

76



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA
DE MÉXICO

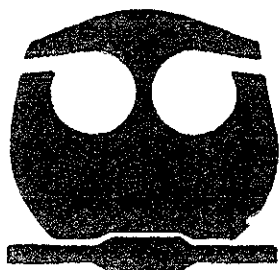
FACULTAD DE QUÍMICA

ADITIVOS PARA LA REMOCIÓN DE SO_x A PARTIR DE
HIDROTALCITAS Mg/Al , MODIFICADAS CON Ce Y V ,
Y SOPORTADAS EN TITANIA.

29/304

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE
INGENIERO QUÍMICO
P R E S E N T A
ANTONIO JAVIER GARCÍA LOPEZ



MEXICO, D.F.

SECRETARÍA DE EDUCACIÓN PÚBLICA
DIRECCIÓN GENERAL DE INVESTIGACIÓN CIENTÍFICA Y TECNOLÓGICA

2001



Universidad Nacional
Autónoma de México

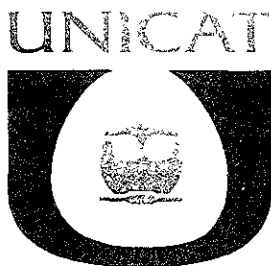


UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

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.



Unidad de Investigación en Catálisis

Jurado asignado:

Presidente	Prof. Jorge Ramírez Solís
Vocal	Prof. Luis Cedeño Caero
Secretario	Prof. Rogelio Cuevas García
1er. Suplente	Prof. Aída Gutiérrez Alejandre
2o. suplente	Prof. Horacio González Rodríguez

Sitio donde se desarrolló el tema:

UNICAT, Facultad de Química, UNAM

Asesor

Firma

M en C Rogelio Cuevas García

Sustentante

Firma

Antonio Javier García López

De manera muy especial agradezco a mi asesor de tesis, M en C **ROGELIO CUEVAS GARCÍA**, el apoyo incondicional y conocimientos recibidos de su parte. Eres, además de un excelente asesor, un gran amigo.

Al H. Jurado asignado: Dr. Jorge Ramírez Solís, Dr. Luis Cedeño Caero, M en C Rogelio Cuevas García, Dra. Aída Gutiérrez Alejandre y M en C Horacio González Rodríguez, por las sugerencias realizadas durante la revisión de la tesis.

A todos los integrantes de la UNICAT, trabajadores y tesisas, por haberme permitido formar parte de este gran grupo de trabajo.

Al Ing. Rubén Molina, por su amistad y sabios consejos acerca de la vida, durante mi educación media-superior (PREPARATORIA JUVENTINO ROSAS).

A Iris del Carmen Pérez Rivera, por el apoyo moral brindado durante la redacción de la tesis.

A la C.P. Azeneth Araceli Ponce Amaro y L.A. Alan Contreras Yze, por su amistad y estar siempre dispuestos a ayudar.

Al Dr. Francisco Pedraza Archila, por facilitar la realización de las pruebas TG-DTA en el Instituto Mexicano del Petróleo (IMP).

A la Ing. Beatriz Mar Mar, por la realización de las pruebas TG-DTA y TGA-DESOX.

A la Q.I. María Cecilia Salcedo Luna, por la realización de pruebas DRX.

Al Instituto Mexicano del Petróleo, a través del proyecto FIES 97-01-III, por haber otorgado el financiamiento para la realización de la tesis.

A la familia Vargas Tah: Juan Vargas Balderas, Azarmabet Tah Chuc, Ana Alejandra, Gabriela e Isabel Vargas Tah, por el aliento de superación que siempre me brindaron.

A Ana Alejandra Vargas Tah, por haber compartido conmigo gran parte de su vida y por el apoyo incondicional que he recibido en todo momento de su parte. GRACIAS.

A mis hermanos: María Concepción, Lucila, Santiago, Ricardo, Martín, Oscar y Carlos García López, por que aún en los momentos más difíciles, juntos, hemos mostrado ser invencibles.

Y para cerrar con broche de Oro,

A mis padres: Javier Natalio García Perú y María de la Luz López Yerena, por el infinito apoyo y confianza que siempre han depositado en mí y por ser la parte de mi vida que me impulsa a seguir superándome. MIL GRACIAS POR TODO.

ÍNDICE

Pag.

Introducción

Descripción del proceso FCC	1
Definición de la problemática	3
Efecto de la presencia de SO _x en la atmósfera	5
Opciones de control de SO _x	6
Mecanismo de reducción catalítica de SO _x	8

1. Antecedentes

1.1 Evolución de los materiales utilizados como aditivos en la eliminación de SO _x	12
1.2 Las hidrotalcitas como aditivos potenciales en FCC	14
1.3 Estructura y propiedades de las hidrotalcitas	15
1.4 Planteamiento general del trabajo	17
1.5 Objetivos generales y particulares	21

2. Experimental

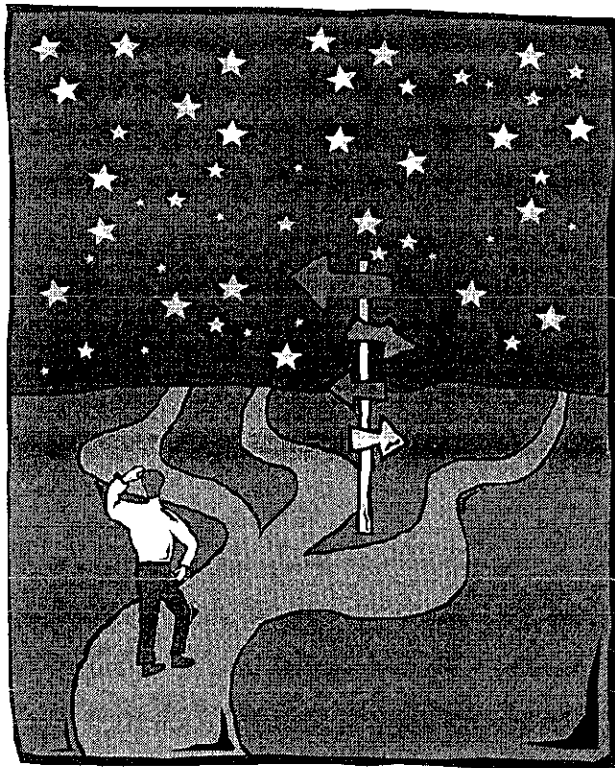
2.1 Síntesis y preparación de los materiales	23
2.1.1 Síntesis de la hidrotalcita [Mg ₆ Al ₂ (OH) ₁₆ CO ₃ •6H ₂ O]	23
2.1.1.1 Síntesis por coprecipitación a baja sobresaturación	23
2.1.2 Obtención de los aditivos a partir de la calcinación de la hidrotalcita	25

2.1.3 Preparación del sistema HT(x)/Ti(y)	25
2.1.4 Preparación del sistema Ce(x)-V(y)-HT/Ti	26
2.2 Caracterización de los materiales	28
2.2.1 Propiedades texturales	28
2.2.1.1. Determinación del área específica	28
2.2.1.2. Distribución del diámetro de poros	29
2.2.2. Métodos térmicos	30
2.2.2.1. Análisis Termogravimétrico (TGA)	30
2.2.2.2. Análisis Térmico Diferencial (DTA)	31
2.3 Pruebas de actividad catalítica (pruebas TGA-DESOX)	32

3. Resultados y Discusión

3.1 Hidrotalcita (HT)	34
3.1.1 Difracción de rayos X (DRX)	34
3.1.2 Área y distribución del diámetro de poro	35
3.1.3 Análisis térmicos (TG-DTA)	37
3.2 Hidrotalcita calcinada (HT-C)	39
3.2.1 Difracción de rayos X (DRX)	39
3.2.2 Área y distribución del diámetro de poro	39
3.3 Sistema HT(x)/Ti(y)	42
3.3.1 Muestras sin calcinar [HT(x)/Ti(y)]	42
3.3.1.1 Difracción de rayos X (DRX)	42
3.3.1.2 Área y distribución del diámetro de poro	43
3.3.1.3 Análisis térmicos (TG-DTA)	46

INTRODUCCIÓN



INTRODUCCIÓN

INTRODUCCIÓN

Para definir la problemática de este trabajo, es necesario tener conocimiento de la forma de operación del proceso FCC (Craqueo Catalítico en lecho Fluido); por lo que, a continuación se presenta una descripción del mismo, así como de las nuevas restricciones que debe cumplir desde el punto de vista ambiental.

DESCRIPCIÓN DEL PROCESO FCC.

El craqueo catalítico es la operación utilizada para la conversión de hidrocarburos pesados en gasolinas con un alto índice de octano. Estas últimas tienen un valor agregado más alto que los primeros; y por lo tanto, dicho proceso se considera como uno de los más importantes dentro de una refinería. La figura 1 presenta el diagrama de flujo de dicha operación.

La alimentación al proceso FCC consiste en gasóleos provenientes de la destilación primaria y de vacío, que son mezclados con gasóleos recirculados que derivan de la torre de fraccionamiento. La corriente resultante es precalentada para posteriormente entrar por la base de la línea ascendente de alimento al reactor, donde se mezcla con el catalizador regenerado caliente. El calor presente en el catalizador vaporiza la corriente de alimentación y la lleva a la temperatura deseada de reacción (480–570 °C). La mezcla de catalizador y vapores de hidrocarburo suben a lo largo de la línea ascendente hacia el reactor.

Las reacciones de craqueo comienzan cuando el alimento entra en contacto con el catalizador caliente en la línea ascendente y continúan hasta que los vapores craqueados se separan del catalizador en el reactor, el cual opera a temperaturas entre 480 - 570 °C y a presiones entre 1 – 1.5 atm.

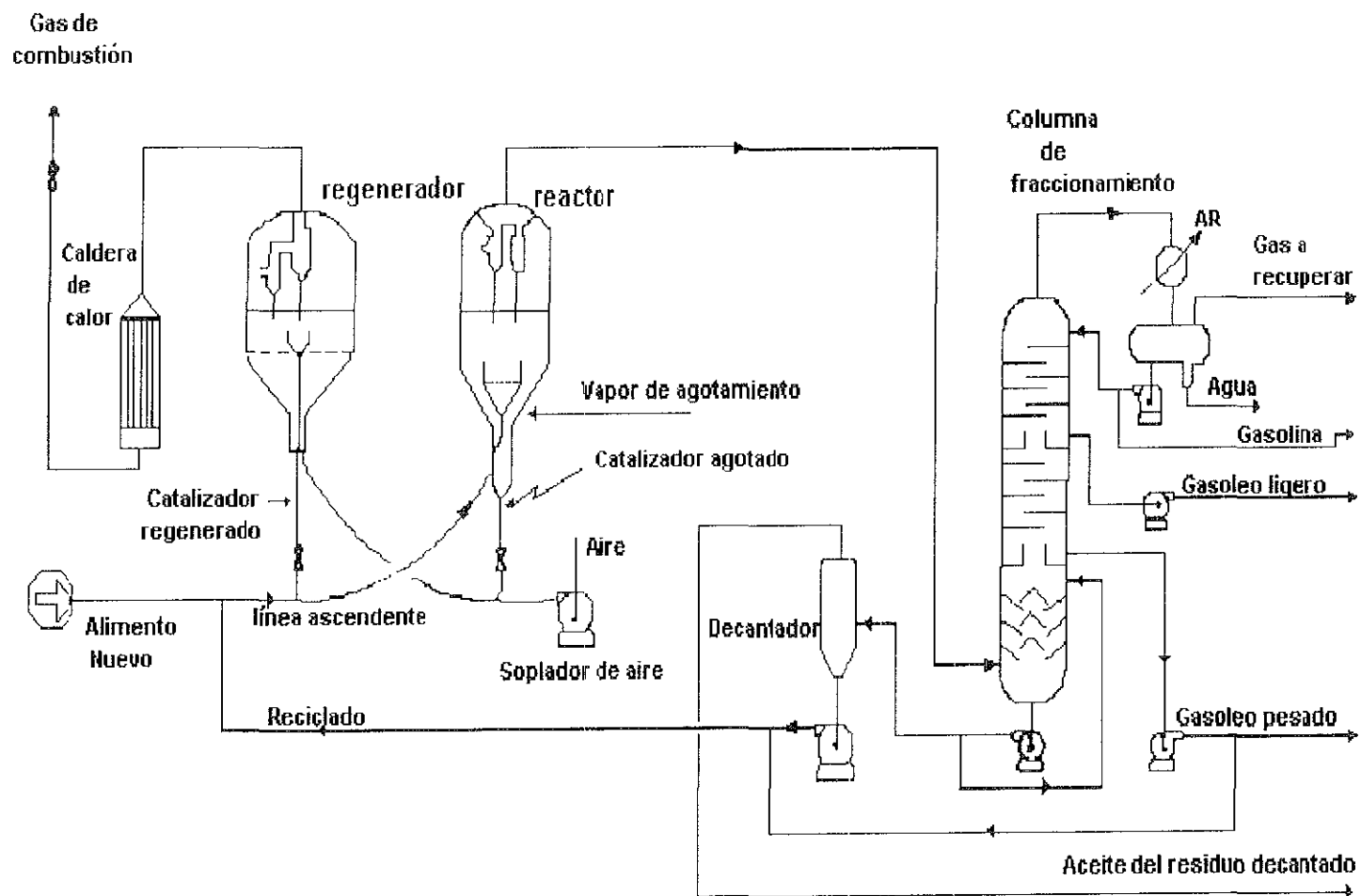
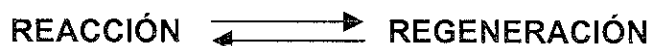


Fig 1. Diagrama de flujo del proceso FCC.

Los productos obtenidos a partir de las reacciones de craqueo (gasolinas, CH₄, etc.) son separados mecánicamente del catalizador mediante ciclones para pasar después a la torre de fraccionamiento, donde son separados en corrientes que posean los intervalos de ebullición deseados.

Una característica importante del proceso es que, a medida que avanza la reacción, el catalizador se desactiva progresivamente debido a la formación de coque sobre su superficie. Los hidrocarburos adsorbidos sobre el coque son eliminados mediante agotamiento con vapor antes de que el catalizador entre al regenerador.

