de Hg.

Cada vez que se realice una prueba se debe calibrar a cero el galvanómetro, realizándose esto cuando el sistema se encuentra en un vacío de  $10^{-6}$  mm. de Hg.

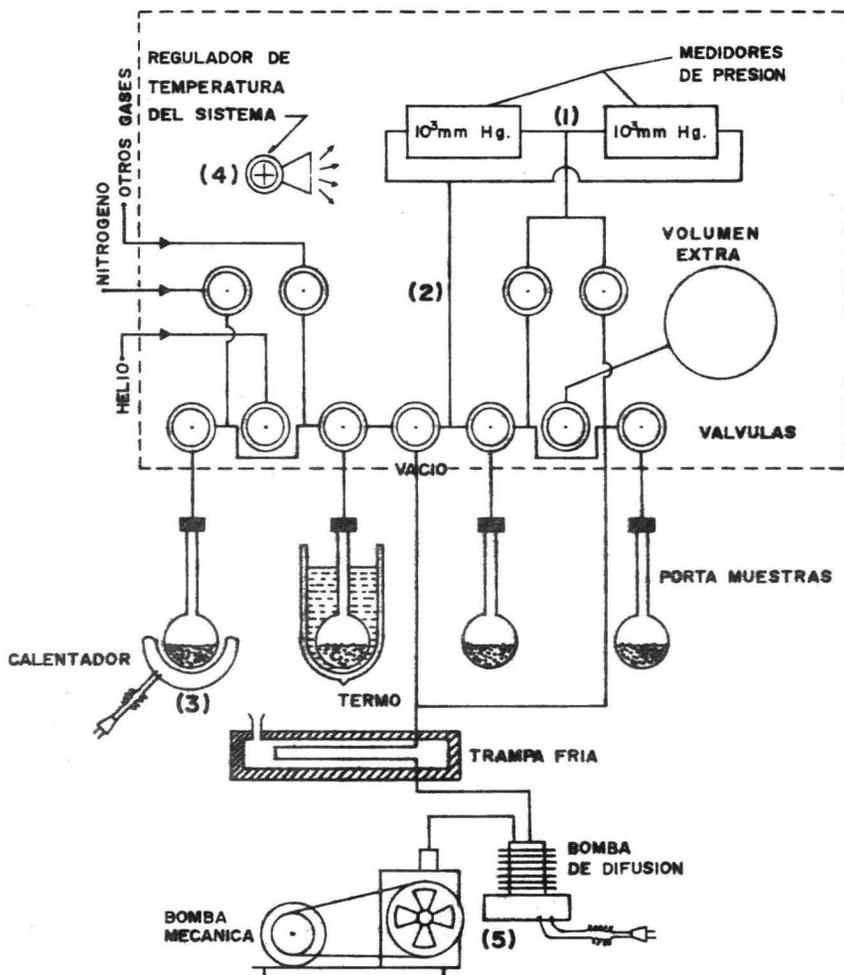


FIG. 1.5.1 - DIAGRAMA DEL APARATO DE ADSORCION VOLUMETRICO MICROMERITICO 2100.

El sistema de interconexión (2), está construido en tubo de acero inoxidable, sirva para unir entre sí al sistema de vacío y al detector de presión con los suministros de los diferentes gases o vapores que sirven como adsorbatos y a las cuatro portamuestras.

Para mantener los diferentes sistemas del aparato, aisladas unas de las otras, se utilizan válvulas de metal inoxidable de gran precisión, cuyos empaques son de teflón, material resistente a muchas sustancias corrosivas.

El sistema para desgasificar (3), las muestras de sólidos, consta de varios hornos cuya temperatura se puede regular por medio de transformadores instalados en el aparato y de termopares para registrar la temperatura del horno.

Para mantener la temperatura interior del aparato constante, se utiliza una resistencia conectada a la salida de un ventilador que hace que el aire circule continuamente por el interior del aparato, manteniéndolo a una temperatura fija de 34°C.

Ya que es necesario desgasificar completamente los sólidos, el aparato cuenta con un sistema de alto vacío (5) formado por una bomba mecánica de aceite marca Welch modelo 1402 B, que suministrará un vacío primario del orden de  $10^{-4}$  mm. de Hg. conectada en serie con una bomba de difusión de aceite marca Consolidated Vacuum Corp., modelo VMF-10, la cual suministra un vacío de  $10^{-6}$  mm. de Hg. Para mejorar el vacío se dispone de una trampa fría conectada entre la bomba de difusión y el sistema de interconexión.

Como es necesario conocer la temperatura del baño a baja temperatura que se utiliza para trazar una isoterma, el aparato cuenta con un termómetro de bajas temperaturas (5), pudiendo medir temperaturas entre 74 y 78°K, mismo que está formado por un termistor acoplado a un galvanómetro.

Operación: La superficie del sólido por estudiar debe encontrarse libre de impurezas, como son: el agua y los gases, por lo que se debe desgasificar; procedimiento que se realiza de la siguiente manera:

En un portamuestras previamente pesado, se coloca una determinada cantidad de sólido, cuando es una sustancia finamente dividida es necesario poner un tapón de fibra de vidrio en la entrada del portamuestras, para evitar variaciones en el peso del sólido y el deterioro de las válvulas del sistema que, ocasionarían errores en las mediciones.

Los portamuestras se conectan al aparato por medio de una conexión cuyos empaques son de teflón, para que haya un sellado hermético.

Con todas las válvulas cerradas se procede a hacer funcionar el sistema de control de temperatura del aparato, enseguida se conecta el sistema de vacío primario y los hornos de calentamiento se conectan a los portamuestras, a una temperatura determinada de antemano. Después se abren las válvulas de los portamuestras y la del vacío lentamente; cuando se ha alcanzado una presión de 0.15 mm. de Hg. se conecta la bomba de difusión de aceite y se continúa la desgasificación durante varias horas a una presión menor de  $10^{-4}$  mm. de Hg.

Medidas de adsorción: Después de desgasificar la muestra durante varias horas, es necesario calibrar el aparato para hacer las mediciones de presión, ajustando a cero el detector de presión cuando el sistema se encuentra en un vacío de  $10^{-6}$  mm. de Hg.

En las mediciones de adsorción en un aparato estático es necesario conocer el volumen total del sistema.

Por lo que se debe determinar el volumen del sistema de interconexión y el volumen del portamuestras incluyendo en él, al volumen real que ocupa el sólido. Al volumen del portamuestra (incluyendo el del sólido), que se encuentra dentro del baño a baja temperatura, se le denomina volumen muerto.

Ya que el volumen del sistema de interconexión es constante, sólo resta de terminar el volumen muerto del portamuestras, éste se determina en función de una diferencia de presiones, es decir: se introduce una presión de helio (gas que no se adsorbe) en el sistema de interconexiones, en seguida se abre la válvula que conecta con el portamuestras observándose una disminución de presión cuando todo el sistema llega al equilibrio.

Es necesario extraer todo el helio que se encuentra en el sistema, abriendo la válvula de vacío y colocando nitrógeno líquido en la trampa fría para acelerar este proceso.

Después de esto, el sólido está de nuevo libre de impurezas y se debe comenzar a trazar una isoterma con el adsorbato seleccionado.

Obtención de una isoterma de adsorción: Dependiendo de las características que se deseen conocer de un sólido, así se deberá de escoger el intervalo de presiones relativas en el cual se va a trabajar.

Una vez seleccionado el intervalo de presiones, se procede a introducir una determinada cantidad de adsorbato a la presión  $P_1$  en el sistema de interconexión. Enseguida se abre la válvula que conecta con el portamuestra correspondiente, el que previamente ha sido colocado en un baño a baja temperatura y se espera a que el sistema alcance el equilibrio a una presión menor, de notada por  $P_2$ .

Para obtener otro punto en la isoterma se cierra la válvula del portamuestra y se coloca otra presión de adsorbato mayor que la anterior, introduciéndose enseguida al portamuestra, midiendo la nueva presión de equilibrio.

Este proceso se continúa hasta que se alcance la presión relativa deseada o la presión de saturación del adsorbato a su temperatura de ebullición.

El tiempo que se debe esperar para que el sistema llegue al equilibrio depende del tipo de sólido, del adsorbato y del intervalo de presiones relativas a que se trabaje, variando desde minutos hasta horas para cada valor experimental determinado.

Cálculo para determinar la cantidad adsorbida: Cálculo del volumen muerto del portamuestra. Este volumen determinado (usando un gas que no se adsorba) a partir de la ecuación de los gases perfectos,

$$PV = nRT$$

Ec. 1-5-24

siendo,  $P$  la presión del gas que se encuentra ocupando el volumen  $V$  a la temperatura  $T$ ,  $n$  el número de moles de dicho gas y  $R$  la constante universal de los gases; tomando en cuenta también la figura siguiente (Fig. 1-5-2), la que muestra el volumen muerto del portamuestra contra el volumen intermedio  $V_i$  y el volumen del sistema de interconexión  $V_d$ .

Donde:

$V_d$ : Volumen del sistema de interconexión a la temperatura  $T_d$ .

$V_i$ : Volumen de una sección del portamuestra a la temperatura  $T_i$ .

$V_s$ : Volumen de la otra sección del portamuestra a la temperatura  $T_s$  del baño de baja temperatura.

Si se denota por  $P_{H1}$  a la presión inicial de helio en el sistema de interconexión y por  $P_{H2}$  a la presión final de helio, después de que se expande en el nuevo volumen que incluye al portamuestra, entonces (como el número de moles no cambia);

$$\frac{P_{H1} V_d}{T_d} = P_{H2} \left( \frac{V_d}{T_d} + \frac{V_i}{T_i} + \frac{V_s}{T_s} \right) \quad \text{Ec. 1-5-25}$$

como se desea conocer el volumen muerto  $V_s$ , resulta que

$$V_s = \left( \frac{T_s}{P_{H2}} \right) (P_{H1} - P_{H2}) \frac{V_d}{T_d} - \frac{V_i}{T_i} \quad \text{Ec. 1-5-26}$$

En la ecuación anterior (1-5-26) se pueden substituir los parámetros fijos durante la prueba.

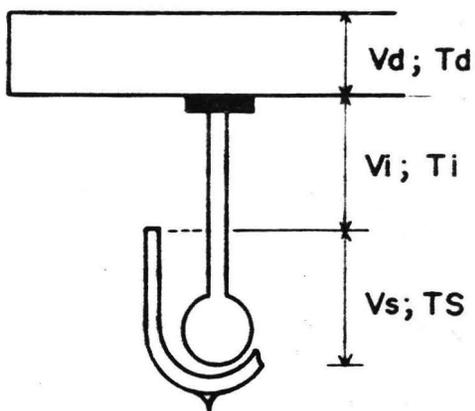


fig. 1-5-2

El valor  $T_i$  se determina suponiendo que el gradiente de temperatura entre el sistema de interconexión y la temperatura del baño a baja temperatura, es lineal, por lo que se puede expresar a  $T_i$  como;

$$T_i = \frac{T_d + T_s}{2} \quad \text{Ec. 1-5-27}$$

La temperatura del sistema de interconexión  $T_d$  es igual a  $307.2^\circ\text{K}$ .,  $V_d$  es igual a  $23.96 \text{ cm}^3$  y  $V_i$  vale  $3.65 \text{ cm}^3$ .

Substituyendo en la ecuación (1-5-27) estos valores y enseguida en la ecuación (1-5-28), resulta que

$$V_s = (P_{H1} - P_{H2}) \frac{23196}{307} - \frac{2(3.65)}{307.2+T_s} \frac{T_s}{P_{H2}}$$

Cálculo del volumen adsorbido: Este volumen puede determinarse utilizando, igual que en la parte anterior, la ecuación (1-5-26) que permite establecer un balance de materia cuando el sistema se encuentra en equilibrio.

Si se denota por  $^{(1)}P_1$  a la presión inicial de adsorbato en el sistema de interconexión y por  $^{(1)}P_2$  la presión final del sistema total en el equilibrio, se tiene que:

$$\frac{^{(1)}P_1 V_d}{T_d} = ^{(1)}P_2 \left[ \frac{V_d}{T_d} + \frac{V_i}{T_i} + \frac{V_s}{T_s} \right] + ^{(1)}n_a R \quad \text{Ec. 1-5-29}$$

donde  $^{(1)}n_a$  representa al número de moles adsorbidas.

Es conveniente referir el volumen adsorbido respecto a las condiciones normales de temperatura y presión (0°C y 760 mm. de Mercurio respectivamente) y por unidad de masa de sólido.

Se debe corregir el volumen  $V_s$  que se encuentra a la temperatura del nitrógeno líquido, por medio del factor  $(1 - \alpha P)$  donde  $\alpha$  es el factor de corrección de la ley de los gases perfectos y  $P$  es la presión de equilibrio del sistema (inicial y final en cada caso).

Introduciendo todas estas condiciones en la ecuación 1-5-30 resulta.

$${}^{(1)}V_a = \frac{273.16}{760M} \left[ {}^{(1)}P_1 - {}^{(1)}P_2 \right] \left[ \frac{V_d}{T_d} \right] - \left[ \frac{V_i}{T_i} + \frac{1 + {}^{(1)}P_2}{T_i} V_s \right] {}^{(1)}P_2$$

Ec. 1-5-30

donde  $M$  es la masa del sólido.

Cuando el proceso se repite introduciendo una segunda cantidad de gas al sistema de interconexión a una presión  ${}^{(2)}P_1$ , se debe tomar en cuenta que hay una cantidad de adsorbato en estado gaseoso en el portamuestra a la presión  ${}^{(1)}P_2$  anterior, resultando que esta presión  ${}^{(1)}P_2$  será la nueva presión de equilibrio denotada por  ${}^{(1)}P_e$  o sea que

$${}^{(1)}P_2 = {}^{(1)}P_e$$

Tomando en cuenta la consideración anterior al hacer el balance de materia, al aplicar la ecuación (1-5-24) a todo el sistema resulta:

$$\begin{aligned}
 & {}^{(2)}P_1 \frac{N_d}{T_d} + {}^{(1)}P_e \left( \frac{V_i}{T_i} + \frac{V_s}{T_s} + \alpha P_e \frac{V_s}{T_s} \right) = \\
 = & {}^{(2)}P_2 \left[ \frac{V_d}{T_d} + \frac{V_i}{T_i} + \frac{V_s}{T_s} + \alpha {}^{(2)}P_2 \frac{V_s}{T_s} \right] + 2V_a \frac{760 M}{273.16}
 \end{aligned}$$

Ec. 1-5-31

despejando  ${}^{(2)}V_a$  se tiene:

$$\begin{aligned}
 {}^{(2)}V_a = & \frac{273.16}{760 M} \left( {}^{(2)}P_1 - {}^{(2)}P_2 \right) \left( \frac{V_d}{T_d} \right) - \left( {}^{(2)}P_2 - {}^{(1)}P_e \right) \frac{V_i}{T_i} - \\
 - & \left( {}^{(2)}P_2 - {}^{(1)}P_e \right) \frac{V_s}{T_s} + \left( {}^{(2)}P_2^2 - {}^{(1)}P_e^2 \right) \frac{V_s}{T_s} \alpha
 \end{aligned}$$

Ec. 1-5-32

Para el n-esimo paso se tiene:

$$\begin{aligned}
 {}^{(n)}V_a = & \frac{273.16}{760 M} \left( {}^{(n)}P_1 - {}^{(n)}P_2 \right) \left( \frac{V_d}{T_d} \right) - \left( {}^{(n)}P_2 - {}^{(n-1)}P_e \right) \left( \frac{V_i}{T_i} \right) - \\
 - & \left( {}^{(n)}P_2 - {}^{(n-1)}P_e \right) \frac{V_s}{T_s} - \left( {}^{(n)}P_2^2 - {}^{(n-1)}P_e^2 \right) \alpha \frac{V_s}{T_s}
 \end{aligned}$$

Ec. 1-5-33

con

$${}^{(n-1)}P_2 = {}^{(n-1)}P_e$$

Ec. 1-5-34

como este es un proceso acumulativo el volumen total adsorbido resulta.

$$V_t = \sum_{i=1}^{i=n} (i) V_a \quad \text{Ec. 1-5-35}$$

Al graficar  $\sum_I (i) V_a$  contra  $(i) P_2 / P_s$  para cada  $i$ , siendo  $P_e$  la presión de saturación del adsorbato a la temperatura  $T_s$ , se obtiene la isoterma del sólido.

En la ecuación 2-11) hay parámetros que permanecen constantes durante todo el proceso, para fines de cálculo numérico se pueden hacer las siguientes simplificaciones (cuando sea necesario utilizar el volumen extra denotado por  $V_x$ , con que cuenta el aparato para poder saturar totalmente con adsorbato al sólido, entonces el volumen del sistema de interconexión será igual a  $V_d + V_x$ ):

$$A = \frac{273.16}{760 MT_d} (V_d + V_x) = \frac{273.16}{M760(307.16)} (V_d - V_x) \quad \text{Ec. 1-5-36}$$

$$A = 0.001169 \left( \frac{V_d + V_x}{M} \right) \quad \text{Ec. 1-5-36}$$

$$B = \frac{273.16}{760 M} \left( \frac{V_s}{T_s} \right) + \frac{273.16}{760 M} \left( \frac{V_i}{T_i} \right)$$

substituyendo valores se tiene

$$B = 0.3593 \left( \frac{V_s}{MT_s} \right) + 0.3593 \left( \frac{3.65}{MT_i} \right)$$

$$B = 0.3593 \frac{V_s}{MT_s} + \frac{1.311}{MT_i} \quad \text{Ec. 1-5-37}$$

y por último

$$C = \frac{273.16}{760 M} \alpha \left( \frac{V_s}{T_s} \right)$$

$$C = 0.3593 \alpha \left( \frac{V_s}{MT_s} \right) \quad \text{Ec. 1-5-38}$$

Substituyendo  $\alpha$ ; A, B y C en la Ec. 1-5-33 resulta

$$\begin{aligned} {}^{(a)}V_\alpha &= ({}^{(n)}P_1 - {}^{(n)}P_2) A - ({}^{(n)}P_2 - {}^{(n-1)}P_e) B - \\ &\quad - ({}^{(n)}P_2^2 - {}^{(n-1)}P_e^2) C \end{aligned}$$

Ec. 1-5-39

## CAPITULO II.- EXPERIMENTACION

## II-1 OBTENCION DEL CATALIZADOR

En la síntesis del amoniaco, es necesario remover todos los compuestos de azufre del gas natural, antes de estar en contacto con el catalizador de reformación. Bajo las condiciones normales la presencia de azufre en el gas natural son cantidades en extremo pequeñas, pero la posibilidad de que se vuelva apreciable debe ser considerada, pues si esta situación ocurre, las consecuencias son muy severas.

El azufre es un veneno temporal para el catalizador de níquel, el cual es extremadamente sensible a éste, y aun trazas de  $H_2S$  y Mercaptanos causa pérdidas de producción debido a la formación de coque sobre el catalizador.

Es necesario considerar las condiciones en las que se opera el gas natural, para determinar las propiedades físicas del carbón activo.

El gas natural es puesto en contacto con el carbón activo, una vez que ha sido mezclado con los óxidos metálicos apropiados, a una temperatura ambiente de 60 a 120°F, o sea a 15.5-48.8°C y el azufre es removido de la corriente de gas por reacción química; ejemplo:

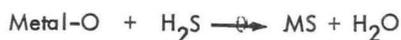


Y adsorción, el carbón es regenerado periódicamente, con vapor sobre calentado, durante un periodo de 16 hr.

El método de obtención se fue configurando al hacer pruebas que nos dieran una mayor área específica aunada a un máximo en su resistencia mecánica a la compresión y una resistencia al agua suficiente para tolerar la regeneración con vapor. Una vez que se cumplieran esos requisitos físicos, se realizaron pruebas con  $H_2S$  y con gas natural, que contenía concentraciones conocidas de  $H_2S$  y Mercaptanos y con una mezcla de gas natural y Mercaptano.

Las características indispensables que había de tener el carbón requerido, nos las proporcionó el carbón obtenido de la cáscara de coco, pues fue el que dió mayor área específica, mayor resistencia mecánica y mayor resistencia al agua.

En datos obtenidos de trabajos que aparecen en la literatura, se encontró que los óxidos del Al, Cr, Cu, Fe, Ni, Sn, Zn, Zr, se han utilizado o se prevee su utilidad para casos de eliminación de compuestos de azufre; ejemplo:



Los óxidos utilizados en este trabajo fueron:  $Fe_2O_3$ ,  $CuO$ ,  $ZnO$ , por diversas razones como son: Una velocidad muy rápida, para dar la reacción deseada y sobre todo un gran potencial de regeneración, además de un bajo precio.

Para la aglomeración se probaron con aditivos del tipo matriz, del película y químicos.

Una vez aglutinado el material, el método de activación final se fue afinando, puesto que al ser usado el silicato de sodio, lo más conveniente es elevar la temperatura de 300 a 400°F (150 - 210°C) para eliminar el resto del agua, pero siempre evitando un calentamiento repentino, el cual debilita la estructura.

La temperatura de activación que cumpliera con las características deseadas se tuvo que probar experimentalmente, ya que el área específica aumenta al aumentar la temperatura hasta un máximo a partir del cual esta área disminuye al tender el carbón a grafitarse, la resistencia a la acción del agua y la resistencia mecánica a la compresión son mayores a bajas temperaturas, descendiendo bruscamente a temperaturas elevadas; según los datos obtenidos:

TABLA II-1-1

TEMPERATURA DE PREPARACION	RESISTENCIA MECANICA A LA COMPRESION Kg/Cm <sup>2</sup>	RESISTENCIA AL AGUA $\frac{\text{Gr. perdidos}}{3 \text{ Gr. de muestra}}$	AREA ESPECIFICA $\frac{\text{M}^2}{\text{Gr}}$
200	7.5	0.35968	46
400	15	0.4	49
600	14	0.148	150
800	11	0.1201	550
1,000	8	0.187	625

En la Tabla II-1-2, se expone el desarrollo en la experimentación hasta llegar al método de obtención del catalizador con las características indispensables.

CARBON + Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> + CuO + ZnO

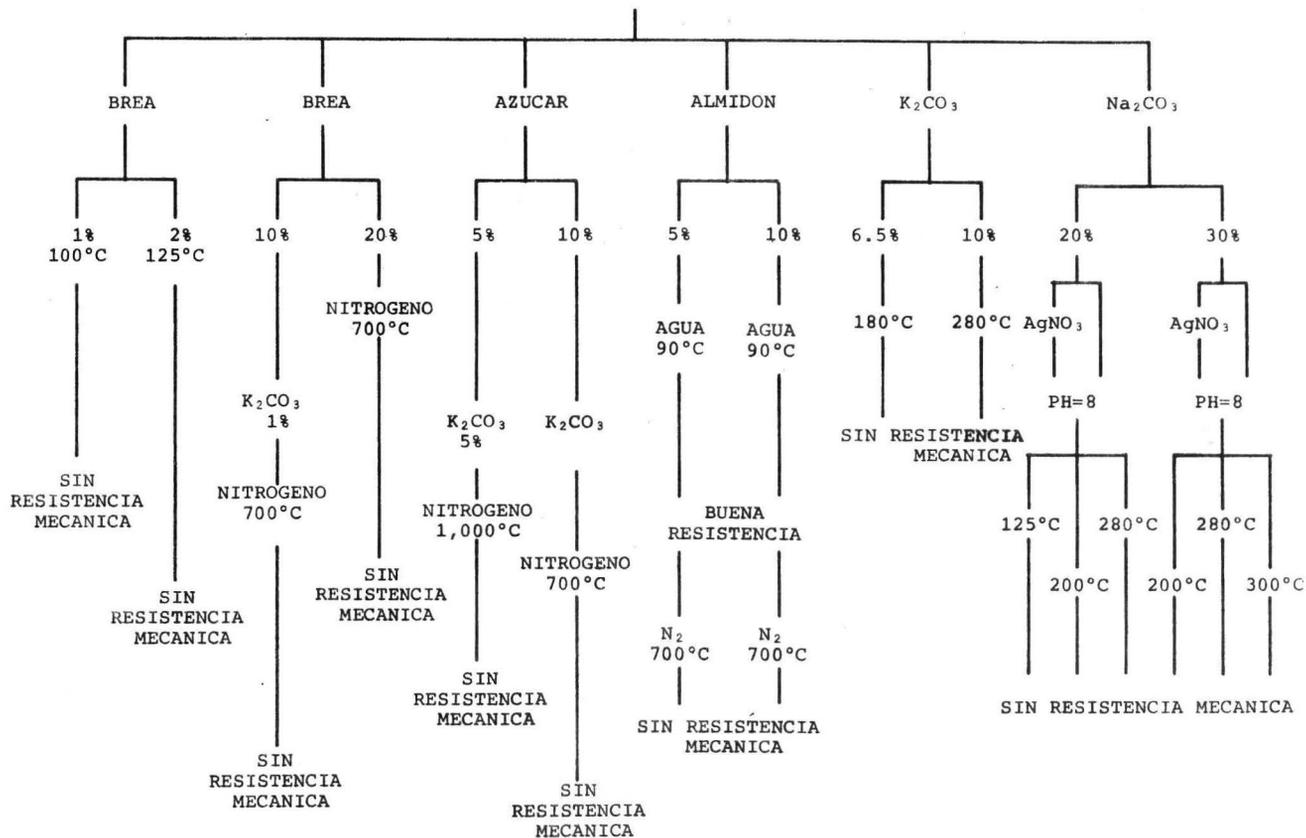
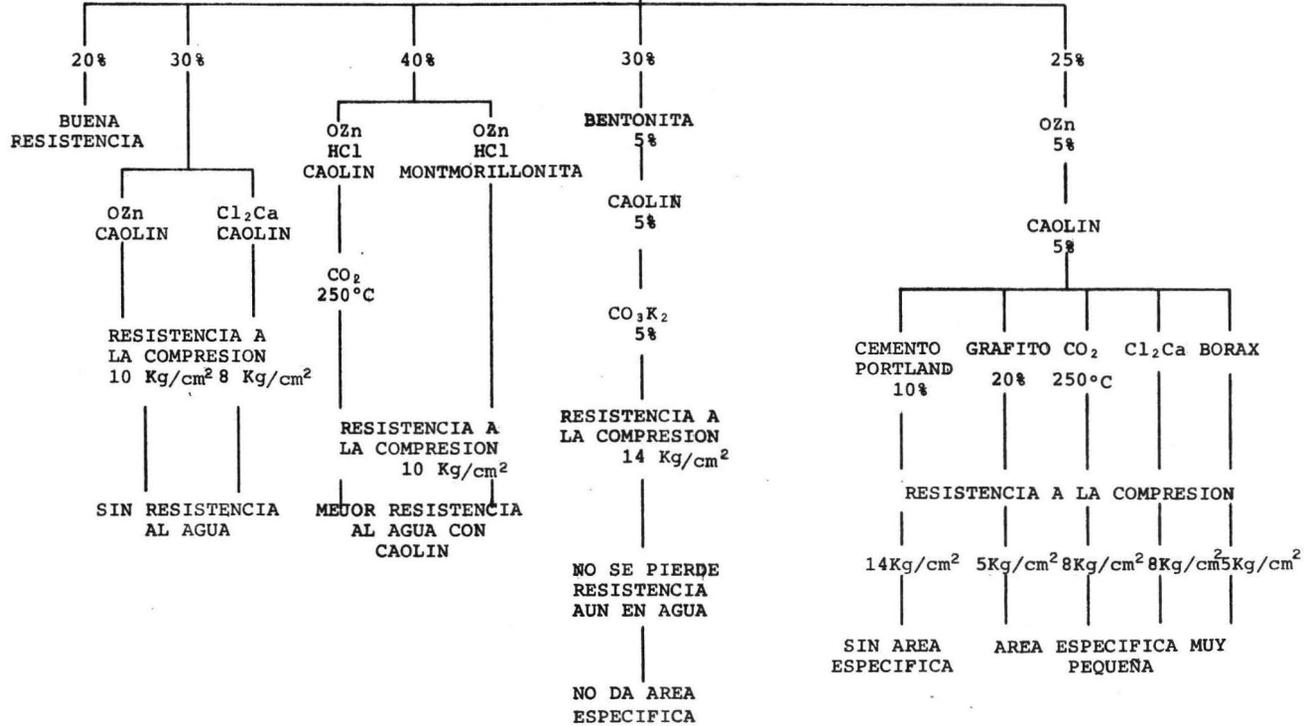


TABLA II-1-2

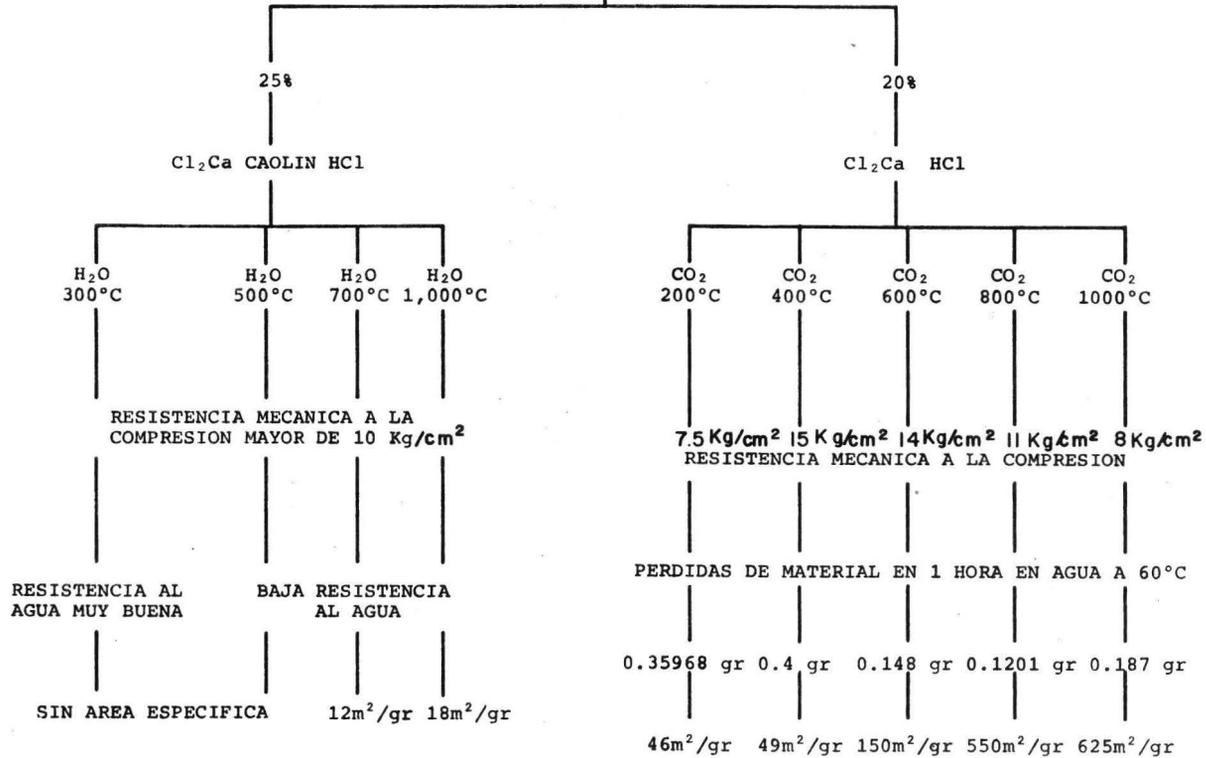
CARBON + Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> + CuO + ZnO