Más tarde el catalizador debilitado, con baja actividad, fluye hacia el regenerador donde se reactiva eliminando los depósitos de coque mediante la combustión de éste con aire, produciendo CO y CO₂ como gases de combustión. El catalizador regenerado, con alta actividad, contiene entre 0.2 – 0.4 % en peso de coque residual y es enviado nuevamente al reactor, donde se inicia un nuevo ciclo de reacción; de tal manera que el catalizador sigue un proceso cíclico de la siguiente forma:

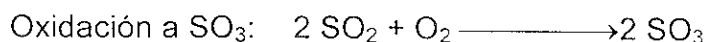
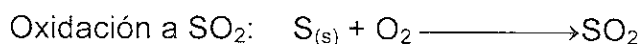


El regenerador opera entre 680 – 760 °C y entre 1 – 1.5 atm.

DEFINICIÓN DE LA PROBLEMÁTICA.

La carga de alimentación a la FCCU (Unidad de Craqueo Catalítico Fluido) contiene compuestos de azufre como mercaptanos, sulfuros, disulfuros y tiofenos, los cuales son distribuidos en los productos craqueados en diferentes porcentajes; la carga típica a la unidad contiene de 0.3 a 3% en peso de azufre [1].

En el reactor de FCC, entre 45 - 55% en peso del azufre de la carga de alimentación se convierte en ácido sulfhídrico (H_2S), de 35 - 45% permanece en los productos líquidos (gasolinas, aceite cíclico ligero y pesado) y de 5 - 10% se deposita sobre el coque [2,3] (se ha reportado hasta un 30% [4]). Por lo tanto, al ser regenerado el catalizador, no solo se llevan a cabo las reacciones de combustión del coque para formar CO y CO_2 , sino que también ocurren las reacciones de oxidación del azufre, produciendo una mezcla de dióxido y trióxido de azufre (SO_2 y SO_3) al 90 y 10% en mol respectivamente [2,3]. Las reacciones de oxidación de azufre, en el regenerador, son las que se muestran a continuación:



Estos óxidos de azufre (denotados por SO_x) son liberados con los gases de chimenea del regenerador o por equipos aguas abajo, causando el deterioro del medio ambiente.

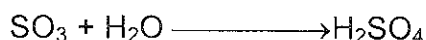
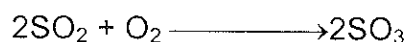
Se sabe que la cantidad de óxidos de azufre formados son función de la cantidad de azufre en la carga del crudo procesado, del tipo de azufre en la carga y del rendimiento del coque [1]. Si la cantidad de azufre en la carga de alimentación aumenta, entonces el porcentaje de deposición de azufre sobre el coque aumentará, dando origen a una mayor cantidad de SO_x . Si la mayor parte del azufre en la carga es de tipo *no tiofénico* (mercaptanos, sulfuros, disulfuros), la formación de SO_x disminuye, ya que las reacciones de este tipo de compuestos de azufre favorecen la formación de H_2S en el reactor; mientras que las reacciones del azufre de tipo *tiofénico* (alto contenido de tiofenos) favorecen la deposición de azufre sobre el catalizador, y por lo tanto la formación de SO_x .

Actualmente, de las reservas probadas nacionales de crudo, que son aproximadamente de 48 mil millones de barriles (Diciembre 1998), el 50% en volumen está constituido por crudo Maya (crudo pesado) [5]. Este tipo de crudo llega a tener hasta un 4.5% en peso de azufre en su composición, con un alto porcentaje de tipo *tiofénico*. Por otra parte, las políticas de Petróleos Mexicanos tienden a incrementar la carga procesada de crudo pesado para satisfacer los requerimientos de gasolina por parte de los motores de combustión interna.

El tipo de crudo y el incremento en la cantidad que se deberá procesar, darán origen a un aumento en las emisiones de óxidos de azufre a la atmósfera, por parte de las unidades de FCC.

EFFECTO DE LA PRESENCIA DE SO_x EN LA ATMÓSFERA.

Los óxidos de azufre, por efecto de la luz solar y por el contenido de vapor de agua que existe en la atmósfera, pueden transformarse en ácido sulfúrico (H₂SO₄) y dar origen a la llamada lluvia ácida [1]. Las reacciones de formación del ácido sulfúrico son las siguientes:



La lluvia ácida producida es la causante del deterioro del medio ambiente; por lo tanto, es necesario investigar y desarrollar tecnologías que nos permitan evitar o disminuir las emisiones de óxidos de azufre en las unidades de FCC, ya que éstas son las principales emisoras de SO_x en las refinerías. Por otra parte, será necesario cumplir con las normas de calidad ecológica que cada vez serán más estrictas.

OPCIONES DE CONTROL DE SO_x.

Actualmente se está poniendo gran atención a las emisiones de SO_x, las cuales son originadas principalmente al quemar combustibles fósiles. Las estaciones de generación de potencia son la principal fuente fija, éstas producen aproximadamente el 65% de las emisiones totales de SO_x [3]. La segunda fuente estacionaria, la cual produce entre 5 y 10% de las emisiones totales, son las refinerías y específicamente las Unidades de Craqueo Catalítico Fluido (FCCU) [2,3,6].

Mundialmente las emisiones de SO_x por parte de las FCCU están siendo fuertemente restringidas por medio de legislaciones ambientales; Por ejemplo, en Estados Unidos la EPA (Environmental Protection Agency) tiene regulaciones para el control de SO_x en plantas industriales y de generación de potencia. Estas limitan las emisiones por parte de las FCCU rediseñadas a 9.8 Kg de SO_x /1000 Kg de coque quemado (aproximadamente 300 ppm) [7]. En México tales restricciones están en proceso de legislación, pero se puede adelantar que serán tan estrictas como en Estados Unidos. Por lo tanto, es necesario desarrollar e implementar nuevos procesos que permitan controlar dichas emisiones y así cumplir con las regulaciones ambientales.

Afortunadamente algunos procesos han sido desarrollados para reducir las emisiones de SO_x de los gases efluentes de las estaciones de generación de potencia [3]. Sin embargo, estos procesos no son aplicables a las FCCU debido a las altas temperaturas de operación necesarias y a diversos requerimientos asociados con su operación [3].

En la actualidad se han propuesto diversas alternativas para la reducción de las emisiones de SO_x en las FCCU, siendo las siguientes las más importantes:

- a) Procesamiento de cargas con bajo contenido de azufre ($< 0.3\%$ en peso).
- b) Hidrodesulfuración de la carga de alimentación (HDS).
- c) Lavado del gas effluente del regenerador (FGS).
- d) Reducción catalítica de SO_x (con un aditivo).

El escoger cargas con bajo contenido de azufre resulta muy caro, además de ser poco práctico.

La hidrodesulfuración de la carga de alimentación, además de ser un medio muy efectivo en la reducción de SO_x , proporciona otros beneficios; generalmente se logran mejores rendimientos y la recuperación de los productos líquidos aumenta. Sin embargo, la instalación de una unidad de HDS requiere de una alta inversión de capital, además de que los costos de operación son altos [2,3,8].

El proceso de lavado del gas effluente (FGS) también es un medio efectivo para la reducción de SO_x , pero éste requiere, al igual que el proceso de HDS, de una alta inversión de capital. Aún más, los costos de operación son altos (sosa cáustica y mantenimiento) y la disposición de los productos gastados genera problemas adicionales [4].

La reducción catalítica de SO_x , por medio de un aditivo que se agrega al catalizador de craqueo, no requiere de una inversión de capital tan alta, comparada con los procesos ya mencionados; además son efectivos en la remoción de SO_x [4]. Una prueba comercial realizada con aditivos DESOX (Grace Davison) indicó que éstos pueden reducir las emisiones de SO_x en las FCCU en un 44% con un factor de remoción de 32 Lb de SO_x / Lb de aditivo, cuando el regenerador de la unidad opera en combustión total; mientras que se obtuvo una reducción del 38% con un factor de remoción de 12 Lb de SO_x / Lb de aditivo, cuando el regenerador opera en combustión parcial. Sin embargo, se han reportado pruebas en las que se ha alcanzado hasta un 95% de remoción, con un factor de 7 Lb de SO_x / Lb de aditivo [4].

Una evaluación económica señaló también que los costos de operación para el proceso FGS son 2.3 veces mayores que los de la reducción catalítica, además de sugerir que el punto favorable para el proceso FGS es cuando la concentración de SOx en el gas efluente del regenerador excede a 2500 ppm [4].

Estas pruebas confirman que la mejor manera de reducir las emisiones de SOx, desde un punto de vista técnico-económico, es la utilización de la reducción catalítica con un aditivo.

MECANISMO DE REDUCCIÓN CATALÍTICA DE SO_x.

Los aditivos para catalizadores de craqueo fluido son mezclados con el catalizador circulante con el propósito de mejorar rendimientos específicos, calidad del producto o para reducir la emisión de gases contaminantes a la atmósfera.

El mecanismo de reducción catalítica de SOx, por medio de la inyección de un aditivo al catalizador de craqueo, consta de los siguientes pasos [9]:

- 1) Oxidación del SO₂ a SO₃.
- 2) Quimisorción y almacenamiento del SO₃ como sulfato en el aditivo.
- 3) Descomposición del sulfato y liberación del azufre como H₂S.

En la figura 2 se muestra un diagrama de flujo simplificado del proceso FCC con las reacciones correspondientes a cada paso del mecanismo. A continuación se describen los tres pasos mencionados.

PASO 1. En el regenerador de la FCCU el azufre contenido en el coque es oxidado a SO₂ y SO₃ en un 90 y 10% respectivamente; éstos luego son absorbidos en el aditivo, con una mayor facilidad para el SO₃. Entonces, el SO₂ debe ser oxidado a SO₃ en presencia de oxígeno y por lo tanto se requiere un promotor de oxidación contenido en el aditivo.

PASO 2. El SO_3 absorbido reacciona con un óxido metálico (MeO) que se encuentra presente en el aditivo para formar el sulfato del metal (MeSO_4). Donde Me representa un metal. Los pasos 1 y 2 ocurren en la atmósfera oxidante del regenerador.

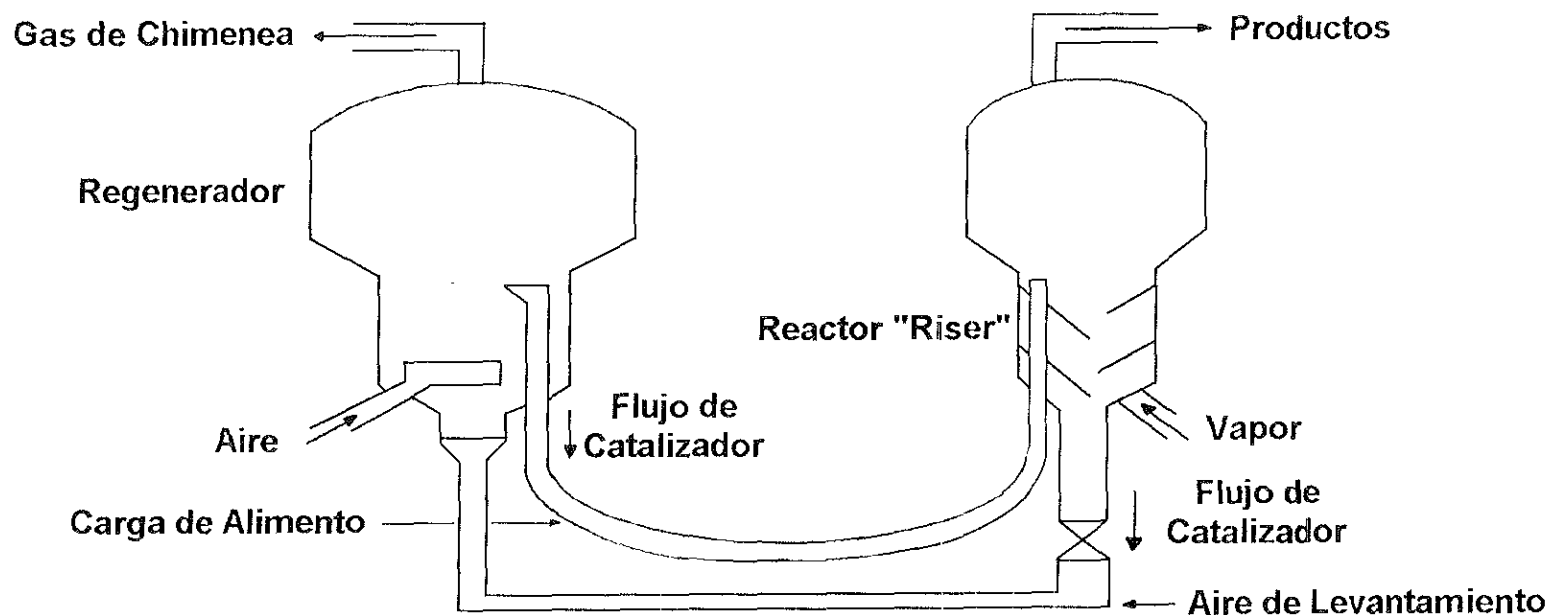
PASO 3. El sulfato metálico que se encuentra quimisorbido en el aditivo es reducido en presencia de hidrógeno en el reactor de la FCCU para formar nuevamente el óxido metálico (MeO), ácido sulfhídrico (H_2S) y agua (H_2O), o bien para formar el sulfuro del metal (MeS) y H_2O . El MeS formado es hidrolizado después en el despojador del reactor para formar MeO y H_2S . Las reacciones que ocurren en este paso son las siguientes:



Típicamente el 85% del H_2S es liberado en el reactor mediante la reacción (1) y el 15% restante en el despojador por medio de la reacción (3) [1].

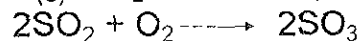
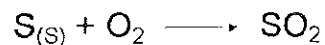
El MeO regenerado contenido en el aditivo es enviado nuevamente al regenerador de la FCCU para iniciar un nuevo ciclo, mientras que el H_2S es removido de la corriente de productos mediante unidades purificadoras, lavado con amina, etc., para luego ser mandado a las plantas Clauss y producir azufre elemental (S) por medio de la siguiente reacción:



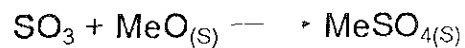


Captura de Azufre (Regen).

Paso 1.



Paso 2.



Liberación de Azufre(Reac/Desp)

Paso 3.