SILICATO DE SODIO



CARBON + Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> + CuO + ZnO

SILICATO DE SODIO



## II-2 DESCRIPCION DE LAS PRUEBAS REALIZADAS

Pruebas con  $H_2S$ : En un aparato Kipp se genera ácido sulfhídrico de la reacción entre pirita y ácido muriático, ese ácido sulfhídrico se pasa por un tubo conteniendo una muestra de 5 a 10 gr. de nuestro catalizador DSL, el flujo de  $H_2S$  se controla a que sea muy pequeño y similar en todas las pruebas con una válvula de flujo fino, la corriente una vez que a pasado a través del lecho burbujea en una solución indicadora de fenoftaleína, para no arrojar a la atmósfera la corriente, se pasa a un matraz con solución de NaOH concentrada; cuando la solución indicadora de fenoftaleína cambia su coloración, se considera saturada la muestra; se efectúa la regeneración con una corriente de vapor de agua o bien con una corriente de  $N_2$  y calentado el lecho a  $100^{\circ}C$  aproximadamente; esa corriente de regeneración después de pasar por el lecho se burbujea en el tren de adsorción, donde la solución de  $CdSO_4$  reaccionará con el  $H_2S$  que arrastra la corriente regeneradora para precipitar  $CdS$ , ese precipitado se filtra, se calcina y se pesa. Fig. II-2-2.

Los principales objetivos de esta experimentación, son conocer la capacidad de trabajo del catalizador y comprobar la regeneración del catalizador, una vez que ha sido saturado.

Prueba con Mercaptano: Se pasó a través de un lecho que contenía 5 gr. de DSL, 30 litros de una corriente de gas con un contenido muy elevado de mercaptano, dicha corriente pasaba luego a burbujear al tren de adsorción y

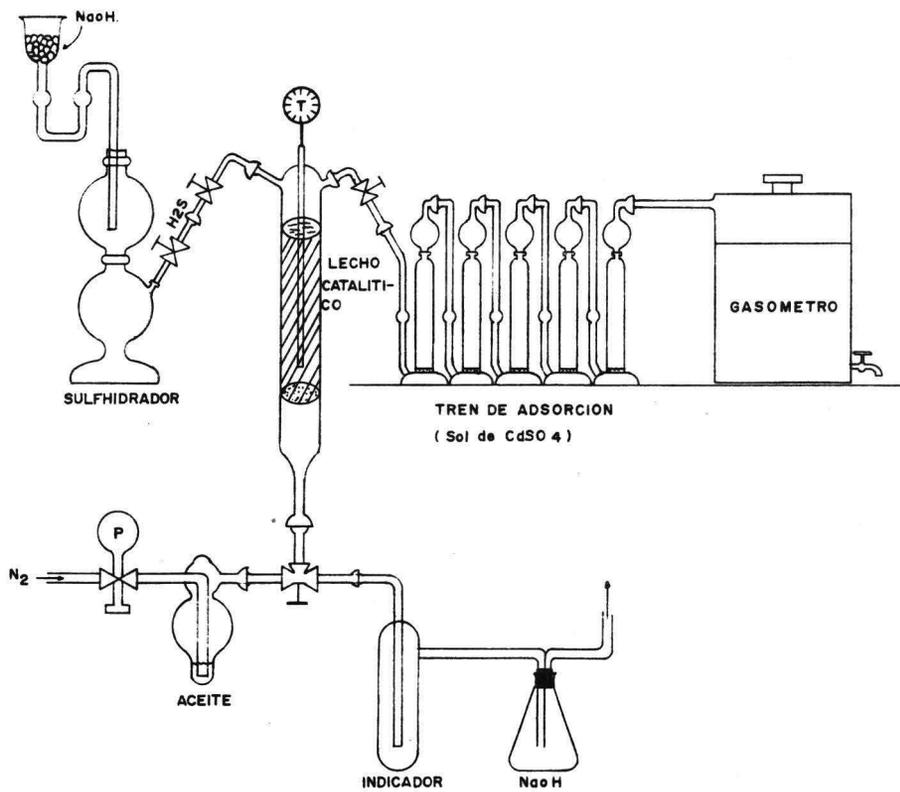


fig.II . 2. 2. SISTEMA DE ADSORCION DE ACIDO SULFIDRICO

más adelante entraba a un gasómetro; en el tren de adsorción se determinaba la concentración de mercaptano con que pasaba el flujo por un método iodimétrico que será expuesto posteriormente. Después de cada prueba se regenera el DSL, con una corriente de  $N_2$  y calentando a  $100^{\circ}C$  esa corriente, se burbujea en el tren de adsorción y se titula por iodimetría Fig. II-2-3.

Los objetivos de esta experimentación son conocer la capacidad de trabajo del catalizador, comprobar la regeneración y datos para inferir acerca de la forma en que se adsorbe el mercaptano en el carbón.

Desulfuración de gas natural: Se pasó por un lecho que contenía 5 gr. de DSL, una corriente de gas natural, con un contenido de  $H_2S$  y mercaptano que variaba de 1500 a 230 PPM aproximadamente, para varios ciclos con cada concentración inicial de  $H_2S$  y mercaptano constante; esa corriente de gas se pasaba por el lecho y posteriormente se llevaba a el tren de adsorción y de ahí a un gasómetro para medir que pasaran 30 litros de gas para cada prueba. El precipitado producido en el tren de adsorción se titulaba iodimétricamente y se calculaba la concentración con que lograba pasar el gas.

La regeneración se hizo con una corriente de  $N_2$  y calentando el lecho a  $100^{\circ}C$  Fig. II-2-3.

El objeto de esta prueba es valorar el comportamiento del DSL con un gas modelo que semeje más al real.

Método estandar de prueba: Para ácido sulfhídrico y mercaptanos en gas

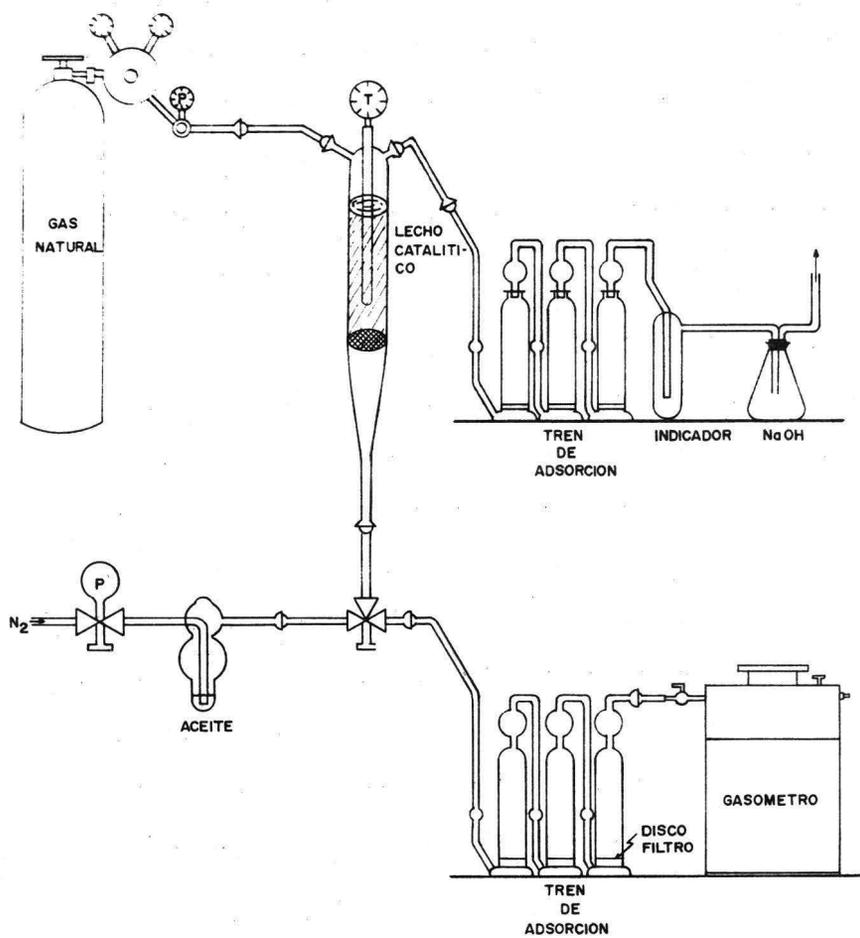


fig. II. 2.3. SISTEMA DE DESULFURACION DE GAS NATURAL

natural (Sulfato de Cadmio-método de titulación Iodimétrico).

Este método abarca la determinación de ácido sulfhídrico y mercaptanos en gas natural. Es aplicable sobre concentraciones de 0 a 5 granos de  $H_2S$  y de 0 a 1 grano de mercaptano en  $100 \text{ Ft}^3$  ( $2.832 \text{ M}^3$  de gas natural).

Resumen del método: Un volumen medido de gas natural se burbujea en una solución neutra de sulfato de cadmio que remueve el  $H_2S$ , y después en una solución básica de sulfato de cadmio que subtrae los mercaptanos. Las cantidades de  $H_2S$  y mercaptanos en el adsorbente son determinadas por iodimetría.

Aparatos:

Frascos lavadores: Un frasco con una placa porosa 40 a 60 ~~mm~~ máximo tamaño de poro, y 24/40 en la unión externa a la salida. El diámetro de la placa porosa es de 60 mm, y el diámetro externo y la altura son 70 y 280 mm respectivamente.

Trampa de niebla: Con una conexión interior 24/40, para uso en el lado externo del frasco lavador.

Gasómetro: Con carátula graduada a  $0.01 \text{ Ft}^3$  ( $28 \text{ m}^3$ ) y con exactitud de 0.5% cuando la medida del gas es de 2 a  $10 \text{ Ft}^3$  ( $0.06$  a  $0.28 \text{ m}^3$ ). El gasómetro debe ser calibrado antes de usarse.

Termómetro: Graduado con divisiones de  $1^\circ\text{F}$  ( $0.5^\circ\text{C}$ ).

Barómetro

### Cronómetro

Tubo y conexiones: Vidrio y aluminio o acero inoxidable, conexiones entre tubo y aparato deben ser hechas con tubo de hule, con una cantidad mínima de hule expuesto a la muestra de gas.

### Reactivos y materiales:

Pureza de reactivos: De grado reactivo químico deben utilizarse en todas las pruebas.

Pureza de agua: Conforme las especificaciones ASTM. D1193 para agua reactivo (Part. 23).

D1193 Part. 23 Pág. 225. Se puede preparar por destilación de una agua que originalmente tenga una conductividad eléctrica de 20 micromhos/cm a 25°C (77°F) la destilación debe ser seguida por un lecho doble de intercambio de iones.

Las partículas disueltas son generalmente de 1 a 5 PPM y con una conductividad eléctrica máxima de 0.1 micromhos/cm a 25°C.

Solución A de sulfato de cadmio: Disolver 10 gr. de sulfato de cadmio hidratado ( $3\text{CdSO}_4 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ ) en agua y diluir a 1 Lt.

Solución B de sulfato de cadmio: Disolver 140 gr. de sulfato de cadmio ( $3\text{CdSO}_4 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ ) en agua y diluir a 1 Lt.

Acido clorhídrico: Densidad relativa 1.19 HCl concentrado solución estandar de iodo: (0.1 N) 13 gr. de  $I_2$  resublimado en vaso de 250 ml se agregó 22 gr. de IK y 100 ml de  $H_2O$  se agitó hasta total solución y se llevó a 1 Lt., y se mezcló bien y almacenó en botellas de ambar con tapón esmerilado.

Solución estandar de iodo (0.05 y 0.01 N). Prepare 0.05 y 0.01 N de soluciones de iodo por una dilución exacta de 0.1 N solución de  $I_2$ .

Solución de NaOH (4 gr/Lt). Disolver 4 gr de NaOH en  $H_2O$  y diluir a 1 Lt.

$Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O$  (0.1). Disolver 25 gr. de  $Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O$  en agua y agregar 0.01 gr. de  $Na_2CO_3$  para estabilizar la solución diluida a 1 Lt. y mezcle perfectamente.

Solución de almidón: Se hizo una suspensión de 2.5 gr. de almidón en pequeñas cantidades de  $H_2O$  caliente se deja que hierva de 5 a 10 min., se enfrió y se deja reposar, se decanta la porción clara en botellas de tapón esmerilado.

procedimiento: Se instala el tren de adsorción como muestra Fig. II-2-1 añadiendo 150 ml de  $SO_4 Cd$  solución A o B (Tabla II-2-1) a cada uno de los tres frascos de adsorción. Restituir las trampas de niebla en los dos primeros frascos que son los de  $H_2S$  y se añade 50 ml de NaOH al tercero y restituir también su trampa de niebla. Se registra la lectura inicial del gasómetro.

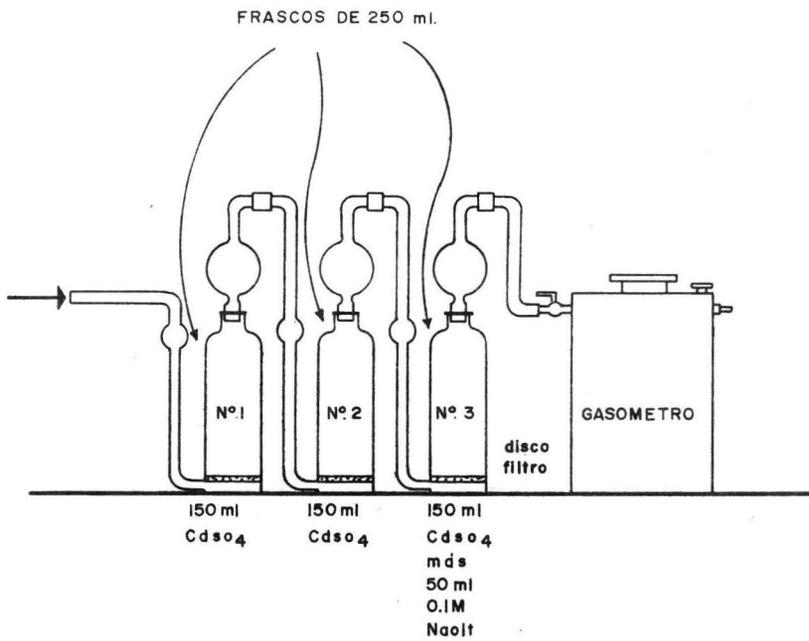


Fig. II.2.1

DIAGRAMA DEL TREN  
 DE  
 ADSORCION

Iniciar el flujo de gas a través del sistema abriendo la válvula de control de la línea de muestreo, procurando que la velocidad no exceda de  $6 \text{ Ft}^3$  ( $0.169 \text{ m}^3$ )/hr. Las cantidades de prueba y la concentración de  $\text{CdSO}_4$  dependen sobre todo del contenido de  $\text{H}_2\text{S}$  en el gas. Una aproximación del  $\text{H}_2\text{S}$  contenido, nos da un detector comercial según la tabla II-2-1.