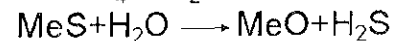
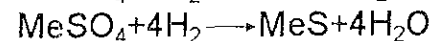
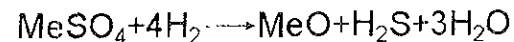
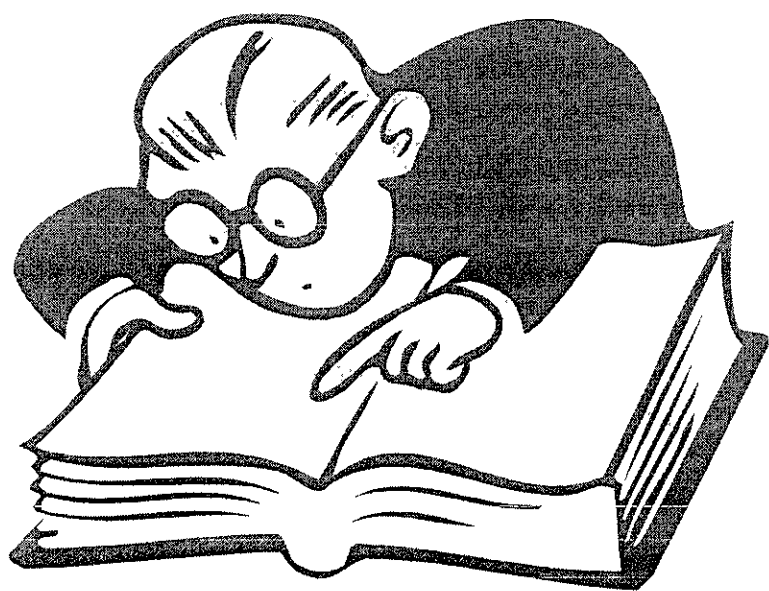


Fig 2. Mecanismo de reducción catalítica de SO_x .

Debido a que cada uno de los pasos anteriores ocurren en serie, el desempeño total del mecanismo de transferencia puede ser limitado por alguno de estos tres pasos [7].

Por lo tanto, según lo expuesto arriba, para que un material pueda ser utilizado como aditivo para la reducción de SO_x, debe cumplir con los siguientes requerimientos: debe oxidar el SO₂ a SO₃ y reaccionar con el último para formar un sulfato metálico estable, que no se descomponga bajo las condiciones existentes en el regenerador. En el reactor y despojador, el sulfato tiene que ser reducido totalmente a H₂S para evitar la desactivación progresiva del aditivo. Más aún, el material utilizado debe tener resistencia mecánica (bajo índice de atrición) para poder subsistir bajo las condiciones de operación de una FCCU.

ANTECEDENTES



ANTECEDENTES

1. ANTECEDENTES

Como se mencionó anteriormente, un buen aditivo para la reducción de SO_x en una FCCU debe cumplir con:

- a) Formación de un sulfato metálico que sea estable en las condiciones oxidantes del regenerador, fácilmente reducible en las condiciones del reactor y presentar alta capacidad de absorción de SO_x.
- b) Promover la oxidación del SO₂ a SO₃ en el regenerador.
- c) Alta resistencia mecánica (bajo índice de atrición).

1.1 EVOLUCIÓN DE LOS MATERIALES UTILIZADOS COMO ADITIVOS EN LA ELIMINACIÓN DE SO_x.

Como se dijo en la introducción, el aditivo actúa formando un sulfato. Para formar a éste es necesario contar con materiales que posean sitios básicos (materiales básicos) que tengan una alta capacidad de absorción de SO₃. De esta manera se han probado bases fuertes tales como el óxido de calcio (CaO), óxido de bario (BaO), óxido de estroncio (SrO) y óxidos de metales alcalinos; sin embargo, estos forman sulfatos metálicos tan estables que no se reducen bajo las condiciones del reactor de FCC [7].

Inicialmente, la tecnología de aditivos para el control de SO_x estuvo dirigida únicamente a la absorción de SO₂ [7]; pues originalmente se pensaba que los sulfatos formados en el regenerador se descomponían sólo por acción térmica en el reactor de la FCCU, para regenerar de esta manera al aditivo.

Para sistemas fijos, entre 1977 y 1986, las publicaciones y patentes se referían esencialmente a dos tipos de trampas de SO_3 basadas sobre óxido de magnesio (MgO) u óxidos de tierras raras soportadas sobre alúmina (Al_2O_3) [7].

En 1988 Alak A. Bhattacharyya y colaboradores [9] probaron en FCC al Al_2O_3 y MgO como catalizadores en la remoción de SO_x , ambos impregnados con cerio (Ce) para incrementar la velocidad de oxidación del SO_2 . Las pruebas fueron hechas mediante estudios termogravimétricos, mostrando los siguientes resultados:

La ganancia de peso del catalizador $\text{CeO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$, debida a la absorción de SO_3 y que causa la formación del sulfato metálico $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$, en el regenerador de FCC, fue baja, lo que demuestra que la captura de SO_x por la alúmina es pequeña. Más aún, las pruebas mostraron que el sulfato formado es inestable térmicamente, pues éste comenzó a descomponerse a una temperatura de $650\text{ }^\circ\text{C}$. Los resultados anteriores indicaron que el $\text{CeO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ no podría ser utilizado para la remoción de SO_x ; pues los sulfatos formados son inestables aún en las condiciones imperantes dentro del regenerador.

Por otro lado, el catalizador CeO_2/MgO mostró una alta actividad de absorción de SO_3 , 3.5 veces mayor que el catalizador $\text{CeO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$. Sin embargo, el principal sulfato formado (MgSO_4) no se redujo completamente dentro del reactor de FCC, lo que provocó la desactivación rápida del catalizador. Por esta razón no se consideró adecuado como aditivo para la reducción de SO_x .

Posteriormente este mismo autor [9] y Yoo J. [8] probaron el desempeño de la espinela estequiométrica* con un exceso de MgO , utilizando CeO_2 como promotor de oxidación del SO_2 . Los resultados señalaron que la espinela sulfatada tiene una alta estabilidad térmica a las condiciones del regenerador de FCC, y que el sulfato formado es satisfactoriamente reducible en presencia de hidrógeno (H_2);

no obstante, el tiempo de regeneración de dicho material fue alto y presentó, además, poca resistencia mecánica (alto índice de atrición).

La relación entre la composición y desempeño de la espinela no estequiométrica para diferentes contenidos de MgO y Al_2O_3 fue discutida por Yoo J. y otros [8,10]. Los resultados revelaron que la cantidad absorbida de SO_2 , en el regenerador de FCC, aumenta con el contenido de MgO, hasta alcanzar un máximo de absorción cuando el exceso de MgO en la espinela es de una mol, que corresponde a la formación de una solución sólida ($\text{MgAl}_2\text{O}_4 \bullet \text{MgO}$); adiciones posteriores de MgO disminuyen la actividad de captura de SO_2 .

1.2 LAS HIDROTALCITAS COMO ADITIVOS POTENCIALES EN FCC.

Como resultado de los esfuerzos de investigación, se ha encontrado que los compuestos tipo hidrotalcita son precursores de aditivos potenciales en la remoción de SO_x . La estructura de las hidrotalcitas cuando se calcinan, se colapsa y produce óxidos que poseen una basicidad hasta 160 veces mayor que el MgO puro [11]. Además, el área específica de los productos de calcinación de las hidrotalcita (alrededor de $200 \text{ m}^2/\text{g}$) no solo es mayor que para el MgO (2.3 – 2.8 veces), si no que muestran también mayor estabilidad hidrotérmica [11].

El hecho de que los productos de calcinación de las hidrotalcita posean considerable fuerza básica, entre otras propiedades, atrajo la atención para ser estudiadas como precursores de aditivos potenciales para la remoción de SO_x en las FCCU, pues se puede anticipar que muestren una gran capacidad de absorción de moléculas ácidas, tales como los SO_x .

Debido a que en este trabajo se evaluará el comportamiento catalítico de los productos de calcinación de las hidrotalcitas de Mg-Al, es necesario conocer y

* La espinela estequiométrica tiene la composición MgAl_2O_4 .

familiarizarse con su estructura y con sus propiedades más importantes. Por lo tanto, a continuación se da una breve explicación acerca de algunas de sus características.

1.3 ESTRUCTURA Y PROPIEDADES DE LAS HIDROTALCITAS.

Existen muchos minerales y compuestos sintéticos que tienen la siguiente composición $[M(II)_{1-x} M(III)_x (OH)_2]^{x+} [A^{n-}]_{x/n} \cdot m H_2O$, donde M(II) es un catión metálico divalente, tal como Mg^{2+} , Mn^{2+} , Fe^{2+} , Co^{2+} , Cu^{2+} , Ni^{2+} , Zn^{2+} , etc.; M(III) es un catión metálico trivalente, tal como Al^{3+} , Cr^{3+} , Mn^{3+} , Fe^{3+} , etc.; A^{n-} es un anión intercambiable de valencia n, tal como CO_3^{2-} , SO_4^{2-} , etc., y $0.2 \leq x \leq .33$. A este tipo de compuestos se les conoce como arcillas aniónicas. Cuando M(II) es Mg^{2+} , M(III) es Al^{3+} , y A^{n-} es CO_3^{2-} se obtiene la estructura de la hidrotalcita Mg^{2+}/Al^{3+} , cuya formula general es $[Mg_6 Al_2 (OH)_{16} CO_3] \cdot 4H_2O$ [12].

La estructura cristalina de la hidrotalcita puede explicarse mejor a partir de la estructura de la brucita, $Mg(OH)_2$. Este compuesto está constituido por cationes Mg^{2+} hexacoordinado a los grupos OH, formando octaedros colindantes que a su vez forman capas infinitas; estas capas se acomodan unas encima de otras y se mantienen unidas por enlaces de puentes de hidrógeno (figura 1.1a).

Cuando algunos de los cationes Mg^{2+} se substituyen por cationes trivalentes, como Al^{3+} , se genera una carga positiva remanente, por cada Mg^{2+} substituido, en las capas de estos hidróxidos metálicos dobles. Para mantener el sistema eléctricamente neutro, ésta carga positiva es compensada por aniones CO_3^{2-} que se acomodan entre las capas. Los espacios interlaminares que no son ocupados por los aniones, son ocupados por moléculas de agua. La figura 1.1b muestra la estructura de la hidrotalcita.

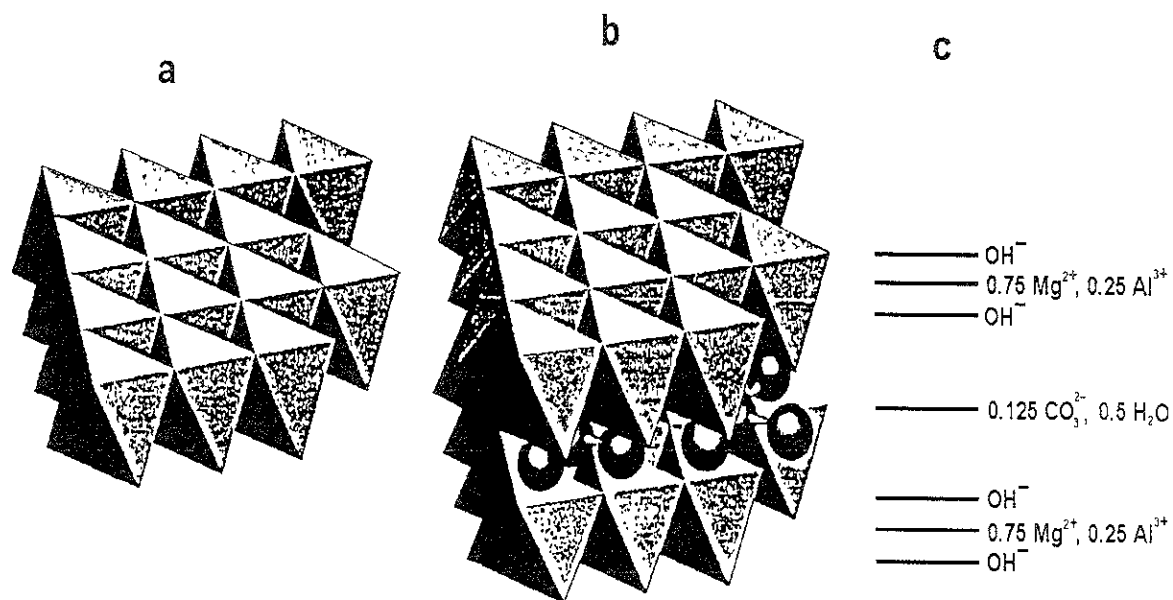


Fig. 1.1. Estructuras: (a) Brucita, (b) Hidrotalcita.

Cuando las hidrotalcitas son tratadas térmicamente, la estructura laminar se colapsa y se transforma en soluciones sólidas de $\text{Mg}(\text{Al})\text{O}$ entre 450 y 800 °C; a temperaturas superiores de 800 °C se convierten en mezclas de MgO y MgAl_2O_4 (espinela estequiométrica)*, cuyas cantidades relativas dependen de la relación molar $\text{Mg}^{2+}/\text{Al}^{3+}$ en la hidrotalcita inicial [11,13].

Por otro lado, cuando los productos de la calcinación de las hidrotalcitas Mg-Al , que contengan un anión gasificable (CO_3^{2-} , SO_4^{2-} , NO_3^- , etc.), se ponen en contacto con soluciones acuosas que contengan a estos mismos aniones u otros diferentes, adsorben a estos últimos y reconstruyen la estructura original de la hidrotalcita [13]. A esta propiedad, característica de los compuestos tipo hidrotalcita, se le conoce como efecto de memoria. Esta propiedad ha sido utilizada para atrapar aniones tóxicos que se encuentran en solución acuosa.

* En la literatura existe cierta controversia al respecto.

En resumen las propiedades de los productos de calcinación de las hidrotalcitas son las siguientes:

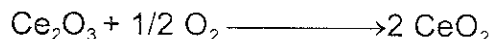
- Alta área específica.
- Propiedades básicas (posibilidad de alta absorción de SOx).
- Estabilidad térmica e hidrotérmica.
- Efecto de memoria.

1.4 PLANTEAMIENTO GENERAL DEL TRABAJO.

Con las propiedades mencionadas arriba, los productos de calcinación de las hidrotalcitas presentan la capacidad de formar sulfatos estables en presencia del SO₂. No obstante, se ha demostrado que la oxidación del SO₂ a SO₃ juega un papel determinante en el desempeño de los aditivos utilizados en las FCCU como reductores de emisiones de SOx; lo anterior se debe a que el SO₃ se absorbe con mayor facilidad que el SO₂, en el aditivo [9]. En consecuencia, es necesario incorporar, en los productos de calcinación de las hidrotalcitas, un ingrediente catalítico que aumente la velocidad de oxidación del SO₂.