Después de que ha pasado una cantidad de gas que se considera suficiente, se detiene el flujo de gas al sistema cerrando la válvula de control. Se lavan las trampas de niebla con agua de lavado y se adiciona ese lavado al frasco lavador, se anotan las lecturas del gasómetro.

La titulación no debe hacerse a luz de sol directa.

Se selecciona la concentración de las soluciones de iodo y  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  de acuerdo con la tabla II-2-2.

Frascos de adsorción de ácido sulfhídrico No. 1, No. 2, se les agrega 20 ml de solución de iodo (ver tabla II-2-2 para concentración recomendada), se tapa, se mezcla y se hace pasar la solución a través del disco poroso por medio de succión; se agrega 50 ml de  $\text{HCl}$  concentrado, se tapa y se mezcla el contenido. Se deja reposar el contenido 15 min. La completa eliminación del sulfuro de cadmio de los poros del disco poroso, es lograda por la solución de  $\text{HCl}$  y iodo que atraviesa el disco, usando una línea de vacío para forzar la solución a pasar por el disco. La certeza de que un exceso de iodo está presente en la mezcla que atraviesa el disco es evidente por el color amarillo del iodo. La titulación del exceso de iodo con  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  de igual nor-

malidad, adicionando la solución de almidón como un indicador justo antes de que el punto final sea alcanzado. La titulación puede ser llevada a cabo en el mismo frasco lavador, con el contenido agitándose y succionándose continuamente.

Frasco de determinación de mercaptanos No. 3; siguiendo el mismo procedimiento descrito para los frascos No. 1 y No. 2 a excepción de los 50 ml de HCl que son añadidos antes de agregar la solución de iodo, se agita y se deja 15 min y posteriormente se titula el exceso de iodo con la solución de  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  agitando y succionando con vacío.

TABLA II-2-1 Concentración de la muestra (aproximadamente) y concentración de la solución de sulfato de cadmio requerida.

CONC. DE $\text{H}_2\text{S}$ ESPERADA Granos/100 Ft <sup>3</sup>	CONC. DE MERCAPTANO ESPERADA Granos/100 Ft <sup>3</sup>	VOL. DE GAS Ft <sup>3</sup>	CONC. DE $\text{SO}_4$ Cd G/Lt
0.0 a 0.25	0.0 a 0.25	14	10
0.25 a 0.50	0.25 a 0.50	10	10
0.50 a 0.75	0.50 a 0.75	8	10
0.75 a 1.0	0.75 a 1.0	6	10
1 a 2	----	10	140
2 a 3	----	10	140
3 a 4	----	8	140
4 a 5	----	6	140

TABLA II-2-2 Concentración de iodo y tiosulfato requerida.

CONCENTRACION DE H <sub>2</sub> S O MERCAPTANO Granos/Ft <sup>3</sup>	CONCENTRACION DE REACTIVOS RECOMENDADA N
0.0 a 0.5	0.01
0.5 a 2	0.05
2 a 5	0.1

## CAPITULO III.- RESULTADOS EXPERIMENTALES

III-1 DATOS DE ELIMINACION  
DE ACIDO SULFHIDRICO

El resultado obtenido de la corriente de regeneración de la muestra de nuestro catalizador DSL en el tren de adsorción se filtra y calcina, se pesa y con ese dato encontraremos el factor de equivalencia del  $H_2S$ .

Peso Molecular De  $H_2S$  34

Peso Molecular De  $CdS$  144

$$X = A \cdot 34/144$$

$$= A \cdot 0.235$$

donde A es el peso del precipitado.

Se obtiene una gráfica (III-1-1) con los datos de las diferentes pesadas, expresados en porciento contra el número de ciclos "adsorción-regeneración"

$$\left( \frac{\text{Gr de } H_2S}{10 \text{ gr DSL}} \right) \left( \frac{10}{10} \right) = \frac{10^3}{10} = \frac{10 \text{ gr de } H_2S}{100 \text{ gr de DSL}} = X (10) \% H_2S$$

Clave para la Tabla III-1-1

A : Número de ciclos de "adsorción-regeneración" a la que corresponden los datos que se enlistan.

B : Peso del precipitado calcinado,  $CdS$  en gr.

C : Equivalente de  $H_2S$ .

D : Concentración expresada en  $\frac{\text{mg de } H_2S}{\text{gr de DSL}}$

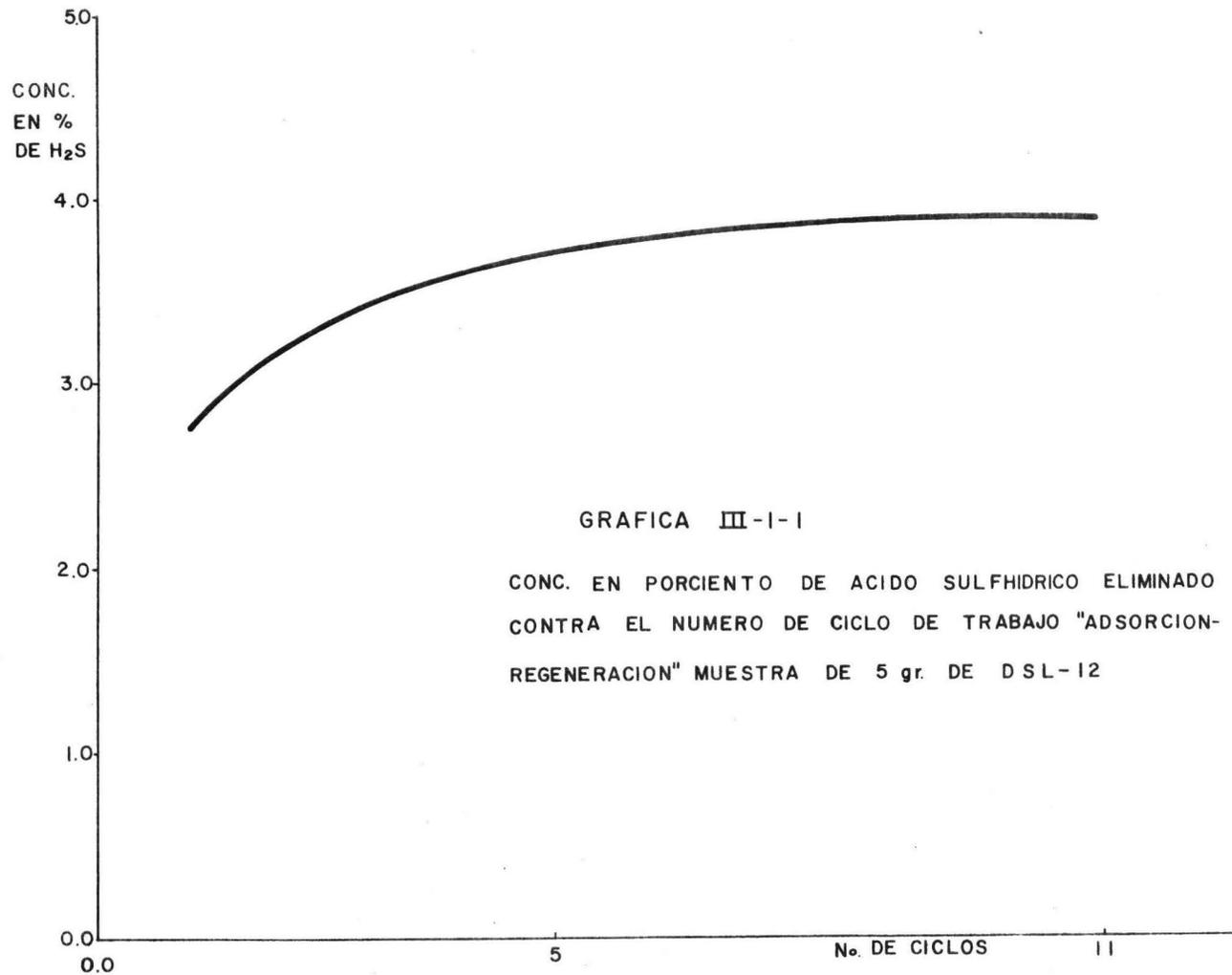
E : Concentración de  $H_2S$  expresado en porciento con respecto al peso de muestra de catalizador.

F : Nombre del catalizador.

TABLA III-1-1

A	B	C	D	E	F
1 <sup>a</sup>	1.517	0.355	35.5	3.5	CARBON
2 <sup>a</sup>	4.710	1.120	112.0	11.2	IMPORTADO 10 gr
-----					
1 <sup>a</sup>	4.210	0.990	99.0	9.9	
2 <sup>a</sup>	4.442	1.04	104.0	10.4	
3 <sup>a</sup>	4.519	1.06	106.0	10.6	DSL-9
4 <sup>a</sup>	4.264	1.01	101.0	10.1	10 gr
5 <sup>a</sup>	4.227	1.01	101.0	10.1	
6 <sup>a</sup>	1.554	0.365	36.5	3.65	
-----					
1 <sup>a</sup>	1.3408	0.315	31.5	3.15	
2 <sup>a</sup>	1.699	0.399	39.9	3.99	
3 <sup>a</sup>	1.63385	0.3886	38.8	3.88	CARBON
4 <sup>a</sup>	1.7857	0.4196	41.9	4.19	IMPORTADO 5 gr
5 <sup>a</sup>	1.43915	0.3382	33.8	3.38	
6 <sup>a</sup>	0.6691	0.15738	15.7	1.57	
-----					
1 <sup>a</sup>	0.979	0.23	23.0	2.3	
2 <sup>a</sup>	1.46567	0.3444	34.4	3.4	
3 <sup>a</sup>	1.54132	0.3621	36.2	3.6	DSL-12
4 <sup>a</sup>	1.74567	0.41023	41.0	4.1	5 gr

A	B	C	D	E	F
5 <sup>2</sup>	1.31304	0.3085	30.8	3.08	
6 <sup>2</sup>	1.66261	0.3907	39.0	3.9	
7 <sup>2</sup>	1.43912	0.33819	33.8	3.38	
8 <sup>2</sup>	1.87456	0.4405	44.0	4.40	
9 <sup>2</sup>	1.70762	0.4012	40.1	4.0	DSL-12
10 <sup>2</sup>	1.436	0.3374	33.7	3.37	5 gr
11 <sup>2</sup>	1.34166	0.3166	31.6	3.16	



Con los datos de la Tabla III-1-1, se construyó la gráfica III-1-1, de la que se puede deducir que el comportamiento del DSL en las condiciones en que se operó y en el rango de número de ciclos "adsorción-regeneración" con que se trabajó es prácticamente constante dando un porcentaje de 3.58 promedio para los 5 gr de muestra DSL-12 con que se trabajó para esta gráfica, también se aprecia que el ciclo de "adsorción-regeneración" número 6 es donde alcanza su valor promedio y a partir de esa prueba su comportamiento es constante; para la desulfuración de gas natural, se pasa primeramente por una esponja de fierro que elimina la mayoría del  $H_2S$ , dejando casi exclusivamente mercaptano; sin embargo, este último catalizador debe ser capaz de eliminar  $H_2S$ , y la Tabla III-1-1 demuestra el comportamiento del catalizador DSL donde se observa que es operante en concentraciones elevadas de  $H_2S$ .

Los datos obtenidos con el catalizador DSL-12 pueden ser objeto de comparación con el comportamiento de un catalizador importado al que se le efectuaron las pruebas en las mismas condiciones, su porcentaje promedio de adsorción es de 3.36 menor que el de DSL-12 que fue de 3.58

Datos de eliminación de mercaptano: A la muestra DSL por la que se pasó una mezcla de gas con un contenido de mercaptano conocido, se le determina la cantidad de R-SH que ha sido capaz de eliminar, burbujeando la corriente de gas que sale del lecho, en el tren de adsorción donde al reaccionar con el  $SO_4Cd$  precipitará  $SCd$  el cual se titula con un método iodimétrico; los diferentes resultados de la cantidad eliminada de mercaptano, se grafican contra el número de ciclos de "adsorción-regeneración".

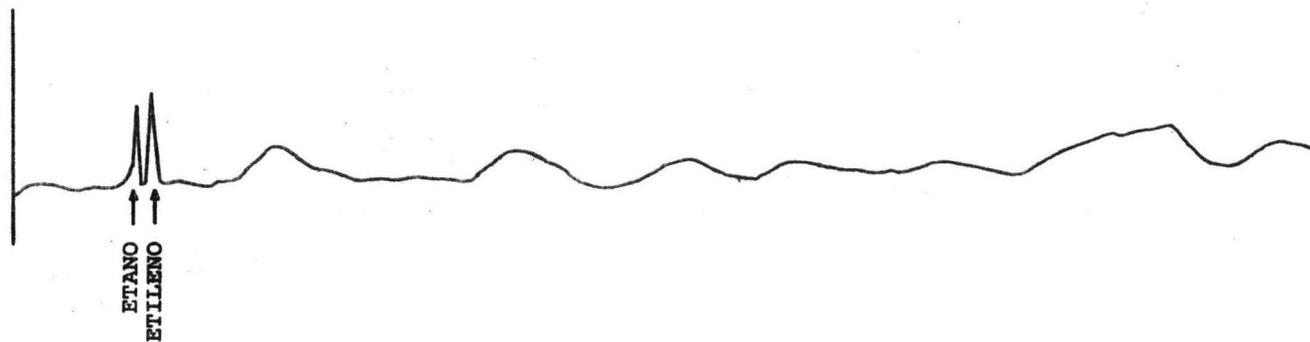
ANALISIS CROMATOGRAFICO DEL GAS QUE HA PASADO POR EL LECHO CATALITICO

EQUIPO PERKIN ELMER

DETECTOR DE IONIZACION DE FLAMA

TEMPERATURA 85°C

VELOCIDAD 10 mm/min.