Para este propósito se han sugerido diversos materiales tales como el platino (Pt), óxido de hierro (Fe₂O₃) y óxido de cerio (CeO₂). Pruebas hechas con Pt como catalizador de la reacción de oxidación del SO₂ han revelado que no es muy efectivo bajo las condiciones existentes en un regenerador de FCC [14]; además, es muy costoso. El Fe₂O₃ ha demostrado ser un efectivo catalizador de oxidación; sin embargo, pruebas realizadas indican que provoca aumento en la producción de coque y cambios negativos en la distribución de los productos de craqueo [9].

Se ha encontrado que, bajo las condiciones de operación existentes en el regenerador de FCC, el CeO₂ adicionado a espinelas es un excelente catalizador de oxidación y, además, se regenera rápidamente en presencia de oxígeno (O₂) [6]. Las reacciones que describen este proceso son las siguientes:



De acuerdo con lo anterior se elige trabajar con CeO₂ y se evaluará el desempeño como ingrediente catalítico para aumentar la velocidad de oxidación del SO₂, y por consiguiente el aumento en el desempeño del aditivo potencial resultante.

La mayoría de los materiales probados como aditivos en la reducción de SO_x en las FCCU, han mostrado tiempos de regeneración muy altos, dentro del reactor de FCC. Por ejemplo, el tiempo de regeneración de la espinela no estequiométrica, considerada como uno de los materiales más eficientes en la remoción de SO_x, es aproximadamente de 20 minutos [9]; es decir, la espinela sulfatada necesita permanecer al menos 20 minutos en las condiciones imperantes en el reactor de FCC, para que se regenere satisfactoriamente. Sin embargo, el tiempo de residencia del catalizador de FCC en el reactor es de aproximadamente 10 segundos. Por lo anterior, el tiempo de regeneración del aditivo, dentro del reactor de FCC, se vuelve crítico.

De lo expuesto anteriormente queda claro que es necesario adicionar otro ingrediente, a los productos de calcinación de las hidrotalcitas, que ayude a incrementar la velocidad de reducción del aditivo sulfatado, en el reactor de FCC, y de esta manera disminuir su tiempo de regeneración.

En otro tipo de investigaciones se han probado diversos óxidos metálicos básicos, tales como V₂O₅, Cr₂O₃, Fe₂O₃ y CeO₂, para determinar su comportamiento reductivo, en condiciones simuladas de un reactor de FCC [15]. Las pruebas hechas arrojaron los siguientes resultados en cuanto poder reductivo:



Estos estudios indican que el pentóxido de vanadio (V_2O_5) es un buen reductor.

En consecuencia, se les agregará V_2O_5 a los productos de calcinación de las hidrotalcitas, para estudiar el efecto de la presencia de este agente en el desempeño de los aditivos potenciales de reducción de SO_x en el reactor FCC que propone el presente trabajo.

En el proceso FCC, los catalizadores y aditivos que circulan a través de la unidad, experimentan grandes esfuerzos térmicos y mecánicos, debido a las altas temperaturas de operación y a los choques entre partículas respectivamente. En consecuencia, los materiales utilizados como aditivos y/o catalizadores deben tener alta resistencia térmica y mecánica para poder subsistir bajo las condiciones imperantes de las FCCU.

Desafortunadamente, experimentos realizados para determinar el comportamiento mecánico de los compuestos de calcinación de las hidrotalcitas, mostraron que éstos últimos tienen poca resistencia mecánica*. El experimento realizado consistió en medir la cantidad de finos producidos en función del tiempo, cuando una cantidad determinada de aditivo fue fluidizada en un pequeño reactor de cuarzo.

La figura 1.2 muestra el comportamiento resultante de dicho experimento. En ésta se observa que, al cabo de una hora de prueba, la cantidad de finos producida es muy alta (aproximadamente el 80 % de la masa inicial), indicando con esto que el material tiene poca resistencia a la ruptura (alto índice de atrición).

Por lo tanto, para poder utilizar los productos de calcinación de las hidrotalcitas como aditivos en la remoción de SO_x , es necesario incrementar su resistencia mecánica. Una forma de lograr esto es soportarlos sobre algún material duro que

* Resultados no publicados. A. J. García López; R. Cuevas García.

les brinde dicha resistencia. En general, los materiales utilizados como soportes deben cumplir con ciertos criterios:

- Dar resistencia mecánica al catalizador y/o aditivo.
- Densidad del sólido muy semejante a la de los catalizadores de FCC.
- Reducir el costo del catalizador y/o aditivo, a partir de la disminución de la fase activa al mejorar la dispersión de ésta.
- Incrementar el área específica del sistema catalítico.
- Disminuir el grado de sinterización del catalizador y/o aditivo.
- No presentar reacciones colaterales negativas.

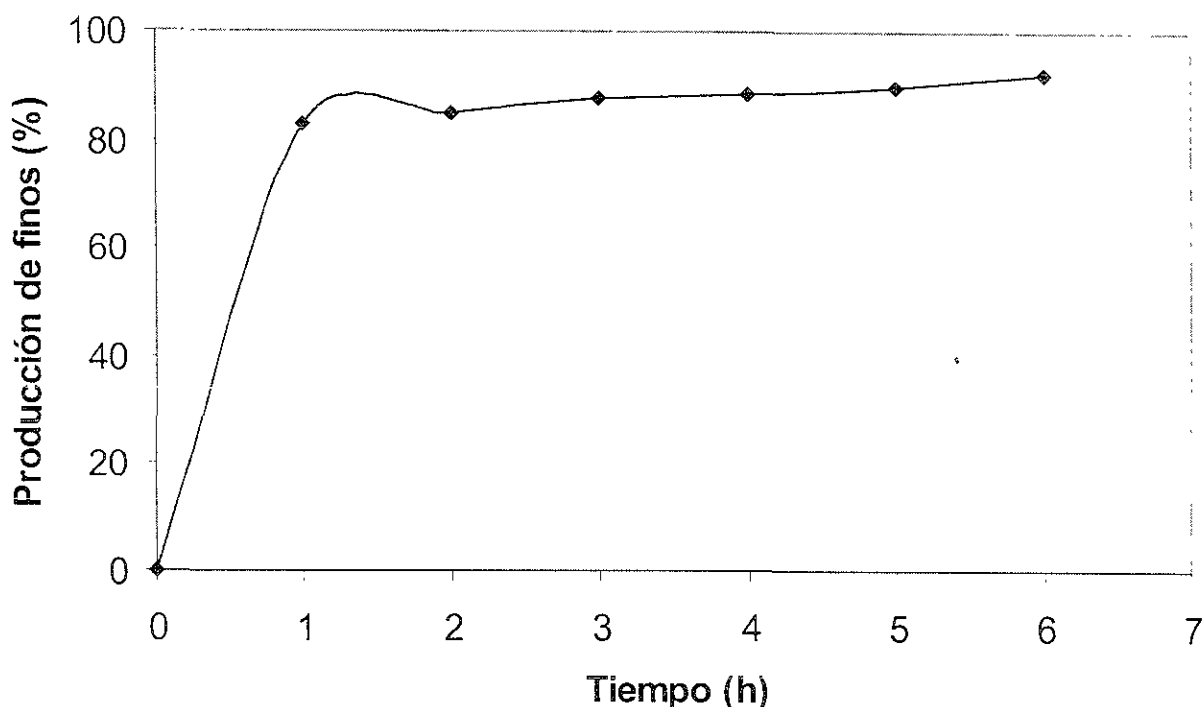


Fig. 1.2. Velocidad de producción de finos.

De las características mencionadas arriba, se ha encontrado que el óxido de titanio (TiO_2) cumple con la mayoría de éstas [16-18], pero cuenta con la desventaja de tener baja área específica. Además, se presume que posee propiedades REDOX interesantes, las cuales pueden influir favorablemente en el

desempeño global del aditivo, ayudando a incrementar la velocidad de oxidación del SO_2 y de reducción del aditivo sulfatado [16,19].

De lo expuesto en el párrafo anterior el soporte utilizado, para brindarle resistencia mecánica a los productos de calcinación de las hidrotalcitas, será el óxido de titanio (TiO_2).

1.5 OBJETIVOS GENERALES Y PARTICULARES.

Por lo tanto, el objetivo general del presente trabajo es:

- Determinar la actividad de la hidrotalcita calcinada, en la remoción de SO_x , cuando ésta es soportada en titania.

Objetivos particulares:

- Sintetizar la hidrotalcita.
- Determinar la relación óptima $\text{HT}(\text{x})/\text{Ti}(\text{y})^*$.
- Evaluar el efecto de varios contenidos Ce y V en la relación óptima del sistema $\text{HT}(\text{x})/\text{Ti}(\text{y})$.

La tesis escrita contiene las siguientes secciones:

- Experimental.
- Resultados y su discusión.
- Conclusiones.

* La expresión $\text{HT}(\text{x})/\text{Ti}(\text{y})$ representa materiales con diferentes composiciones de hidrotalcita (HT) y de titania (Ti). La letra "x" es el porcentaje en peso de hidrotalcita en las muestras y éste varía de 0 a 100%; mientras que "y" representa el porcentaje necesario de titania para completar el 100% en dichas muestras.

En la parte experimental se describe, en forma detallada, la manera de sintetizar y preparar los diferentes materiales, tales como: la hidrotalcita (HT), el sistema HT(x)/Ti(y) y el sistema HT(x)/Ti(y) con diferentes composiciones de Ce y V (sistema Ce(x)-V(y)-HT/Ti). En esta sección se describen también las técnicas y los procedimientos utilizados para caracterizar a los materiales sintetizados y/o preparados. Las técnicas de caracterización a utilizar son las siguientes:

Adsorción de nitrógeno, para la determinación del área específica y distribución del tamaño de poro de los materiales.

Análisis térmicos (TGA – DTA), para determinar el comportamiento térmico de los materiales.

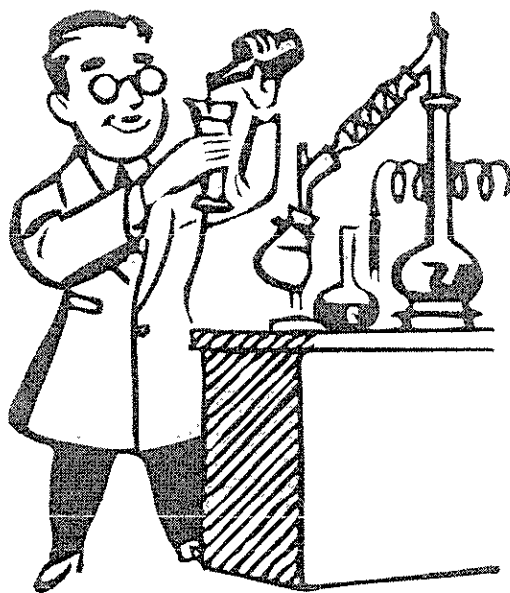
Difracción de rayos X (DRX), para determinar las fases presentes en los materiales.

Pruebas DESOX, para evaluar la actividad catalítica de los materiales.

En la segunda sección se muestran los resultados obtenidos en la parte experimental y después se discuten de manera integral.

En la última sección se presentan las conclusiones obtenidas basándose en lo expuesto en la sección anterior.

EXPERIMENTAL



EXPERIMENTAL

2. EXPERIMENTAL

En el presente capítulo se describe la forma en que se sintetizaron y prepararon los diferentes materiales, tales como: la hidrotalcita (HT), el sistema HT(x)/Ti(y) y el sistema HT(40)/Ti(60) con diferentes composiciones de Ce y V (sistema Ce(x)-V(y)-HT/Ti*). También las técnicas, equipos y los procedimientos utilizados para caracterizar a los materiales sintetizados y/o preparados.

2.1 SÍNTESIS Y PREPARACIÓN DE LOS MATERIALES.

2.1.1 Síntesis de la hidrotalcita $[\text{Mg}_6\text{Al}_2(\text{OH})_{16}\text{CO}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}]$.

Los dos métodos más utilizados para sintetizar hidrotalcitas son:

- Síntesis por coprecipitación a baja sobresaturación.
- Síntesis por coprecipitación a alta sobresaturación.

En el actual trabajo se utilizó el primer método debido a que los precipitados producidos por éste presentan mayor cristalinidad con respecto a aquellos obtenidos por el método a alta sobresaturación [12].

2.1.1.1 Síntesis por coprecipitación a baja sobresaturación.

Para sintetizar a la hidrotalcita por este método, primero se prepararon dos soluciones A y B. La solución A (solución cationica o ácida) se obtuvo disolviendo 50.9968 g de $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ con 24.9092 g de $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ en 300 mL de agua desmineralizada, obteniéndose de esta manera una concentración total de cationes Mg^{2+} y Al^{3+} de 0.88 mol/L.

* En éste sistema "x" es el porcentaje en peso de Cerio como CeO_2 ; mientras que "y" representa el porcentaje en peso de Vanadio como V_2O_5 .

La preparación de la solución B (solución básica) implicó disolver 38.7404 g de KOH con 6.2164 g de $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ en 500 mL de agua desmineralizada, para obtener una concentración total de aniones OH^- y CO_3^{2-} de 1.51 mol/L*.

Una vez preparadas las soluciones se agregaron gota a gota, en un vaso de precipitado que contenía 100 mL de agua desmineralizada con agitación constante, de tal manera que el pH se mantuviera siempre en el intervalo de 9.3 a 9.5 para evitar la redisolución de los precipitados formados. La temperatura usada en todas las preparaciones fue la temperatura ambiente.

La lechada obtenida se agitó durante un periodo de 90 minutos, para después ser lavada y filtrada con abundante agua desmineralizada. Como resultado de la precipitación se obtuvo una pasta blanca que posteriormente se secó a 100°C por un espacio de 12 horas. El producto obtenido del proceso de secado se caracterizó por DRX y TGA-DTA para determinar si era realmente hidrotalcita.

Las características de los reactivos utilizados en la síntesis se presentan en la tabla 2.1.

Tabla 2.1. Características de los reactivos utilizados en la síntesis de la HT.

Nombre del reactivo	Formula	Marca	Composición (%)
Nitrato de magnesio	$\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	J.T. Baker	99
Nitrato de aluminio	$\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$	Aldrich	99.7
Hidróxido de potasio	KOH	J.T. Baker	87.9
Carbonato de amonio	$(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$	Mallinckrodt	99.9

* Las cantidades presentadas son las necesarias para producir 20g de hidrotalcita con una relación $\text{Mg}^{2+}/\text{Al}^{3+}$ igual a 3.

2.1.2 Obtención de los aditivos a partir de la calcinación de la hidrotalcita (HT-C).

Como se mencionó anteriormente, los productos de calcinación de la hidrotalcita representan la parte activa que permite la eliminación de SO_x. Para producir la parte activa, la hidrotalcita obtenida en la sección 2.1.1.1 se calcinó a 650°C durante 4.5 horas, en atmósfera de aire. Los productos obtenidos de la calcinación se caracterizaron por DRX, TGA, DTA, área específica y distribución del diámetro de poro.

2.1.3 Preparación del sistema HT(x)/Ti(y).

El objetivo de estas preparaciones fue determinar la relación hidrotalcita – titania que tuviera el mejor desempeño en la remoción de SO₂, cuando éstos fueron sometidos a pruebas de actividad (pruebas DESOX). La tabla 2.2 muestra los materiales preparados con sus respectivas composiciones.

Tabla 2.2. Composiciones del sistema HT(x)/Ti(y).

Clave	TiO ₂ (%) [*]	HT (%)
HT(100)/Ti(0)	0	100
HT(80)/Ti(20)	20	80
HT(60)/Ti(40)	40	60
HT(40)/Ti(60)	60	40
HT(20)/Ti(80)	80	20
HT(0)/Ti(100)	100	0

El método de preparación de los materiales fue el siguiente: inicialmente se realizó una lechada de titania con agua desmineralizada, la cual se mantuvo con agitación constante a la temperatura ambiente; posteriormente se agregó pausadamente una suspensión de hidrotalcita, con el objeto de que la última se dispersará lo

^{*} Porcentaje en peso.

mejor posible sobre la superficie de la titania. Una vez adicionada completamente la suspensión de la hidrotalcita sobre la lechada de titania, el sistema se dejó agitando por un espacio de tiempo de 45 minutos.

El material obtenido se secó a 100°C durante 12 horas y después se calcinó a 650°C por un espacio de 4.5 horas, en atmósfera de aire. Los materiales se caracterizaron antes y después de la calcinación por DRX, TGA, DTA, área específica y distribución del diámetro de poro. Además de las caracterizaciones, todos los materiales fueron probados catalíticamente, por el método TGA-DESOX^{*}, para determinar la relación óptima en el sistema HT(x)/Ti(y).

2.1.4 Preparación del sistema Ce(x)-V(y)-HT/Ti[#].

Con el objeto de determinar la influencia del Ce y V sobre el desempeño del sistema HT(x)/Ti(y), se prepararon diversos materiales utilizando la relación óptima obtenida para el sistema HT(x)/Ti(y)^{*}, en los que se varió la cantidad de Ce y V presente en el sistema. La tabla 2.3 muestra las composiciones de cada uno de los materiales preparados.

Los materiales fueron preparados como se describe a continuación: a un recipiente con agitación, conteniendo una lechada de titania, se le agregó lentamente la hidrotalcita necesaria en suspensión, hasta que la operación se completo; entonces, el sistema permaneció durante 60 minutos con agitación constante.

Pasado el tiempo de agitación se agregaron simultáneamente, por espacios de 15 minutos, las soluciones de nitrato de cerio [Ce(NO₃)₃] y de oxalato de vanadio (C₂O₅V) con concentraciones de 2 y 1 mol/L respectivamente. Los volúmenes agregados de las soluciones son los necesarios para obtener las composiciones

^{*} Este método es descrito en detalle en la sección 2.3.

[#] En éste sistema "x" es el porcentaje en peso de Cerio como CeO₂; mientras que "y" representa el porcentaje en peso de Vanadio como V₂O₅.

requeridas en cada material de la tabla 2.3. La tabla 2.4 muestra los volúmenes requeridos de cada solución, en cada sistema, para preparar 10 g de material.

Tabla 2.3 Composiciones de los materiales en el sistema Ce(x)-V(y)-HT/Ti.

CLAVE	HT (%)	TiO ₂ (%)	CeO ₂ (%)	V ₂ O ₅ (%)
Ce(0)-V(0)-HT /Ti	40	60	0	0
Ce(0)-V(2)-HT /Ti	40	58	0	2
Ce(0)-V(4)-HT /Ti	40	56	0	4
Ce(5)-V(0)-HT /Ti	40	55	5	0
Ce(5)-V(2)-HT /Ti	40	53	5	2
Ce(5)-V(4)-HT /Ti	40	51	5	4

Tabla 2.4 Volúmenes necesarios para preparar 10g de material.

CLAVE	Ce(NO ₃) ₃ (mL)	C ₂ O ₅ V (mL)
Ce(0)-V(0)-HT /Ti	0	0
Ce(0)-V(2)-HT /Ti	0	2.2
Ce(0)-V(4)-HT /Ti	0	4.4
Ce(5)-V(0)-HT /Ti	1.45	0
Ce(5)-V(2)-HT /Ti	1.45	2.2
Ce(5)-V(4)-HT /Ti	1.45	4.4

Una vez adicionadas completamente las soluciones de Ce(NO₃)₃ y C₂O₅V sobre la suspensión hidrotalcita - titania, el sistema se dejó agitando por un espacio de tiempo de 45 minutos. El material obtenido se secó a 100°C durante 12 horas y después se calcinó a 650°C por un espacio de 4.5 horas, en atmósfera de aire. Los materiales se caracterizaron antes y después de la calcinación por DRX, TGA, DTA, área específica y distribución del diámetro de poro. Además de las

* La relación óptima fue 40% en peso de HT y 60% de Ti.

caracterizaciones, todos los materiales fueron probados catalíticamente, por el método TGA-DESOX.

2.2 CARACTERIZACIÓN DE LOS MATERIALES.

2.2.1 Propiedades texturales.

Es conocido que la efectividad de un catalizador depende, al menos en parte, de la extensión del área específica, así como de su arquitectura interna (volumen de espacios vacíos, distribución del volumen de los espacios vacíos en función de su tamaño). Por lo tanto, se hace necesario obtener estas propiedades a partir de mediciones experimentales.

2.2.1.1. Determinación del área específica.

El método más utilizado para la medición de áreas específicas, de sólidos finamente divididos, es el desarrollado por Brunauer-Emmett-Teller. Este método se basa en la adsorción física de un gas en la superficie sólida. Generalmente se determina el volumen de nitrógeno gaseoso adsorbido en un intervalo de presiones inferiores a 0.3 atm. a su temperatura de ebullición normal (-195.8 °C). Los volúmenes observados se corrigen a temperatura y presión normales. El modelo matemático, que representa satisfactoriamente los datos obtenidos de la experimentación, es la llamada ecuación de Brunauer-Emmett-Teller, la cual se presenta a continuación:

$$\frac{p}{v(p^o - p)} = \frac{1}{v_m c} + \frac{(c-1)p}{c v_m p^o}$$

donde p^o es la presión de saturación a la temperatura de ebullición normal, c es una constante para cada temperatura y cada sistema gas – sólido, p es la presión parcial del gas, v es el volumen adsorbido a la presión p y v_m es el volumen de gas necesario para formar una monocapa sobre la superficie del sólido.

De acuerdo con la ecuación anterior, una gráfica de $p/v(p^0-p)$ en función de p/p^0 es una línea recta. Con los valores de la pendiente y la ordenada al origen se obtiene el valor de v_m , con el cual se calcula el valor del área específica del sólido, a partir de la siguiente ecuación:

$$s = \left[\frac{v_m N_o}{V} \right] \alpha$$

donde N_o es el número de Avogadro, 6.02×10^{23} moléculas/mol, V es el volumen que ocupa un mol de gas en condiciones normales de presión y temperatura, $22400 \text{ cm}^3/\text{mol}$, y α es el área proyectada en la superficie por una molécula redonda de gas.

2.2.1.2. Distribución del volumen de poros.

El método más utilizado para determinar la distribución del diámetro de poros es el *método de desorción de nitrógeno*. En éste, el experimento de adsorción de nitrógeno (descrito para la medición del área específica) se continúa hasta que la presión del nitrógeno se aproxima al valor de saturación (1 atm al punto de ebullición normal). Cuando la relación p/p^0 tiende a 1, todo el volumen de espacios vacíos se llena con nitrógeno adsorbido y condensado. Se establece entonces una isoterma de desorción, disminuyendo la presión en incrementos y midiendo la cantidad de nitrógeno evaporado y desorbido para cada incremento. Generalmente, en estas mediciones, las curvas de adsorción y desorción de nitrógeno no concuerdan, debido a que los poros se llenan y vacían por procesos diferentes. A esta desviación de las trayectorias se le conoce como histéresis.

Puesto que la presión de vapor de un líquido que se evapora de un capilar depende del radio de éste, los datos obtenidos en el proceso de desorción pueden graficarse como volumen desorbido en función del radio del poro. De esta forma, el procedimiento también proporciona la distribución del volumen de poros. La

ecuación de Kelvin suministra la relación entre la presión de vapor y el radio de la superficie cóncava del menisco de líquido.

Las mediciones de área específica y distribución del diámetro de poro se realizaron en un equipo ASAP 2100 de micromeritics, siguiendo el procedimiento que se describe a continuación.

La muestra a caracterizar se sometió, en primera instancia, a un proceso de limpieza a una temperatura de 250 °C y presiones menores a 10 μ mHg, por espacio de 3 horas. La limpieza de la muestra se realizó con el objeto de remover los gases e impurezas presentes en la superficie del sólido. Una vez limpia la superficie, se procedió con las mediciones correspondientes, utilizando 20 puntos tanto en la adsorción como en la desorción para obtener las isothermas respectivas.

2.2.2. Métodos térmicos.

Estos métodos abarcan a un grupo de técnicas en las que se mide una propiedad física de una sustancia en función de la temperatura, mientras la sustancia se somete a un programa de temperatura controlado. En este trabajo solo fueron utilizadas dos de ellas, Análisis Termogravimétrico (TGA) y Análisis Térmico Diferencial (DTA). A continuación se describe brevemente cada una de estas técnicas.

2.2.2.1. Análisis Termogravimétrico (TGA).

En este tipo de análisis continuamente se registra la masa de una muestra colocada en una atmósfera controlada en función de la temperatura o del tiempo, al ir aumentando la temperatura de ésta (normalmente en forma lineal con el tiempo).

La representación gráfica de la variación de la masa en función del tiempo o temperatura se llama termograma o curva de descomposición térmica. La

información que proporciona este tipo de método es limitada, pero adquiere importancia cuando se utiliza en forma conjunta con el Análisis Térmico Diferencial.

2.2.2.2. Análisis Térmico Diferencial (DTA).

El análisis térmico diferencial es una técnica en la que se mide la diferencia de temperatura entre una sustancia y un material inerte de referencia en función de la temperatura, cuando la sustancia y el patrón se someten a un programa de temperatura controlado. La representación gráfica de la diferencia de temperatura en función de la temperatura se le conoce como termograma diferencial. Esta técnica es ampliamente utilizada en el estudio y caracterización de polímeros, en la determinación de puntos de fusión, ebullición y descomposición de productos, así como en la obtención de diagramas de fases.

En este trabajo fue utilizada para determinar, en forma conjunta con el Análisis Termogravimétrico (TGA), el comportamiento térmico de los aditivos.

Para realizar los Análisis Termogravimétricos y Térmico Diferencial, se utilizó un equipo PERKIN ELMER serie 7. El procedimiento para ambos casos fue el siguiente:

Entre 20 y 30 mg de la muestra fueron colocados en la termobalanza del equipo y entonces el sistema se sometió a un aumento de temperatura continuo de 25 a 1000 °C, con una velocidad de calentamiento de 10 °C/minuto, en una atmósfera de aire. Para el caso del análisis termogravimétrico se registró la pérdida de peso de la muestra en función de la temperatura; mientras que, para el análisis térmico diferencial, se registró la diferencia de temperaturas, entre la muestra y la referencia, en función de la temperatura.

2.3 PRUEBAS DE ACTIVIDAD CATALÍTICA (PRUEBAS TGA-DESOX).

Con el objeto de determinar la efectividad de los materiales, éstos fueron sometidos a pruebas, en las que se midió tanto la capacidad de absorción de SO_2 como la de regeneración del material sulfatado, cuando fueron expuestos a corrientes que contenían SO_2 e H_2 respectivamente.

Para realizar las pruebas de actividad se utilizó un equipo TGA-DTA PREKIN ELMER serie 7 equipado con un conjunto de válvulas para realizar los cambios de gases requeridos en las pruebas de estabilización, absorción y reducción, así como la limpieza del sistema. Las pruebas de la capacidad de absorción-desorción (TGA-DESOX) se realizaron de acuerdo con el procedimiento siguiente:

1. 20-30 mg de muestra se colocaron en un crisol de platino de la balanza del TGA y se pretrataron para su limpieza y estabilización a 923 K en aire, con un flujo de $20 \text{ cm}^3/\text{min}$ por 60 min.
2. La muestra estabilizada se purga con nitrógeno a la misma temperatura y entonces comienza la absorción isotérmica de SO_2 , cuando se introduce al sistema una mezcla de SO_2 en aire (1.5% de SO_2 v/v). Se siguió el incremento de peso hasta que no hubo cambio en el mismo; dependiendo de la muestra esto se lleva a cabo entre 45 y 70 minutos. Se asumió que el incremento de peso observado se debió a la absorción de SO_2 para formar los correspondientes sulfatos. Basándose en esta suposición puede calcularse el porcentaje de azufre atrapado por la muestra y, por tanto, la capacidad de absorción total y la velocidad de absorción.
3. Después del paso de absorción de SO_2 , el sistema se lavó con nitrógeno y entonces comenzó el paso de reducción. Durante esta etapa la muestra se trata con hidrógeno ($20 \text{ cm}^3/\text{min}$) a 823 K hasta que el peso de la muestra regresa a su valor original. En este punto se asume que la pérdida de peso

observada se debe a la liberación del SO_2 como H_2S , y que por lo tanto, la muestra fue regenerada. Este proceso toma aproximadamente 60 min.

4. Después de la etapa de reducción se limpia el sistema con nitrógeno, para eliminar el hidrógeno presente. La muestra se activa de nuevo en flujo de aire por 30 min a 923 K.
5. Los pasos 2,3 y 4 se realizan de nuevo para completar otro ciclo.

RESULTADOS



Y DISCUSIÓN

3. RESULTADOS Y DISCUSION

En este capítulo se presentan los resultados obtenidos para cada sistema preparado en la parte experimental: hidrotalcita (HT), productos de calcinación de las hidrotalcitas (HT-C), sistema HT(x)/Ti(y) y el sistema Ce(x)-V(y)-HT/Ti, así como su discusión.

3.1 HIDROTALCITA (HT).

El objetivo en esta primera sección fue comprobar que los materiales, sintetizados de acuerdo al procedimiento descrito en la sección 2.1.1, fueran efectivamente hidrotalcita Mg-Al.