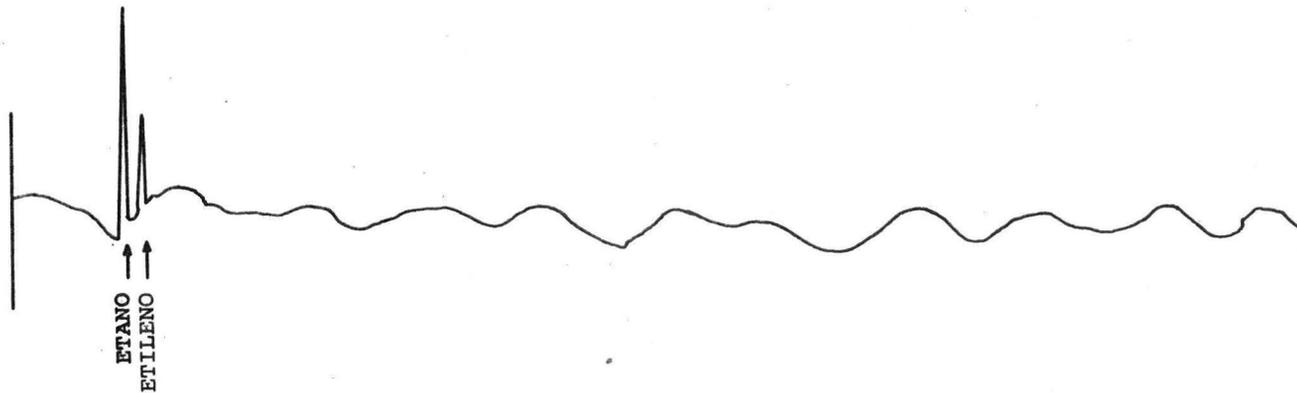
ANALISIS CROMATOGRAFICO DEL GAS CON QUE SE HA REGENERADO EL LECHO CATALITICO

EQUIPO PERKIN ELMER

DETECTOR DE IONIZACION DE FLAMA

TEMPERATURA 85°C

VELOCIDAD 10 mm/min.



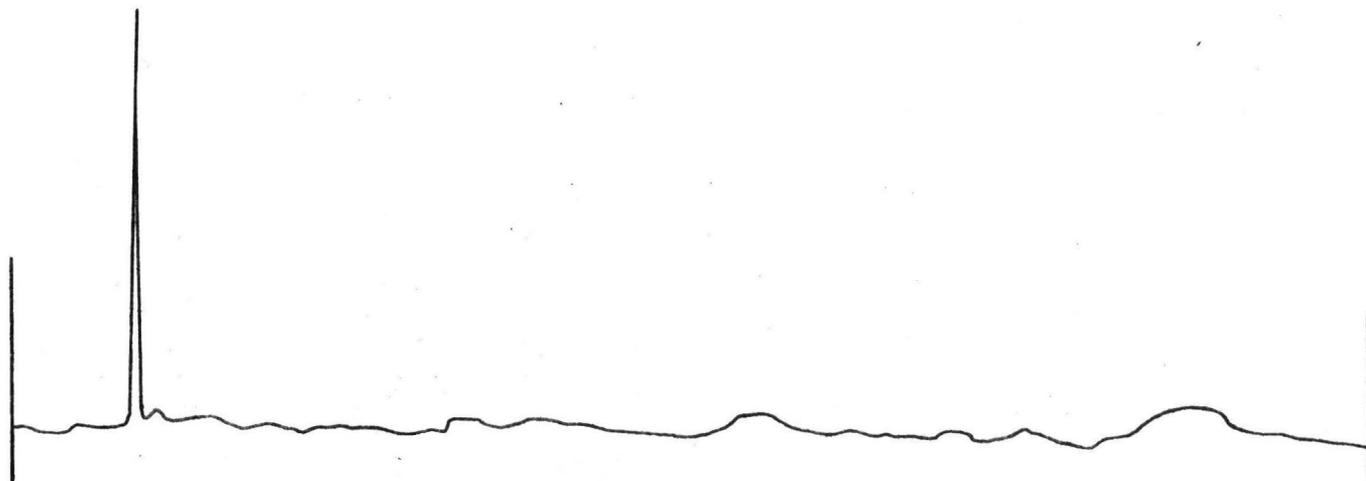
ANALISIS CROMATOGRAFICO DE LA MUESTRA TIPO DE ETANO

EQUIPO PERKIN ELMER

DETECTOR DE IONIZACION DE FLAMA

TEMPERATURA 85°C

VELOCIDAD 10 mm/min.



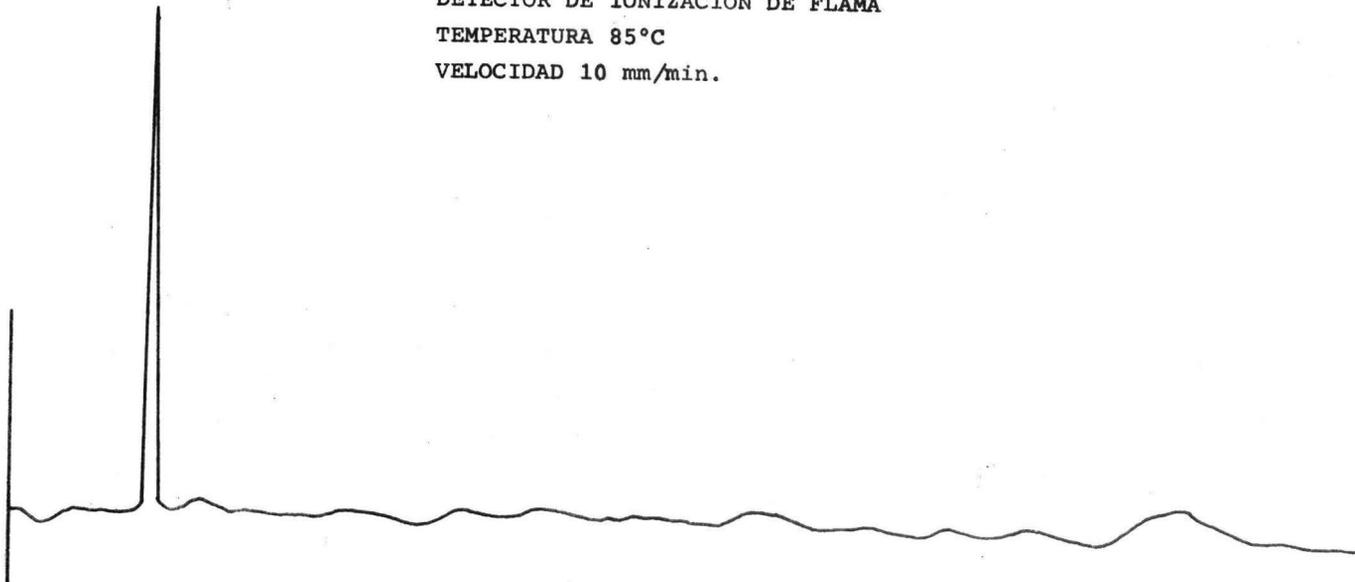
ANALISIS CROMATOGRAFICO DE LA MUESTRA TIPO DE ETILENO

EQUIPO PERKIN ELMER

DETECTOR DE IONIZACION DE FLAMA

TEMPERATURA 85°C

VELOCIDAD 10 mm/min.

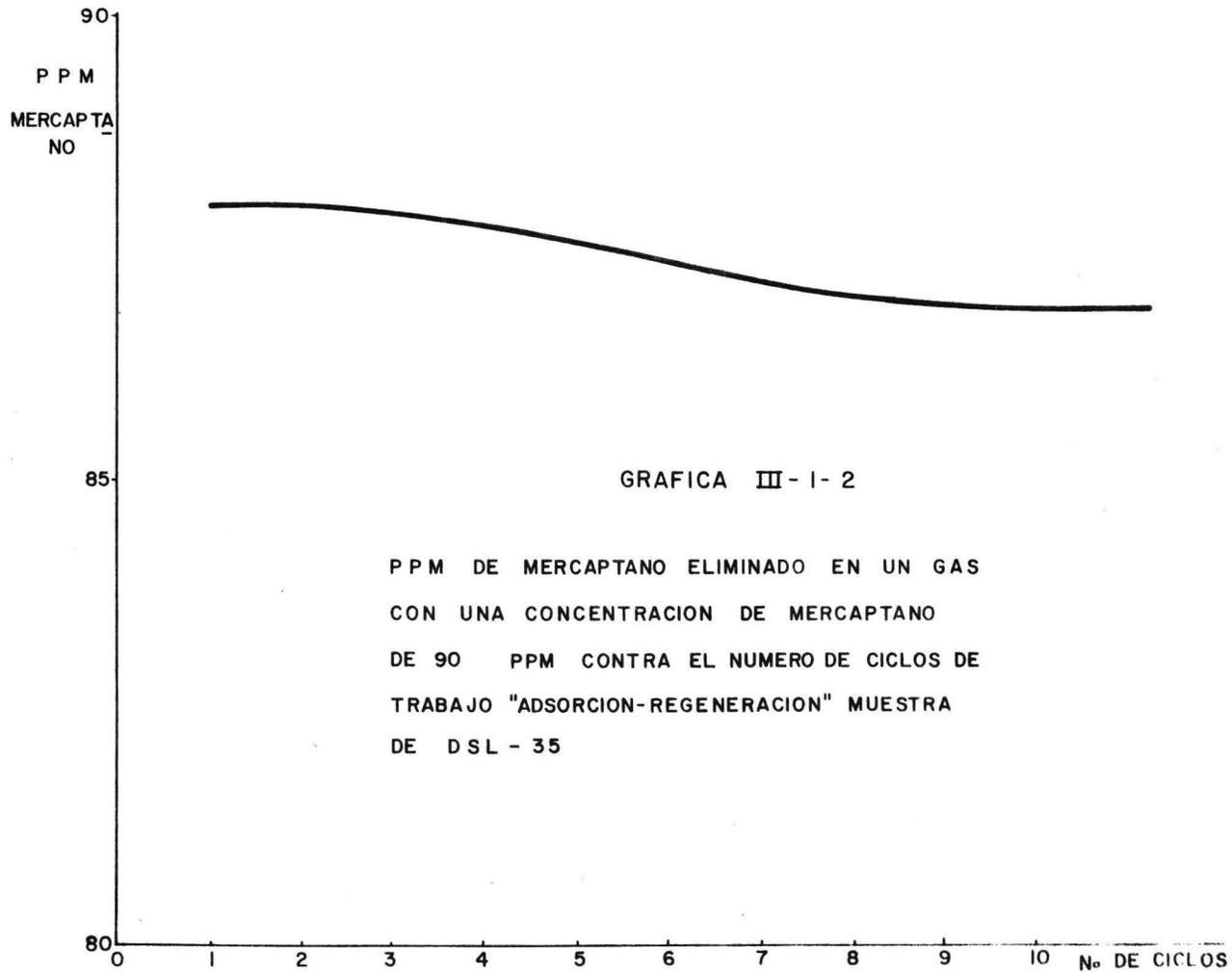




- B : Mercaptano en PPM detectado en el tren de adsorción, una vez que el gas pasó por el lecho conteniendo la muestra de DSL.
- C : Cantidad de mercaptano eliminado expresado en PPM.
- D : Cantidad de  $H_2S$  detectado en la regeneración expresado en PPM.
- E : Cantidad de mercaptano detectado en la regeneración expresado en PPM.
- F : Nombre del catalizador.

TABLA III-1-2

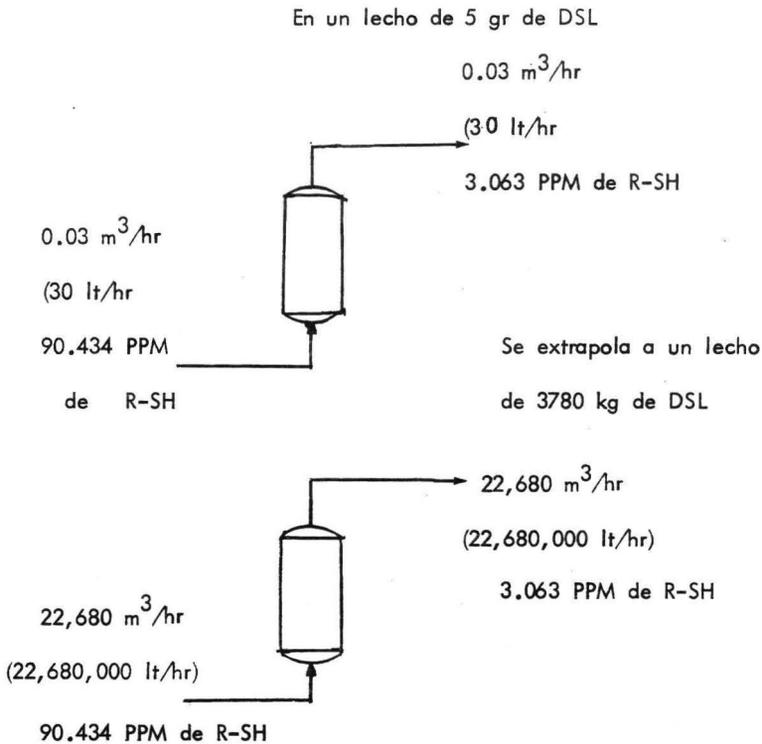
	A	B	C	D	E	F
CON UNA CONCENTRACION ORIGINAL DE MERCAPTANO DE 208.1022 PPM						
I	1 <sup>a</sup>	5.4	202.7022	98.4	21.2	
	2 <sup>a</sup>	5.15	202.95228	105.23	18.5	
	3 <sup>a</sup>	5.7	202.4022	175.3	20.4	
	4 <sup>a</sup>	4.91	203.1922	183.2	13.2	DSL-29
	5 <sup>a</sup>	5.9	202.20228	132.4	15.5	
-----						
CON UNA CONCENTRACION ORIGINAL DE MERCAPTANO DE 135 PPM.						
II	1 <sup>a</sup>	7	128.0	58	18	
	2 <sup>a</sup>	6.9	128.1	60	17	DSL-34
	3 <sup>a</sup>	7.1	127.9	57	19	
-----						
CON UNA CONCENTRACION ORIGINAL DE MERCAPTANO DE 90.434 PPM						
III	1 <sup>a</sup>	2.7	87.734	50.5	12	
	2 <sup>a</sup>	2.4	88.034	55.2	11.3	
	3 <sup>a</sup>	3.1	87.334	58.8	12.5	
	4 <sup>a</sup>	2.5	87.934	32.623	15	
	5 <sup>a</sup>	2.45	87.984	40.6	14.12	
	6 <sup>a</sup>	3.3	87.1434	38.32	11.13	DSL-35
	7 <sup>a</sup>	3.5	86.834	38	12	
	8 <sup>a</sup>	3.6	86.934	35	15	
	9 <sup>a</sup>	3.55	96.884	34.8	14	
	10 <sup>a</sup>	3.48	86.954	32.4	12	



GRAFICA III - 1 - 2

PPM DE MERCAPTANO ELIMINADO EN UN GAS  
CON UNA CONCENTRACION DE MERCAPTANO  
DE 90 PPM CONTRA EL NUMERO DE CICLOS DE  
TRABAJO "ADSORCION-REGENERACION" MUESTRA  
DE DSL - 35

Se trabajó con volúmenes de 30 litros que se pasaron en una hora ( $0.03\text{m}^3$  /hr.) de una mezcla de gas y mercaptano (concentración de 90.434 PPM de de tectada en el gas antes de pasarlo por el lecho) que se pasa por un lecho que contiene 5 gr de DSL dando una concentración de mercaptano promedio a la salida del lecho de 3.063 PPM; si extrapolamos y consideramos que el lecho catalítico está constituido por un total de 3780 kg (peso del catalizador de un reactor ya existente para desulfurar gas natural).