3.1.1 Difracción de rayos X (DRX).

La figura 3.1 muestra el difractograma obtenido para el material sintetizado. Las líneas perpendiculares al eje de las abscisas, que se presentan en la figura, son las reflexiones típicas de las hidrotalcitas según la tarjeta 14-191 del archivo del Centro Internacional de Datos de Difracción (ICDD*).

El difractograma de la muestra exhibe picos en $2\theta=11.5, 22.9, 34.7, 39.0, 46.0, 60.5$ y 62.0° ; todos ellos concuerdan con los presentados por una hidrotalcita pura. En específico, destacan los tres primeros picos del difractograma, los cuales corresponden a los planos 003, 006 y 009, que indican que se trata de un material con estructura laminar. De lo anterior se concluye que el material sintetizado presenta una estructura tipo hidrotalcita.

* Por sus siglas en ingles.

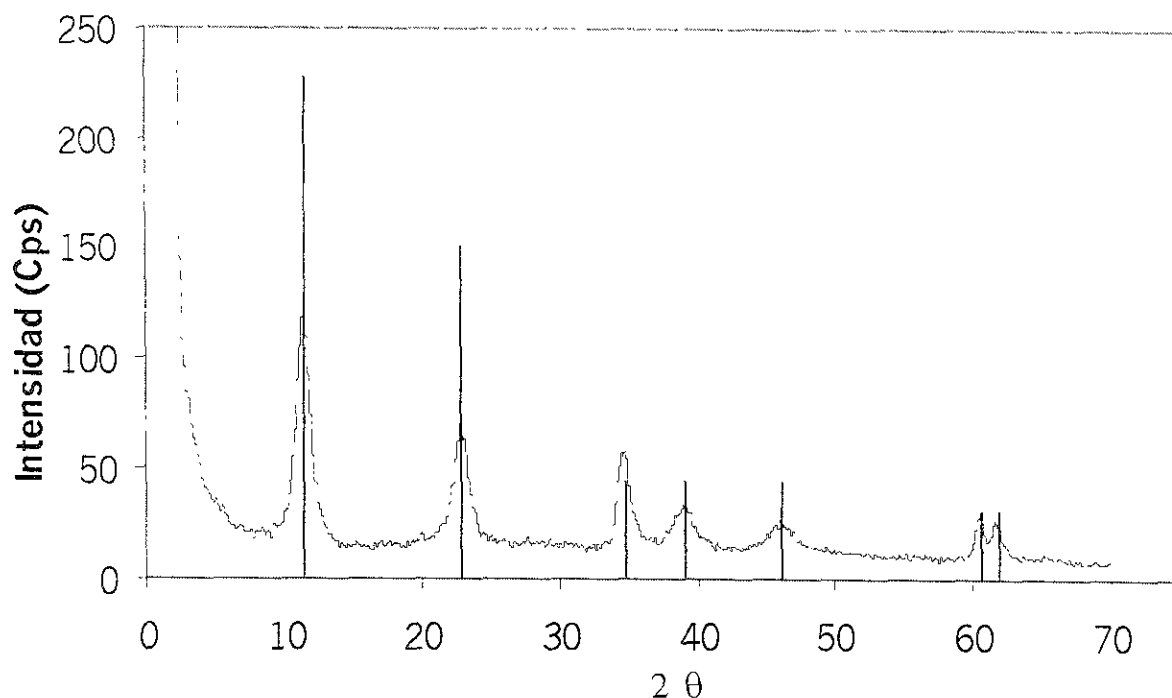


Fig. 3.1. Difractograma del material sintetizado.

3.1.2 Área y distribución del diámetro de poro.

El área específica promedio fue de $133 \text{ m}^2/\text{g}$. La curva de adsorción - desorción, que se muestra en la figura 3.2, corresponde al tipo B de la clasificación propuesta por Boer [20]. Según Boer, los materiales que presentan un comportamiento de este tipo, poseen poros en forma de ranuras con paredes paralelas. Lo anterior corrobora lo obtenido en DRX respecto a la estructura laminar de los materiales.

Adicionalmente, la curva de distribución de diámetro de poro, figura 3.3, exhibe el comportamiento de un sistema poroso bidisperso con un diámetro de poro de 60 Å para microporos y de 400 Å para los mesoporos*. Los microporos, generalmente, están asociados con los espacios vacíos en el interior de las partículas, mientras que las regiones vacías entre éstas son asociadas con los macroporos.

* Según J.M. Smith los microporos se refieren a diámetros de poro menores a 200 Å y los mesoporos se encuentran entre $200 - 500 \text{ Å}$; mientras que los macroporos corresponden a diámetros superiores de 500 Å .

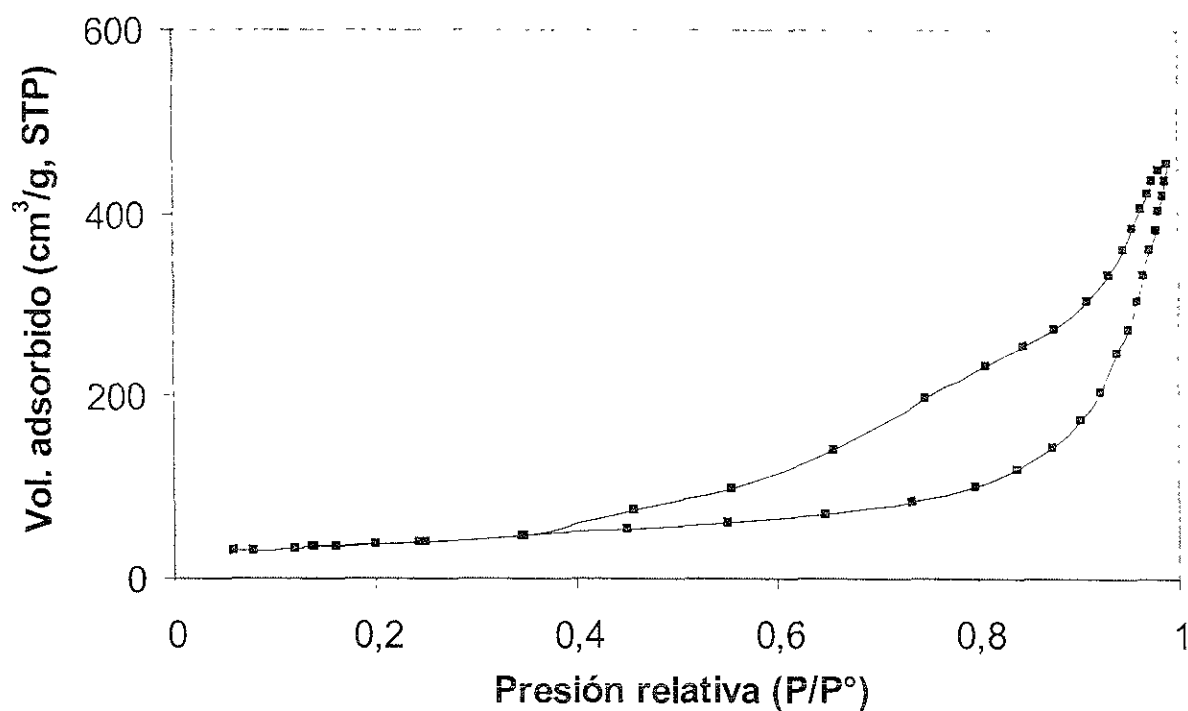


Fig. 3.2. Curva de adsorción - desorción de la HT.

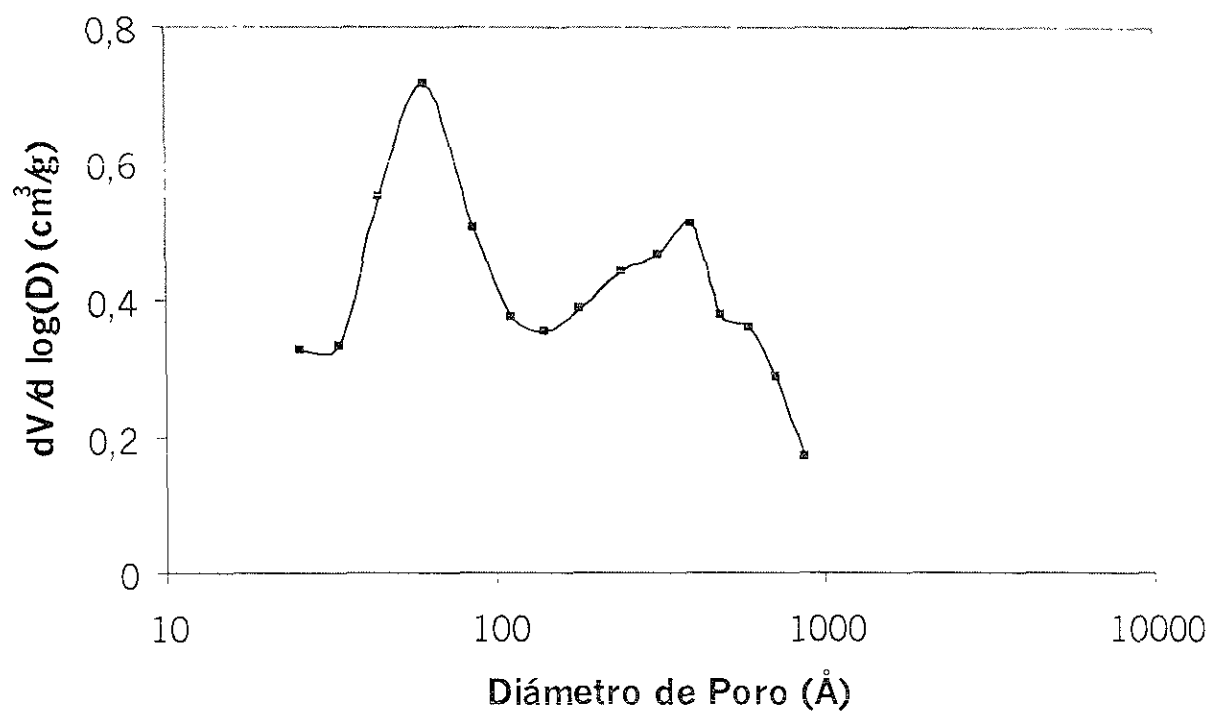


Fig. 3.3. Curva de distribución del diámetro de poro de la HT.

3.1.3 Análisis térmico (TG-DTA).

El comportamiento térmico de las muestras, al realizar el análisis TG-DTA, también nos indica el tipo de material que se tiene. Los termogramas obtenidos se muestran en las figuras 3.4 y 3.5 respectivamente.

El termograma de la figura 3.4 exhibe tres secciones en las que se observa pérdida de peso. En la primera sección esta pérdida de peso comienza a 25 °C y termina a 98 °C. La siguiente pérdida de peso se presenta en el intervalo de temperaturas de 98 a 202 °C y finalmente ocurre otra pérdida de peso entre 202 y 574 °C. Este comportamiento es típico de los sistemas tipo hidrotalcita [12-13].

De acuerdo con Sato [13] las pérdidas de peso corresponden respectivamente a:

- Evaporación del agua físicamente adsorbida.
- Eliminación del agua interlaminar, ocurriendo esto entre 98 y 202 °C.
- Descarboxilación y deshidroxilación. Este proceso se efectúa entre 202 y 574 °C.

Para los materiales sintetizados, las pérdidas de peso correspondientes al agua físicamente adsorbida, agua estructural (interlaminar) y descarboxilación – deshidroxilación son 7.8, 10.8, y 25.6 %, respectivamente.

El DTA de los materiales sintetizados, mostrado en la figura 3.5, presenta dos picos endotérmicos a 223 y 420 °C. El pico correspondiente a 223 °C está relacionado con la pérdida de agua interlaminar y es un proceso reversible. El pico a 420 °C está relacionado con la pérdida de grupos hidroxilos, así como de los carbonatos presentes en la estructura, esta pérdida lleva al colapso de la estructura. Estos resultados concuerdan con los obtenidos por Sato en 1986 [13], que señala que estos picos los presentan las hidrotalcitas puras [12-13]. Por lo tanto, en este apartado se concluye que el material sintetizado es hidrotalcita Mg-Al, puesto que los análisis DRX y TG-DTA así lo muestran.

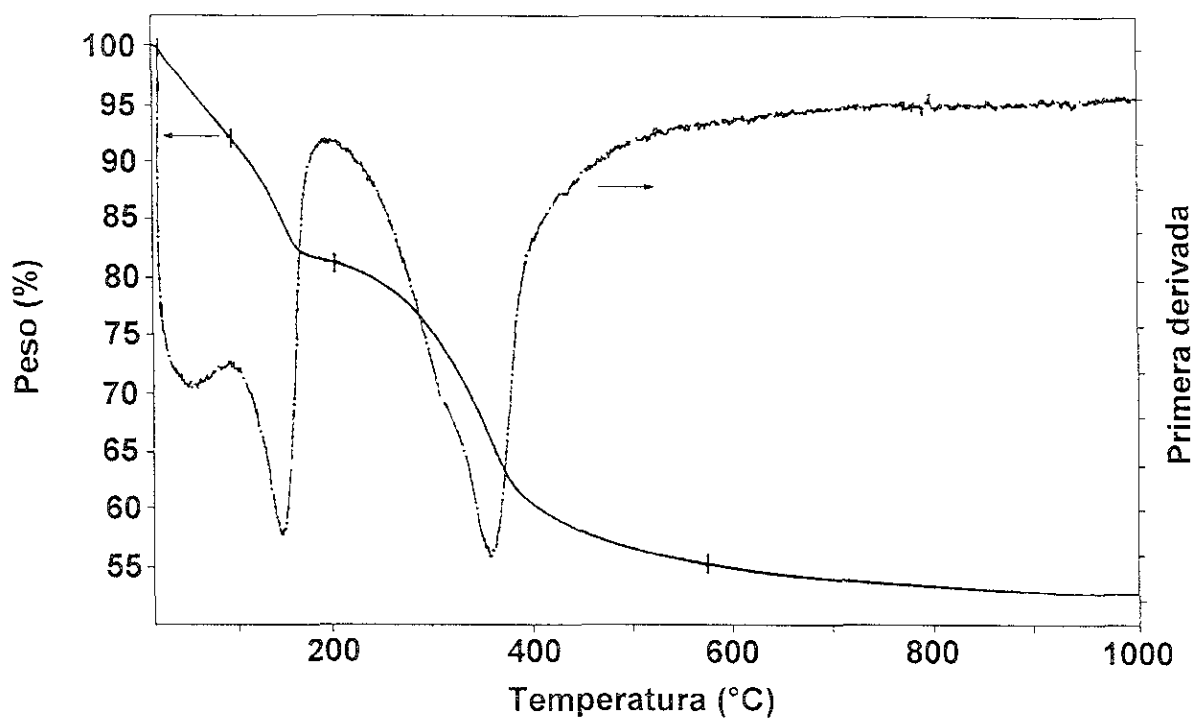


Fig. 3.4. Análisis Termogravimétrico (TGA).

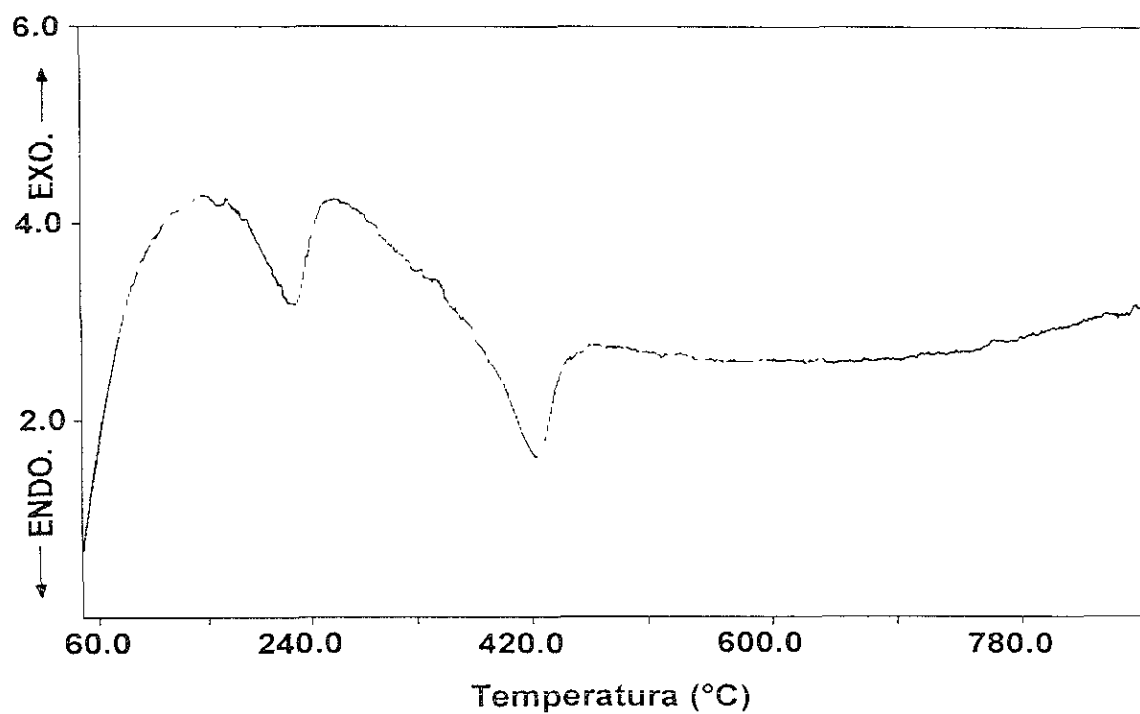


Fig. 3.5. Análisis Térmico Diferencial (DTA).

3.2 PRODUCTOS DE CALCINACIÓN DE LAS HIDROTALCITAS (HT-C).

Con el objeto de determinar las fases presentes y propiedades texturales de los productos de calcinación de las hidrotalcitas, éstos se sometieron a los análisis correspondientes, obteniéndose los resultados que se muestran a continuación.

3.2.1 Difracción de rayos X (DRX).

El difractograma, correspondiente a los productos de calcinación, se expone en la figura 3.6. Para determinar las fases presentes se compara el difractograma de la muestra con las tarjetas ICDD de diversos compuestos (aquellos con mayor posibilidad de formarse en la calcinación, es decir: espínela estequiométrica Mg-Al, alúmina y óxido de magnesio).

La tarjeta, que coincide con el difractograma de la figura 3.6, es la correspondiente al óxido de magnesio. De esta manera, se determinó que la única fase observable en DRX, de los productos de calcinación de las hidrotalcitas, es la periclasa. Las líneas perpendiculares son las reflexiones asignadas a la periclasa según la tarjeta ICDD número 4-829. No se observó la presencia de algún compuesto de aluminio.

3.2.2 Área y distribución del diámetro de poro.

El área específica promedio, obtenida después de calcar cada una de las preparaciones de hidrotalcita, fue de 233 m²/g. Las curvas de adsorción - desorción y de distribución del diámetro de poro se muestran en las figuras 3.7 y 3.8 respectivamente.

La curva de adsorción - desorción, que se muestra en la figura 3.7, corresponde al tipo B de la clasificación propuesta por Boer. Al igual que para la hidrotalcita, la curva de distribución de diámetro de poro, de la figura 3.8, correspondiente a los productos de calcinación (HT-C), exhibe el comportamiento de un sistema poroso bidisperso con un diámetro de poro de 75 Å para los microporos y de 350 Å para los mesoporos.

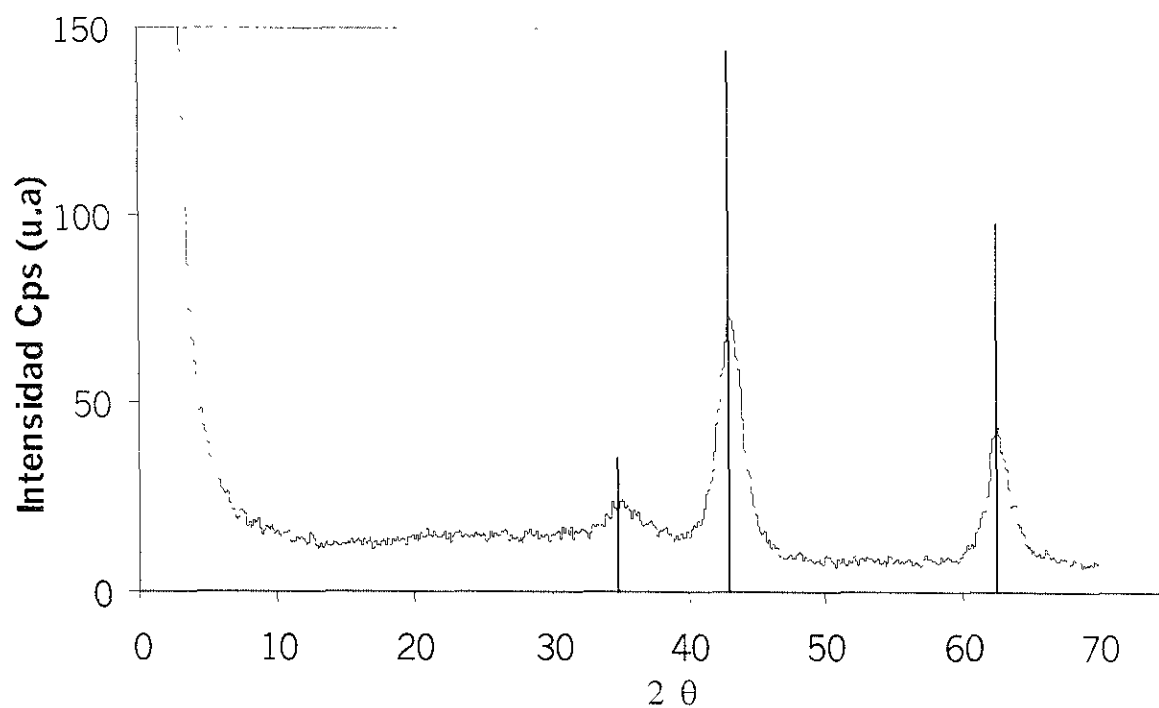


Fig. 3.6. Difractograma de los productos de calcinación.

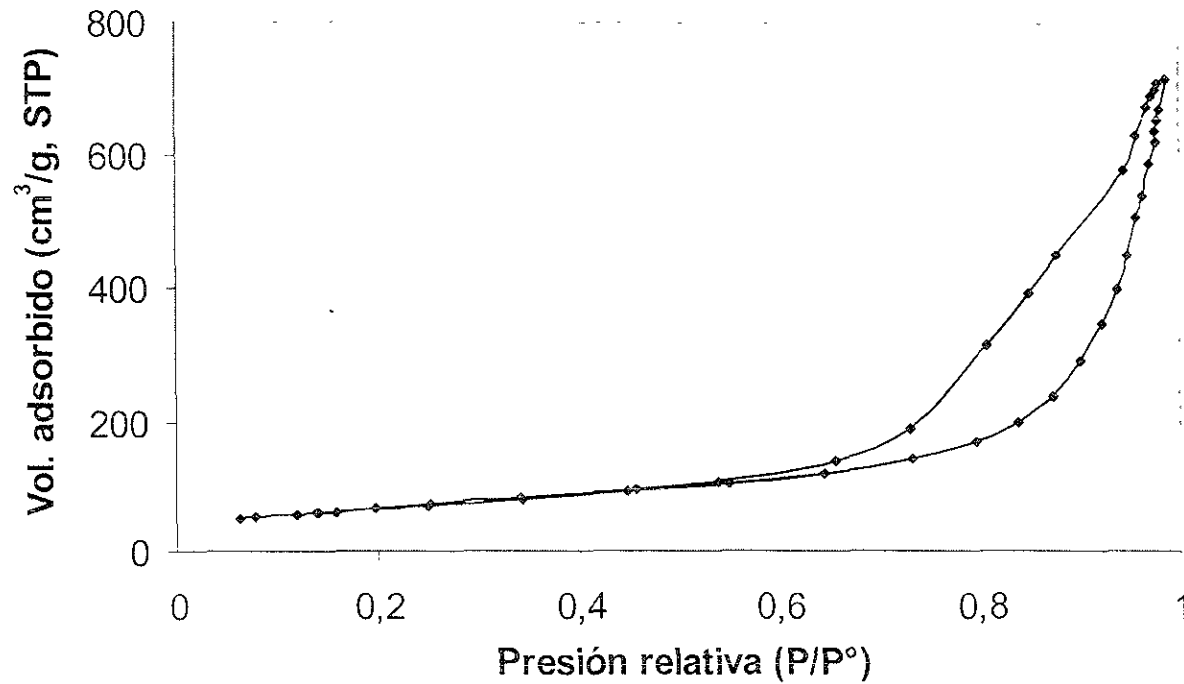


Fig. 3.7. Curva de adsorción - desorción de los productos de calcinación.

Adicionalmente se observa un aumento en el área específica de los productos de calcinación ($233 \text{ m}^2/\text{g}$), con respecto a la hidrotalcita sin calcinar ($133 \text{ m}^2/\text{g}$). Este fenómeno puede observarse mejor, si se analizan de manera conjunta las curvas de distribución del diámetro de poro de los dos sistemas (figura 3.8). En esta figura se nota claramente un aumento en el volumen de gas adsorbido, debido a un incremento de porosidad, cuando la muestra es calcinada.

Este aumento de porosidad es provocado por la eliminación de las moléculas de CO_2 que se producen cuando la estructura original de la hidrotalcita es sometida al proceso de calcinación [21]. Este proceso ocurre, según los resultados obtenidos del DT-TGA, entre 202 y 574 °C.

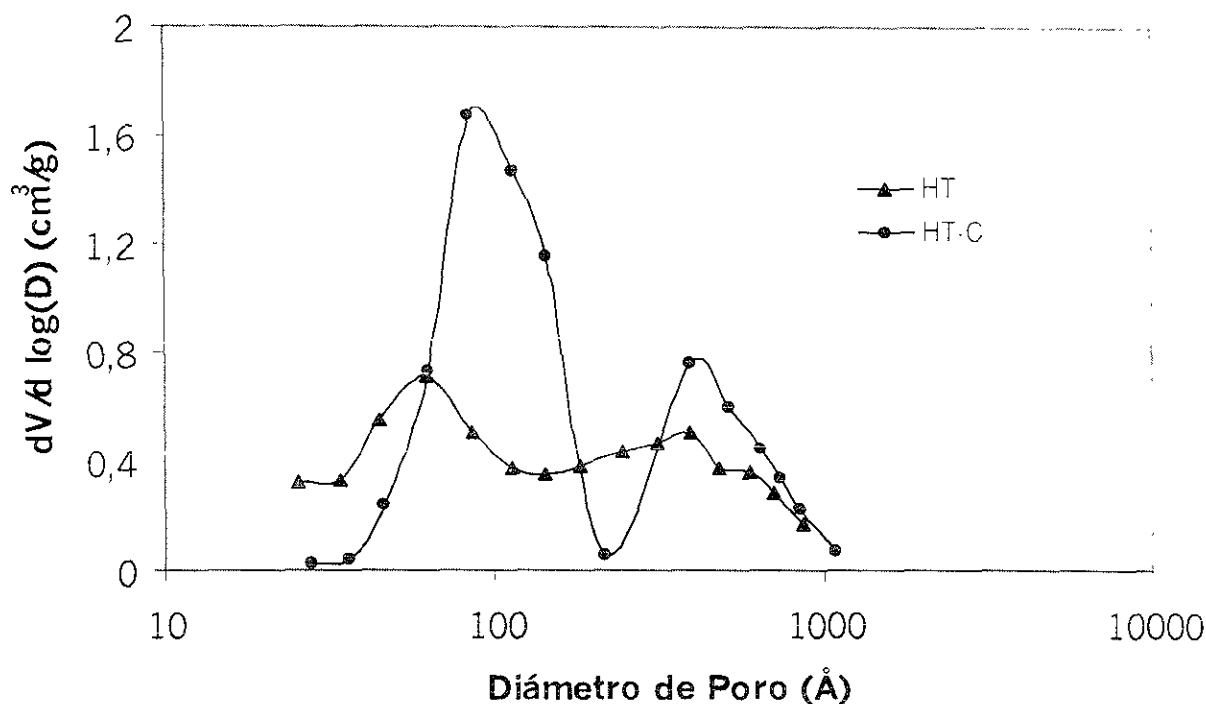


Fig. 3.8. curvas de distribución del diámetro de poro conjuntas.

3.3 SISTEMA HT(x)/Ti(y).

Debido a que la titania posee propiedades REDOX, se piensa que éstas pueden influir favorablemente en el desempeño de los aditivos ayudando a incrementar las velocidades de absorción y/o reducción. Por lo tanto, el sistema HT(x)/Ti(y) fue preparado con el objeto de determinar la relación Hidrotalcita-Titania que tuviera el mejor desempeño, cuando éste fue sometido a pruebas de actividad (pruebas TGA-DESOX).