Se trazó una gráfica que relaciona la reducción de concentración que se lleva a efecto por el catalizador DSL y la concentración original de que se parte.

La concentración de entrada al lecho se denota por  $C_o$ , menos la concentración de salida  $C_s$  y ésto graficado contra la concentración de entrada  $C_o$ ; esta gráfica III-1-3 nos da una recta de la que se obtiene el valor de la concentración de salida del gas natural si éste está formado por una concentración de 15 PPM de mercaptano a la entrada del lecho, concentración a la que generalmente está el gas en la última etapa de su desulfuración con un contenido de  $H_2S$  prácticamente nulo, pues previamente al catalizador de carbón, el gas se ha pasado por un desulfurador que elimina casi en su totalidad el  $H_2S$ .

TABLA III-1-3

	$C_o - C_s$	$C_o$	Pendiente
I	202.6922	208.1022	0.974
II	128.0	135.0	0.95
III	87.371	90.434	0.968

$$\text{PENDIENTE PROMEDIO} = 0.964$$

$$X_2 - X_1 = M(Y_2 - Y_1)$$

$$X_2 = 0.964 (15)$$

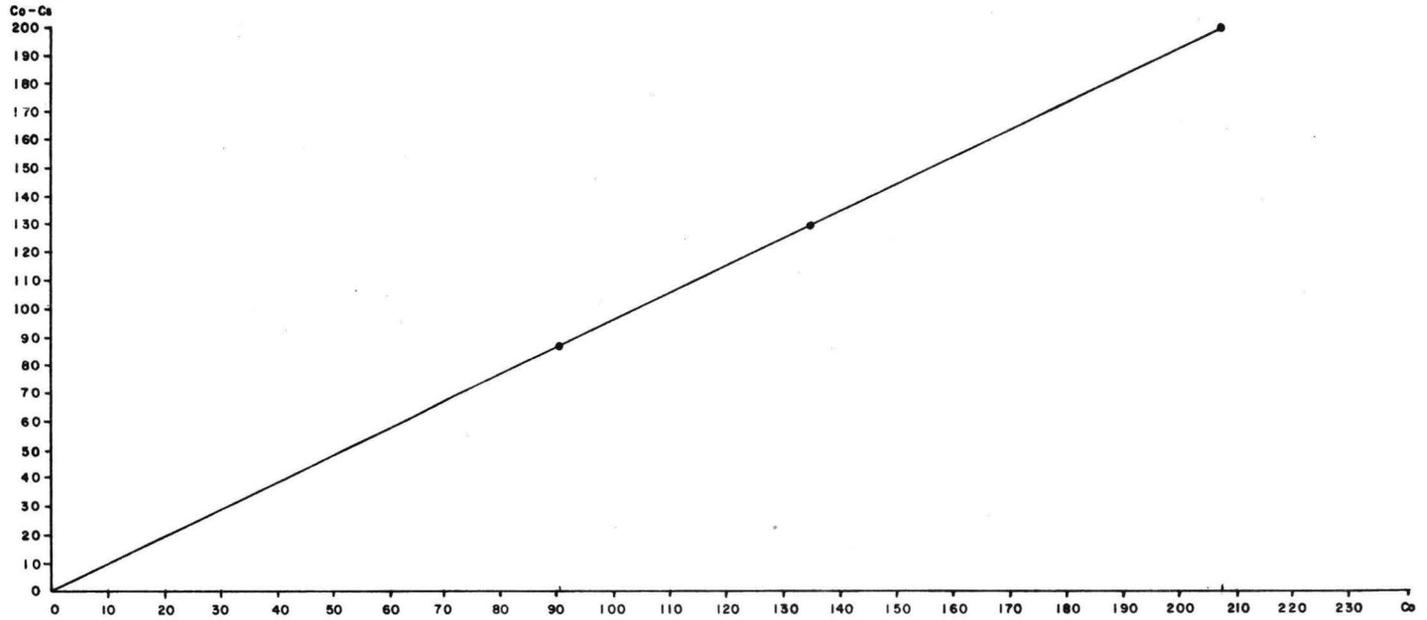
$$X_2 = 14.46$$

$$X_2 = C_o - C_s$$

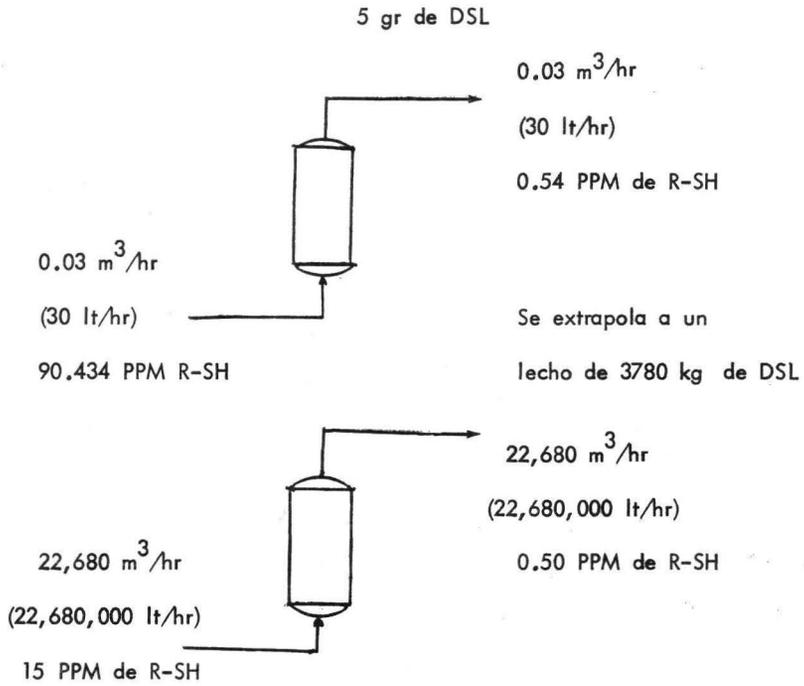
$$C_s = 0.54$$

### GRAFICA (III - I - 3)

CONCENTRACION INICIAL ( $C_0$ ) DE MERCAPTANO EN EL GAS  
MENOS CONCENTRACION FINAL ( $C_s$ ) CONTRA CONCENTRACION  
DE MERCAPTANO INICIAL  $C_0$



o sea que se puede estimar que:



### III-2 DESULFURACION DE GAS NATURAL

A la muestra DSL por la que pasó una mezcla de gas con alto contenido de  $H_2S$  y mercaptano se le determina la cantidad de  $H_2S$  y mercaptano que ha sido capaz de eliminar la muestra de DSL por la que se pasó la mezcla, burbujeando posteriormente el gas en el tren de adsorción donde al reaccionar con el  $CdSO_4$  precipitará  $SCd$  el cual, se determinará su concentración por un método iodimétrico, los diferentes resultados de la cantidad eliminada de  $H_2S$  y mercaptanos, se grafican contra el número de ciclos adsorción-regeneración.

La gráfica obtenida de los ciclos adsorción-regeneración del grupo V de la Tabla III-2-1, nos da idea de la tendencia en el comportamiento que tiene en las condiciones en que se trabajó y nos permite, extrapolar para tener una idea de su posible comportamiento industrial.

La gráfica III-2-1 demuestra un comportamiento en las condiciones en que se trabajó, el cual es constante dando un promedio de eliminación de  $H_2S$  y mercaptanos de 427.0295 PPM a partir del 5º ciclo de adsorción-regeneración se normaliza el comportamiento del catalizador.

La determinación de la concentración es calculada por las siguientes formulas: (Ref. 53).

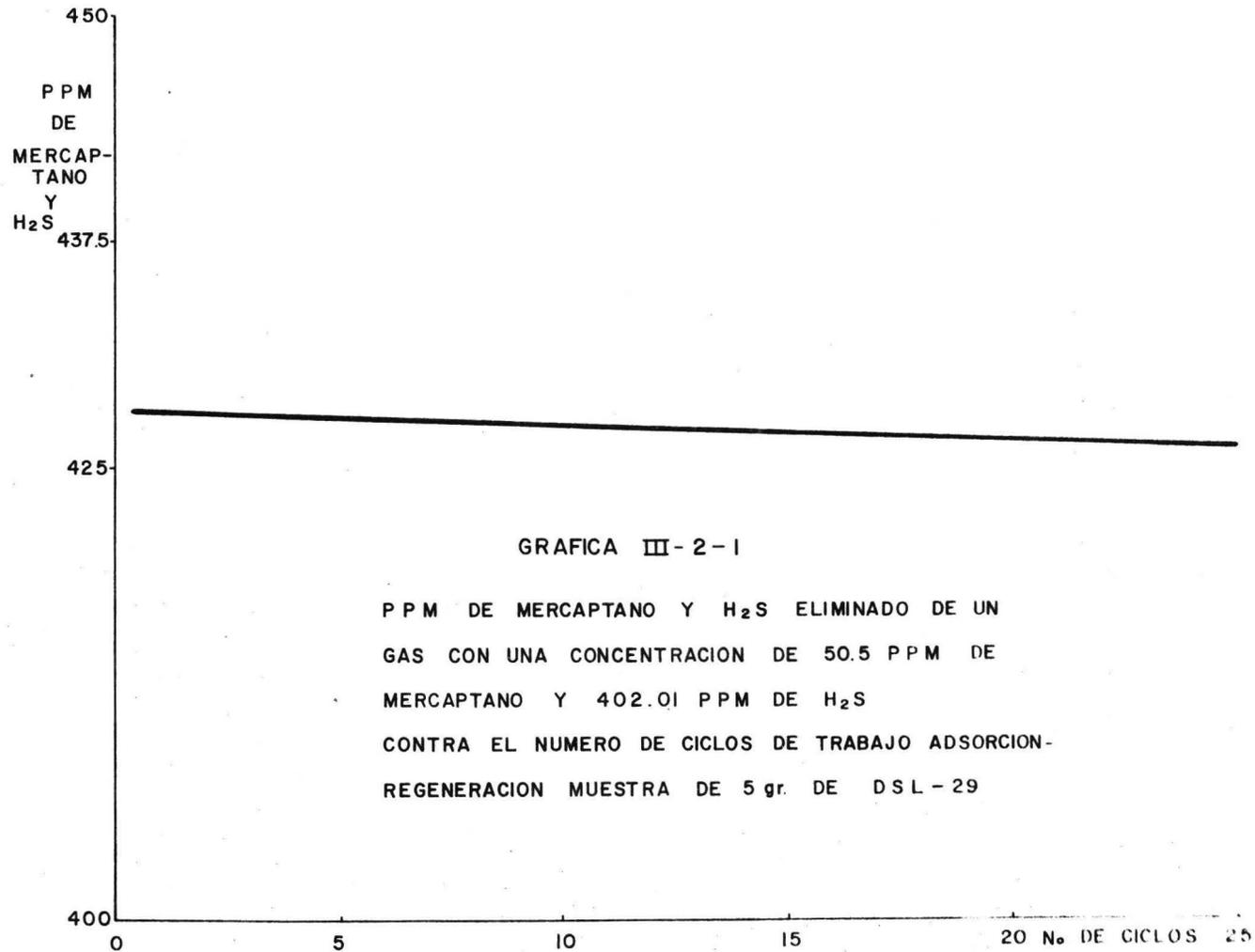
$$H_2S \text{ PPM} = \frac{(N_1V_1 - N_2V_2) 12.92 F}{V (B-P_t) \rho}$$

$$MERC \text{ PPM} = \frac{(N_1V_1 - N_2V_2) 24.24 F}{V (B-P_t)}$$

- $N_1$  : Normalidad de la solución de iodo
- $V_1$  : Mililitros de solución de iodo añadidos
- $N_2$  : Normalidad de la solución de  $Na_2S_2O_3$
- $V_2$  : Mililitros de la solución de  $Na_2S_2O_3$  requeridos para la titulación de la muestra menos los mililitros de solución requeridos para titular el blanco.
- F : Factor de corrección de temperatura  $(460 + T) / 520$
- T : Temperatura del medidor de gas, en grados F.
- V : Volumen de la mezcla, Ft<sup>3</sup>
- B : Presión de vapor, Pulg. de Hg
- $P_t$  : Presión de vapor de agua a T Temperatura, Pulg. de Hg

Clave de la TABLA III-2-1

- A : Número de ciclos adsorción-regeneración a la que corresponden los datos subsecuentes.
- B :  $H_2S$  en PPM detectados en el tren de adsorción, una vez que pasó el lecho conteniendo la muestra DSL
- C : Mercaptano en PPM detectado en el tren de adsorción, una vez que el gas pasó por el lecho conteniendo la muestra DSL
- D :  $H_2S$  y Mercaptano detectado en el tren de adsorción.
- E : Cantidad total de  $H_2S$  y mercaptano eliminado por DSL en PPM
- F : Clave del catalizador
- G :  $H_2S$  eliminado por el catalizador DSL
- H : Mercaptano eliminado por el catalizador DSL



GRAFICA III-2-1

PPM DE MERCAPTANO Y H<sub>2</sub>S ELIMINADO DE UN GAS CON UNA CONCENTRACION DE 50.5 PPM DE MERCAPTANO Y 402.01 PPM DE H<sub>2</sub>S CONTRA EL NUMERO DE CICLOS DE TRABAJO ADSORCION-REGENERACION MUESTRA DE 5 gr. DE DSL-29

	A	B	C	D	E	F
	CON UNA CONCENTRACION ORIGINAL DE 993.012 PPM de $H_2S$ Y DE 175.8 PPM DE MERCAPTANO DANDO UN TOTAL DE 1,168 PPM					
I	1ª	11.3	45.2	56.50	1,112.312	DSL-15
	CON UNA CONCENTRACION ORIGINAL DE 188.4 PPM DE $H_2S$ Y DE 49.76 PPM DE MERCAPTANO DANDO UN TOTAL DE 238.16 PPM					
	1ª	166.091	35.6	201.691	36.469	
	2ª	29.21	162.64	191.85	46.310	
II	3ª	29.969	34.9763	64.9453	173.2147	DSL-27
	4ª	22.79	31.2889	54.07789	184.082	
	5ª	31.264	28.5050	59.76905	178.3909	
	CON UNA CONCENTRACION ORIGINAL DE 1,424.162 PPM DE $H_2S$ Y DE 72.113 PPM DE MERCAPTANOS DANDO UN TOTAL DE 1,4926 PPM					
III	1ª	34.97	14.4226	49.3926	1,446.8824	
	CON UNA CONCENTRACION ORIGINAL DE 834.5 PPM DE $H_2S$ Y DE 28.8452 PPM DE MERCAPTANOS DANDO UN TOTAL DE 868.3452 PPM					
	1ª	24.98	7.2	32.18	836.165	
	2ª	29.94	10.09	40.03	828.3152	
	3ª	39.92	7.21	47.13	821.2152	
IV	4ª	24.95	14.42	39.37	828.975	DSL-28
	5ª	38.92	12.98	51.902	816.4432	
	6ª	39.92	14.42	54.34	814.0052	
	7ª	40.9	21.63	62.53	805.8152	

A	B	C	D	F
CONCENTRACION ORIGINAL DE LA MUESTRA: 402.013 PPM DE H <sub>2</sub> S				
Y DE 50.4792 DE MERCAPTANO DANDO UN TOTAL DE 452.4895 PPM				
1ª	18.602	5.42	24.022	
2ª	18.34	5.102	23.442	
3ª	18.82	5.605	24.425	
4ª	20.15	6.9	27.05	
5ª	19.4	5.8	25.2	
6ª	20.2	6.3	26.5	
7ª	20.18	6.15	26.33	
V 8ª	19.88	6.28	26.16	DSL-29
9ª	19.5	5.6	25.1	
10ª	20.02	6.03	26.05	
11ª	19.85	6.25	26.1	
12ª	19.43	5.53	24.96	
13ª	19.4	5.8	25.2	
14ª	19.2	5.3	24.5	
V 15ª	19.742	6.14	25.882	DSL-29
16ª	20.0095	5.52	25.5292	
17ª	20.4085	5.06	25.4685	
18ª	20.0032	5.25	25.2535	
19ª	20.3265	5.32	25.6465	
20ª	20.3485	5.34	25.6885	
21ª	20.317	5.341	25.6945	
22ª	20.0807	5.807	25.8875	
23ª	20.809	5.0805	25.8895	

A                      B                      C                      D                      F

CONCENTRACION ORIGINAL DE LA MUESTRA: 402.013 PPM DE H<sub>2</sub>S Y  
DE 50.4792 PPM DE MERCAPTANO DANDO UN TOTAL DE 452.4895 PPM

V	24 <sup>º</sup>	20.4875	5.487	25.8745	DSL-29
	25 <sup>º</sup>	20.4732	5.4863	25.9595	

A                      E                      G                      H                      F

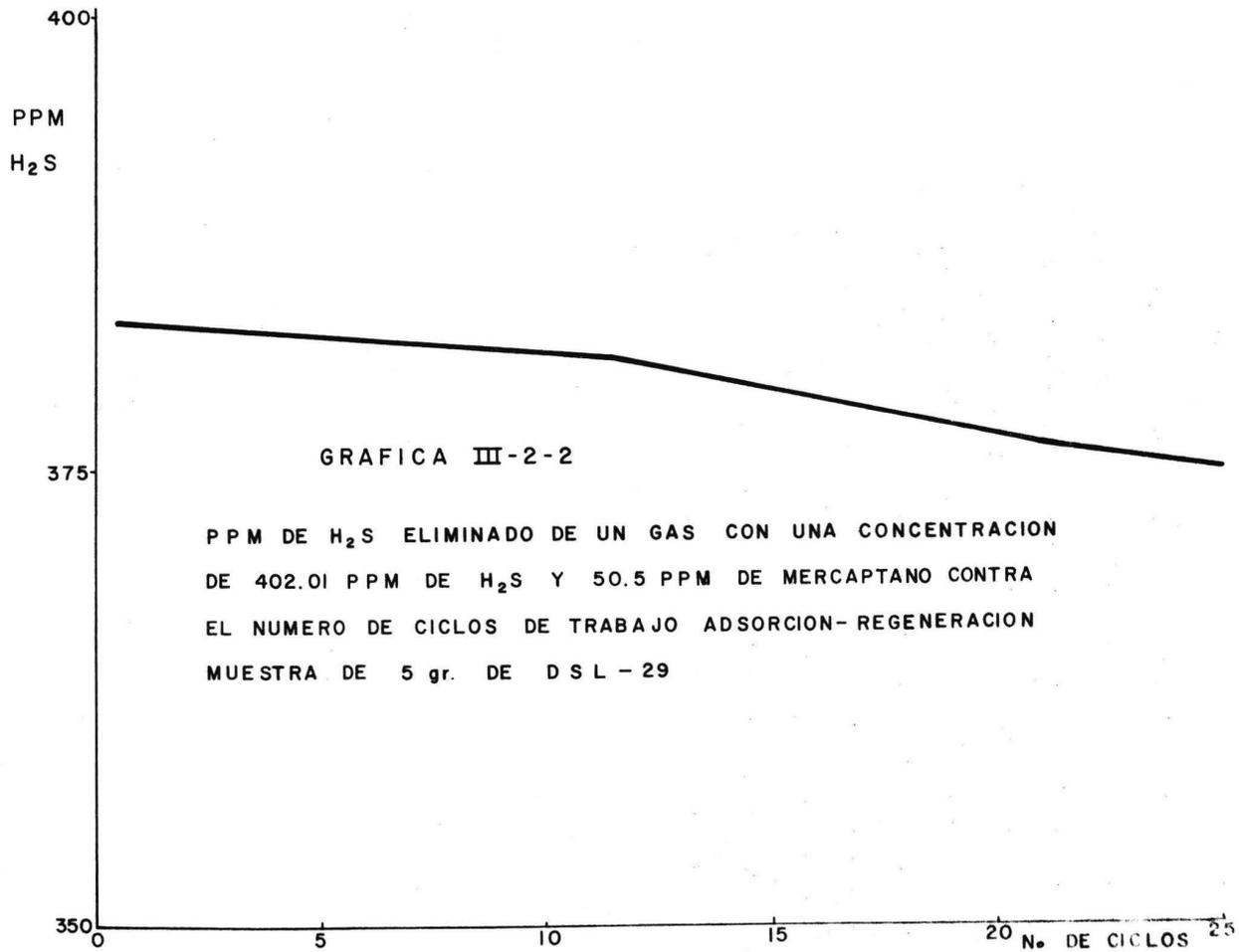
CONCENTRACION ORIGINAL DE LA MUESTRA: 402.013 PPM DE H<sub>2</sub>S Y  
DE 50.4792 PPM DE MERCAPTANO DANDO UN TOTAL DE 452.4895 PPM

	1 <sup>º</sup>	428.4675	383.4083	45.0592	
	2 <sup>º</sup>	429.0475	383.6703	45.3772	
	3 <sup>º</sup>	428.0645	383.1903	44.8722	
	4 <sup>º</sup>	425.4395	381.8603	43.5792	
	5 <sup>º</sup>	427.2895	382.6103	44.6792	
	6 <sup>º</sup>	424.9895	381.8103	44.1792	
	7 <sup>º</sup>	426.1595	381.8303	44.3292	
V	8 <sup>º</sup>	426.3295	382.1303	44.1992	DSL-29
	9 <sup>º</sup>	427.3895	382.5103	44.8792	
	10 <sup>º</sup>	426.4395	381.9903	44.4492	
	11 <sup>º</sup>	426.3895	382.1603	44.2292	
	12 <sup>º</sup>	427.5295	382.5803	44.9492	
	13 <sup>º</sup>	427.2895	382.6103	44.6792	
	14 <sup>º</sup>	427.9895	382.8103	45.1792	
	15 <sup>º</sup>	426.6075	382.2693	44.3392	
	16 <sup>º</sup>	426.96	382.0008	44.9592	

A                    E                    G                    H                    F

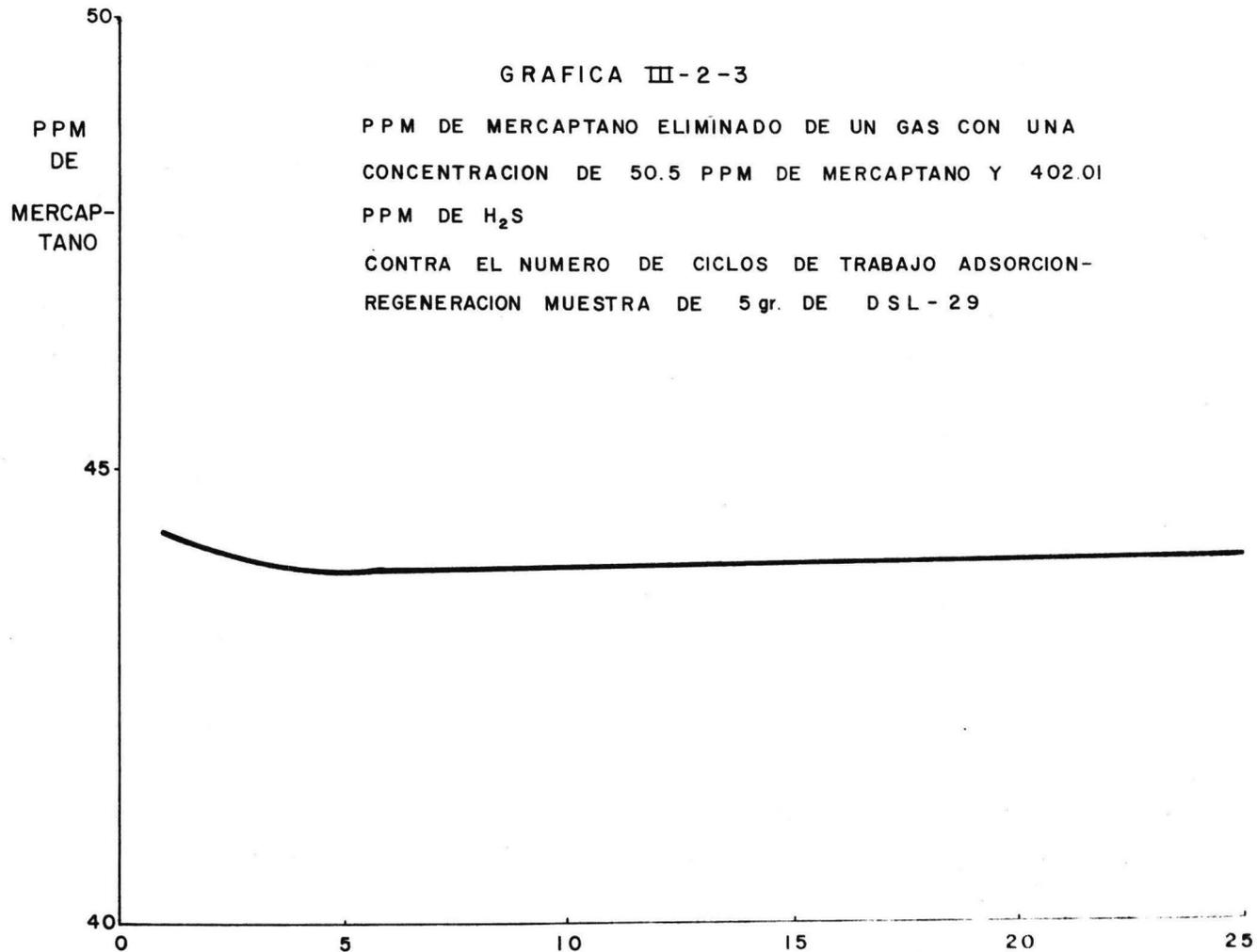
CONCENTRACION ORIGINAL DE LA MUESTRA: 402.013 PPM DE H<sub>2</sub>S  
 DE 50.4792 PPM DE MERCAPTANO DANDO UN TOTAL DE 452.4895 PPM

17 <sup>a</sup>	427,021	372,6018	44,4192	
18 <sup>a</sup>	427,236	382,0071	45,1792	
19 <sup>a</sup>	426,843	372,6838	45,1592	
20 <sup>a</sup>	426,801	372,6618	45,1592	
V 21 <sup>a</sup>	426,795	372,6933	45,1382	DSL-29
22 <sup>a</sup>	426,602	372,9298	44,6722	
23 <sup>a</sup>	426,6	372,2013	45,3987	
24 <sup>a</sup>	426,615	372,5228	44,9922	
25 <sup>a</sup>	426,530	372,5271	44,9929	



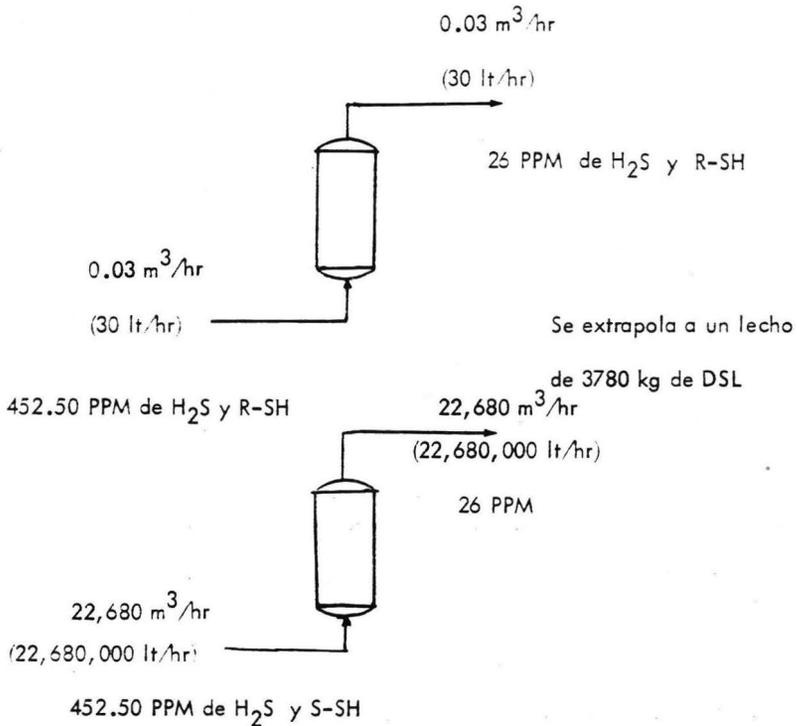
GRAFICA III-2-2

PPM DE H<sub>2</sub>S ELIMINADO DE UN GAS CON UNA CONCENTRACION DE 402.01 PPM DE H<sub>2</sub>S Y 50.5 PPM DE MERCAPTANO CONTRA EL NUMERO DE CICLOS DE TRABAJO ADSORCION-REGENERACION MUESTRA DE 5 gr. DE DSL - 29



Para las pruebas de la gráfica III-2-1, se trabajó con  $30 \text{ lt/hr}$  que son  $0.03 \text{ m}^3$   $\text{hr}$  y contenían  $452.4895 \text{ PPM}$  de  $\text{H}_2\text{S}$  y mercaptano y se pasaba por una cama de  $5 \text{ gr}$  de DSL dando un promedio de  $\text{H}_2\text{S}$  y mercaptano a la salida del lecho de  $26 \text{ PPM}$ , si extrapolamos y consideramos que el lecho está constituido por un total de  $3780 \text{ kg}$  (peso del catalizador de un reactor ya existente para desulfurar gas natural) obtenemos:

En un lecho de  $5 \text{ gr}$



Se construyó una gráfica en la que se relacionan las concentraciones obtenidas del gas de prueba del catalizador DSL, o sea la concentración de entrada al lecho

denotado por  $C_o$  menos la concentración de salida  $C_s$  contra la concentración de entrada  $C_o$ ; esta gráfica III-2-2, nos da una recta de la que obtenemos el valor de la concentración de salida del gas de haber tenido éste una concentración  $C_o$  de 15 PPM de  $H_2S$  y mercaptano a la entrada del lecho.

TABLA III-2-2

$C_o - C_s$	$C_o$	Valor de la Pendiente
I - 1,112.8	1,168.812	0.95
II - 168.57	238.16	0.706
III - 1,446.8824	1,496.275	0.97
IV - 825.5623	868.3452	0.95
V - 427.5623	452.4895	0.94

Los datos de la gráfica basados en la Tabla III-2-2 nos da una pendiente promedio de 0.9525 con la que se puede calcular la concentración de salida:

$$X_2 - X_1 = M (Y_2 - Y_1)$$

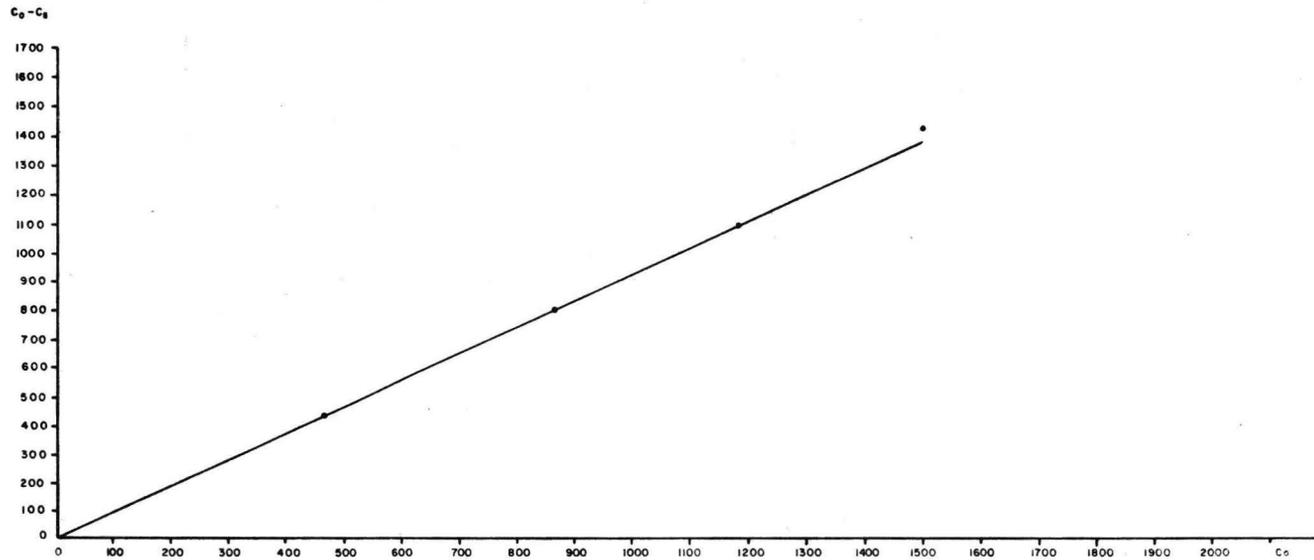
$$X_2 = M (15 - 0)$$

$$X_2 = 0.9525 (15)$$

$$X_2 = 14.9525$$

GRAFICA ( III-2-2 )

CONCENTRACION INICIAL DE LA MEZCLA DE H<sub>2</sub>S Y MERCAPTANO  
MENOS LA CONCENTRACION FINAL PROMEDIO DE LOS CICLOS DE  
ADSORCION - REGENERACION CONTRA LAS CONCENTRACIONES INI-  
CIALES CON QUE SE TRABAJO



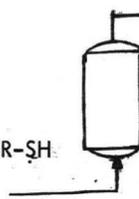
en donde  $X_2 = C_0 - C_s$  entonces  $14.287 = 15 - C_s$

$$C_s = 0.7125$$

y queda para un lecho de

5 gr :  
 $0.03 \text{ m}^3/\text{hr}$   
 (30 lt/hr)

15 PPM de  $\text{H}_2\text{S}$  y R-SH



$0.03 \text{ m}^3/\text{hr}$

(30 lt/hr)  
 0.71 PPM de  $\text{H}_2\text{S}$  y R-SH

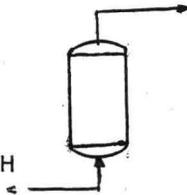
Se extrapola a un lecho  
 de 3780 kg de DSL

$22,680 \text{ m}^3/\text{hr}$   
 (22,680,000 lt/hr)

0.71 PPM de  $\text{H}_2\text{S}$  y R-SH

$22,680 \text{ m}^3/\text{hr}$   
 (22,680,000 lt/hr)

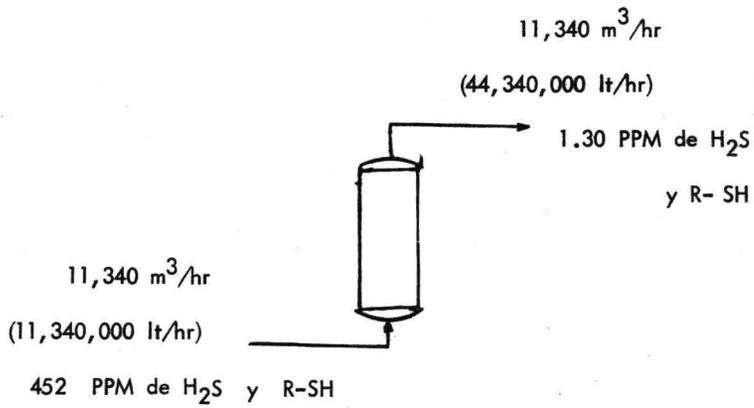
15 PPM de  $\text{H}_2\text{S}$  y R-SH



Utilizando nuevamente la gráfica III-2-2 se puede deducir, para las condiciones originales ( $0.03 \text{ m}^3/\text{hr}$  y 452.50 PPM de  $\text{H}_2\text{S}$  y R-SH) la cantidad de catalizador DSL necesaria para obtener una concentración de  $\text{H}_2\text{S}$  y R-SH menor a la obtenida con un lecho de 5 gr (26 PPM); haciendo la consideración de que la totalidad del lecho está formado por 2 "bloques" de 5 gr de catalizador DSL obtenemos por resultado, según la gráfica III-2-2, una concentración de 1.30 PPM de  $\text{H}_2\text{S}$  y R-SH.

De donde extrapolarlo al lecho de 3780 kg tendrá el siguiente comportamiento.

Para un lecho de 3780 kg de catalizador DSL.



## CONCLUSIONES

Se realizó un estudio bibliográfico donde se describen métodos de preparación de carbón activado y aplicaciones como soporte de catalizadores, así como algunos métodos para aglutinar dicho carbón.

Se obtuvo un nuevo catalizador para eliminar  $H_2S$  y mercaptano de mezclas de hidrocarburos gaseosos; las propiedades de dicho catalizador son: densidad aparente 0.52 g/ml, una resistencia mecánica a la compresión de 13 kg/cm<sup>2</sup>, tiene pérdidas de material en 1 hora en agua a 60°C de 0.1 g y un área específica de 550 m<sup>2</sup>/g.

De las pruebas que se realizaron con el catalizador obtenido se trazaron las gráficas III-1-1, III-2-1, en las que se demuestra un comportamiento constante durante los ciclos de "adsorción-regeneración" a los que se sometió.

De la Tabla III-1-2, que corresponde a las pruebas realizadas con un gas que contenía únicamente mercaptano y del que, en la corriente de regeneración se detectó  $H_2S$  con un método iodimétrico y posteriormente por cromatografía, se detectó etileno y etano, con lo cual se propuso un mecanismo para desulfuración de hidrocarburos gaseosos con el catalizador obtenido.

De las gráficas III-1-3 y III-2-2, se obtiene extrapolando un lecho teórico con condiciones apropiadas para su aplicación industrial.

## BIBLIOGRAFIA

1. CHANEY, N. K., TRANS ELECTROCHEM. SOC. 36, 91 (1919)  
M. S. Patents 1,497,543; 1,499,908.
2. MORGAN, J. J., AND FINK, C. E., ING. ENG. CHEM. 39,219  
(1946).
3. BRODERIK, S. J. AND HERTZOG, E. S., REPORT M. S. BUR. OF  
MINES 3548 (1941) MURKERJEE, S., AND BHATTACHARYA, S., J.  
AM. CHEM. SOC. 71,1721 (1949). TURNOCK, L. C.  
AND LOWDERMILK F. R., Combined Intelligence Objectives Sub-  
committee-item 22 Feb. 29-14p (1945).
4. U. S. PATENT 2, 146, 024
5. FRENCH PATENT 442,476; 649,043; GERNAB PATENT 488,779; U.  
S. PATENT 1,617,533; 1,709,611; 1,778,343; 1819,314.
6. U. S. PATENT 1,593,879; 1,597,208; 1,601,227; 1,701,272, 1,731,473;  
2,003,278; 2,270.245.
7. BOYK, S., AND HASS, H. B., ING. ENG. CHEM. 38,745 (1946).  
HARGRAVES, R. E., AND Mc CULLOCH, A., J., INST. FUEL.  
12,382 (1939). NELLENSTEGN F., J., AND DORLEYM, J. CHEM.  
WEEKBLAD 43, 4 (1949).

8. SIMONS, J. H., AND McARTHUR, R. E. IND & ENG. CHEM. 39,364 (1947).
9. HASSLER, J. W., AND McMINN, W. E., IND. ENG. CHE. 37,645 (1945).
10. BLAYDEN, H. E., RILEY, H. L., AND TAYLOR A., J. AM. CHEM. SOC. 62,180 (1940). RILEY, H. L., QUARTERLY REVIEW CHEMICAL SOCIETY 1,59 (1947).
11. CATALYST HANDBOOK (with special reference to unit processes in Ammonia and Hydrogen Manufacture) Springer -Verlag New York Inc. (1970).
12. HOLMES, J. H., AND EMMETT, P. H., J. PHYS, COLLOID CHEM. 51, 1276 (1947).
13. JOHNN W. HASSLER "ACTIVE CARBON" CHEMICAL Publishing Co. Inc. Brooklyn N. Y.
14. EMMETT, P. H., CHEM. REVS. 43,69 (1948) OSWALD, M., CHIMIE ET INDUSTRIE SPECIAL No. 251 - 66 (March. 1931)
15. ZERBAN, F/W., AND FREELAND. E. C., IND. ENG. CHE. 10,812 (1918)
16. ANDERSON, R. B., AND EMMETT, PH., J. PHYS. AND COLLOID CHEM. 51,138 (1947), MIXTER, W. G., AMER. J. SCI. 45, (3), 369 (1893)

17. E. BERL, TRANS. FARADAY SOC. 34,1040 (1938), By permission of The Faraday Society.
18. DEITZ, V. R., AND GLEYSTEN I. F., J. Research Nat. Burt. Standards.
19. DEITZ, V. R., "BIBLIOGRAPHY OF SOLID ADSORBENTS" UNITED STATES CANE SUGAR REFINERS AND BONE CHAR MANUFACTURERS AND NATIONAL BUREAU OF STANDARDS, WASHINGTON, D.C., 1944. Adsorción of Water vapor, P. 50-55; particular size determinations P. 709-17; Density and porosity, P. 702-709 and 727-730; Chemical composición, P. 696-702, reactions carbón and oxigen P. 56-74.
20. HASLER, J. W. OIL AND SOAP 22,60 (1945) SARTRI, W. V. C., QUART. J. Indian Inst. Sci. 5., No. 3, 120 (1942).
21. SMITH, R. C., JR., AND HOWARD. H. C., Ind. Eng. Chem. 34,438 (1942).
22. HERKINS, W. D., AND EWING, D. T., Am. Chem. Soc. 43, 1787 (1921). MORRISON, J. A., AND McINTOSK, R., Canadian J. Research 24 B, 137 (1946)
23. CUMMINS, A. B., AND WEYMONTH, L. E., Ind. Eng. Chem. 34,392 (1942).
24. Y., AND FUKUDA, Y. Ind. Eng. Chem. 27,212 (1935).
25. C. A. WEST AND R. M. THOMSON Physics of solids. Mc Gram-Hill (1964).

26. F. S. STONE, CHEMISORPTION AND CATALYSIS ON OXIDES,  
*Adv. Catalysis*, 13, 1, 1962.
27. TH. WOKENSTEIN, THE ELECTRONIC THEORY OF CATALYSIS ON  
SEMICONDUCTORES, PERGAMON 1963.
28. F. S. STONE, PHOTO - EFFECTS IN ADSORPTION AND CATALYSIS,  
*Anales Física y Química, serie B-Química*, 61 (B), 109, (1965).
29. S. J., THOMSON AND G. WEBB; HETEROGENEOUS CATALYSIS  
SPOTT ISWOODE, Ballantyne & Co. LTD., London and Colchester.  
(1968).
30. BAILEY, PERRY, CHEMICAL ENGINEERS HANDBOOK 3 Vol. Edn  
1950 P. 1186.
31. LUDWING, C., "HOW AND WHY SOLIDS AGGLOMERATE", *Che.  
Eng.*, Jan. 1954.
32. HYGNETT, T. P., OUR CHANGING FERTILISER TECHNOLOGY TE-  
NNESSEE WALLEY AUTHORITY, Wilson Dan, Ala., July 1, 1955.
33. MED, J. THE ENCYCLOPEDIA OF CHEMICAL PROCESS EQUIPMENT;  
Reihold 1965.
34. MALLE, J. P., TABLETING TODAY, *Drug & Cosmetic Industry*, July  
1967, P. 98
35. MALLE, J. P., TAKE A NEW LOOK AT TABLETING, *Food Engineering*,  
June 1966.

36. ORR, C., PARTICULATE TECHNOLOGY; Ch. 9, Mc Millan 1966.
37. ADITIVOS; Cerámica, Chem. Eng., Dec., 1965
38. ADITIVOS; Epóxidos, Chem. Eng., July, 1967.
39. ADITIVOS; Cemento PVC, Chem. Eng., April 1967.
40. ALEXANDER, G. B., AND ILER, R. K., J. Phys. Chem 57, 932  
(1953).
41. BOWEN, N. L., AND TUTTLE, O. F., Science News Letter 52, 386  
(1947).
42. GRIM, R. E.; J. Geol. 50, 225, (1942); Clay Mineralogy McGraw-  
Hill Book Co., Inc., New York (1953).
43. HAUSER, E. A., LE BEAU, D. S. AND PEVER, P. P., J. Phys. Coll.  
Chem. 55, 68 (1951).
44. BOLETIN OF PHYLADDELPHIA QUARTZ COMPANY; BONDING, COATING,  
CEMENTING, IMPREGNATING WITH SOLUBLE SILICATES.
45. BOLETIN 17-1 SILICATO Y DERIVADOS, S.A., PROPIEDADES Y APLI  
CACIONES DE SILICATOS SOLUBLES.
46. ERNEST A., SILIC SCIENCE; HAUSER PH. D., SC. D. D. Va Nostrand.
47. PH. EMMETT AND BRUN AUER, J. Amer. Chem. Soc. 59, 1553 (1937).

48. B. C. SIPPENS, B. G. SINSEN AND J. H. DE BOER. *J. Cat.* 3, 32 (1964).
49. J. H. DE BOER, B. G. LINSEN, T. J. OSINGA *J. CATALYSUS*, 4, 643 (1965).
50. LEONEL GONZALEZ CRUZ, TESIS PROFESIONAL; ESTUDIO DE LA TEXTURA DE LOS SOLIDOS MICROPOROSOS. Instituto Politécnico Nacional 1973.
51. J. H. DE BOER, J. C. P. BROECKHOFF, B. G. LINSEN, *J. CATALYSIS*, 7, 135 (1967).
52. PHYSICAL AND CHEMICAL ASPECTS OF ADSORBENTS AND CATALYSIS, Edited by B. G. Linsen, 1970 Academic Press, London.
53. ASTM. PART. 18
54. I. LANGMUIR, *J. Amer. Chem. Soc.* 38, 2221