Para poder explicar el comportamiento en la evaluación catalítica es necesario conocer las fases presentes en éste sistema (para lo cual se utiliza DRX), las posibles interacciones entre las fases (donde se utiliza DTA) y finalmente como es un evento catalítico, el área y distribución del diámetro de poro también deberían ser importantes. Los resultados, de todos los análisis mencionados arriba, serán presentados y discutidos en forma separada, antes y después de ser calcinados.

3.3.1 SISTEMA ANTES DE LA CALCINACIÓN [HT(x)/Ti(y)].

3.3.1.1 Difracción de rayos X (DRX).

La determinación de las fases presentes se realiza con el análisis DRX. La figura 3.9 exhibe, de manera conjunta, el difractograma obtenido de cada una de las preparaciones.

El primer difractograma, del frente hacia atrás, corresponde a la hidrotalcita pura, HT(100)/Ti(0). Este exhibe picos, como ya se mencionó en la sección 3.1.1, característicos de los de un compuesto tipo hidrotalcita Mg-Al. Por otro lado, el último de los difractogramas corresponde a la muestra con un contenido de TiO₂ de 100%, HT(0)/Ti(100). Los picos que exhibe dicho difractograma coinciden con los asignados por el TiO₂ en fase anatasa, según la tarjeta ICDD número 21-1272. Las preparaciones anteriores representan el comportamiento límite del sistema. Para composiciones intermedias se observa, entonces, un decremento en la

intensidad de los picos correspondientes a la hidrotalcita y un aumento en los respectivos al TiO_2 , a medida que se incrementa el porcentaje de titanía presente en las muestras.

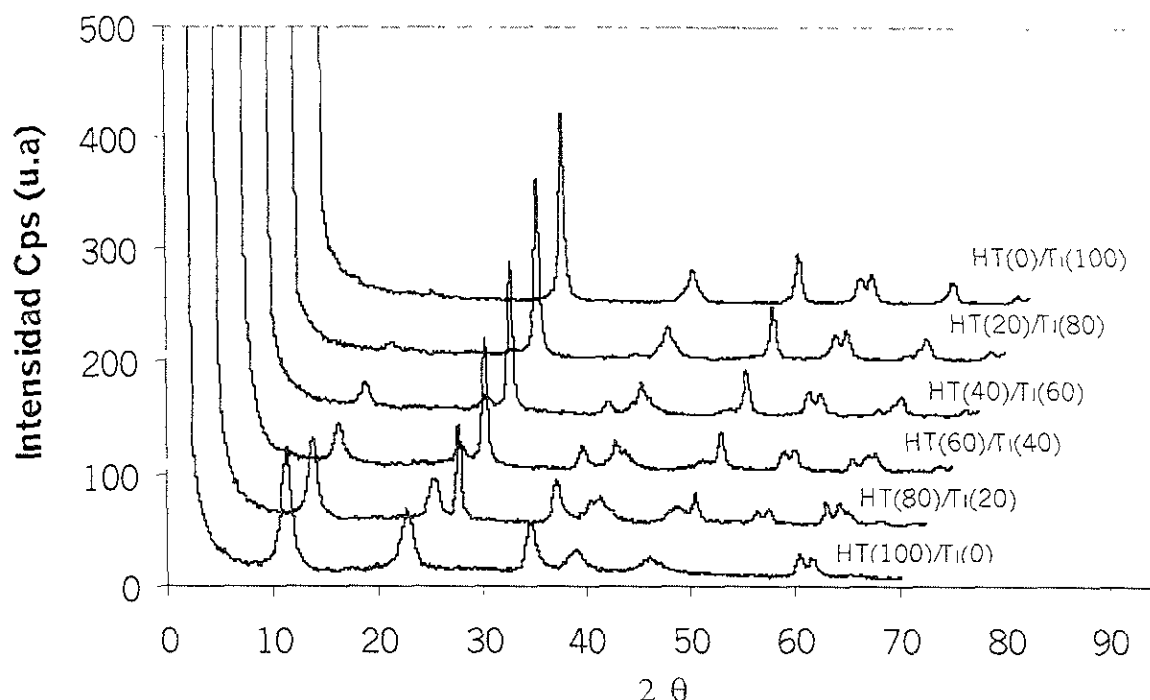


Fig. 3.9. Difractogramas del sistema HT(x)/Ti(y).

El comportamiento descrito arriba ocurre sin la presencia de algún desfaseamiento de los picos de las muestras con respecto a las líneas presentadas por sus respectivas tarjetas; lo cual indica que no se formaron nuevas especies químicas y/o soluciones sólidas, entre los compuestos, que provoquen dicho desfaseamiento. Por lo tanto, el sistema se encuentra como fases separadas de hidrotalcita y de titanía en fase anatasa.

3.3.1.2 Área y distribución del diámetro de poro.

El área específica, de cada una de las preparaciones, se muestra en la tabla 3.1. En esta tabla se observa que el área específica de la hidrotalcita no se ve afectada

prácticamente con la presencia del TiO_2 , cuando el porcentaje de éste en la muestra se encuentra en el intervalo de 0 a 40% en peso.

TABLA 3.1. Área específica del sistema HT(x)/Ti(y).

CLAVE DE LA MUESTRA	AREA (m^2/g)
HT(100)/Ti(0)	133
HT(80)/Ti(20)	133
HT(60)/Ti(40)	131
HT(40)/Ti(60)	120
HT(20)/Ti(80)	117
HT(0)/Ti(100)	121

El decremento en el área específica de las muestras comienza a ser importante a concentraciones de TiO_2 mayores al 60% en peso. Sin embargo, esta tendencia es interrumpida cuando sólo se tiene TiO_2 presente en el material; conviene aclarar que todos los valores presentados de área específica se encuentran dentro del intervalo de error experimental asociado al método. Las curvas de adsorción - desorción y distribución del diámetro de poro, para el sistema HT(x)/Ti(y), se muestran en las figuras 3.10 y 3.11 respectivamente.

En la figura 3.10 se presentan las curvas de las muestras con contenido de titania de 0, 40, 80 y 100 % en peso, con el objeto de apreciar de una mejor manera el comportamiento de dichas curvas. En esta figura, se observa claramente una disminución del volumen de gas adsorbido, a medida que la cantidad de titania presente en las muestras se incrementa hasta llegar al contenido del 100%. El comportamiento anterior concuerda con la disminución del área específica de los materiales, las cuales son presentadas en la tabla 3.1.

Complementariamente, la figura 3.11 muestra como el carácter bidisperso de los poros presentado por la hidrotalcita (100% hidrotalcita) desaparece a medida que el contenido de titania en los materiales aumenta.

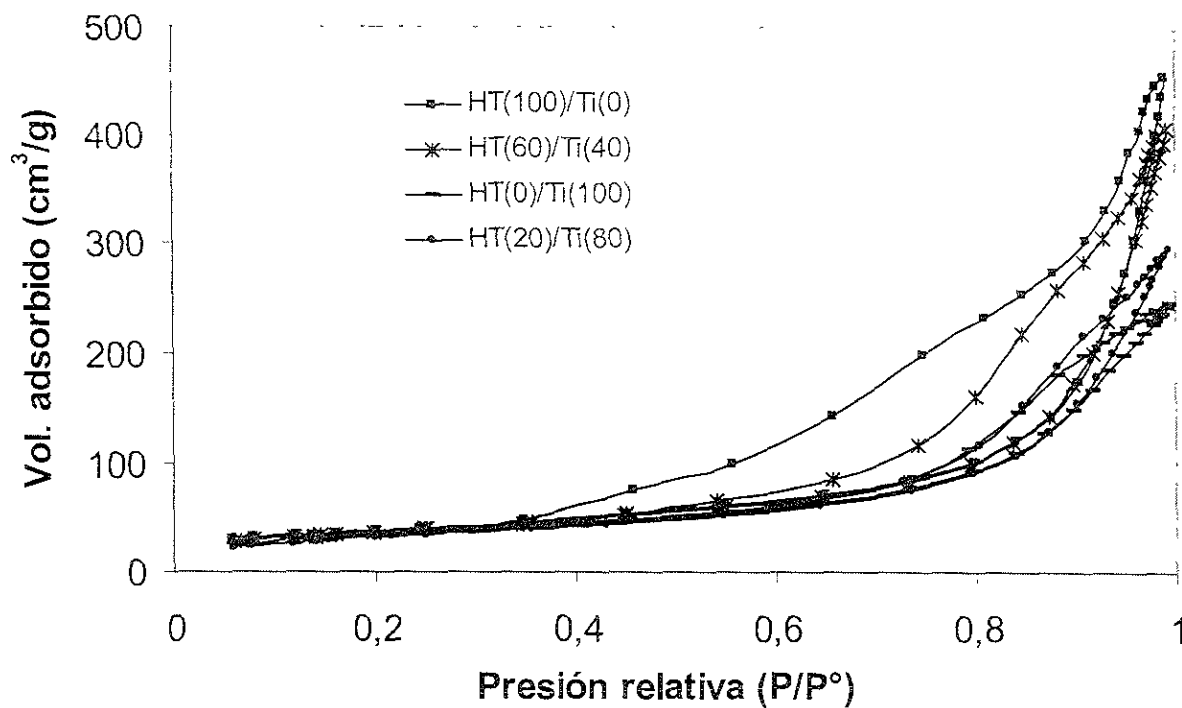


Fig. 3.10. Curvas de adsorción - desorción del sistema HT(x)/Ti(y).

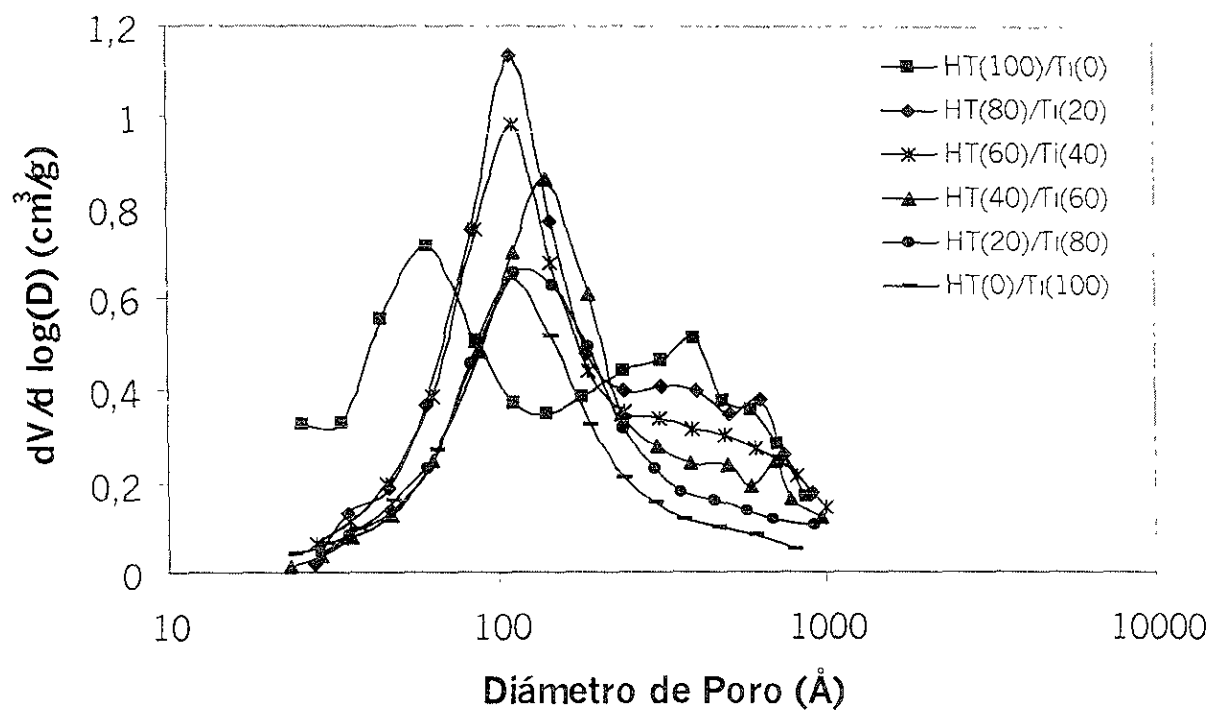


Fig. 3.11. Distribución del diámetro de poro del sistema HT(x)/Ti(y).

Este comportamiento continúa hasta que el contenido de la hidrotalcita en las muestras es nulo, es decir, hasta que se tiene un porcentaje de titania de 100%, en el cual se observa un comportamiento monodisperso de la distribución del diámetro de poro. Lo expuesto anteriormente explica, también, la disminución del área específica de los materiales del sistema HT(x)/Ti(y).

3.3.1.3 Análisis Térmico (TG-DTA).

Con el objeto de conocer el comportamiento térmico de los materiales que integran el sistema HT(x)/Ti(y), éstos se sometieron a los análisis TG-DTA.

Los termogramas obtenidos de cada una de las muestras, en el caso del Análisis Termogravimétrico, son semejantes al presentado y discutido en la sección 3.1.3, correspondiente a la hidrotalcita pura (ver figura 3.4). La tabla 3.2 presenta los porcentajes de las pérdidas de peso para cada una de las muestras. En esta tabla se observa una disminución en el porcentaje de masa pérdida, tanto para la etapa 2 como para la etapa 3, a medida que el porcentaje de titania presente en las muestras aumenta.

Tabla 3.2. Pérdidas de peso de las muestras del sistema HT(x)/Ti(y).

MUESTRA	ETAPA 1 (%) [*]	ETAPA 2 (%)	ETAPA 3 (%)
HT(100)/Ti(0)	7.80	10.80	25.60
HT(80)/Ti(20)	2.76	11.60	21.00
HT(60)/Ti(40)	2.35	8.90	16.48
HT(40)/Ti(60)	3.32	6.21	11.20
HT(20)/Ti(80)	2.64	3.31	6.09

^{*} La etapa 1 se refiere a la pérdida de peso debido a la eliminación del agua físicamente adsorbida, la etapa 2 a la del agua interlaminar y la etapa 3 a la descarboxilación - deshidroxilación.

Por otro lado, la figura 3.12 expone los termogramas diferenciales (DTA) de las muestras con contenido de titanio de 0, 40 y 80% en peso. En esta figura se observa que el comportamiento térmico, de las muestras correspondientes a altos contenidos de titanio, es similar al presentado por la hidrotalcita pura que se discutió en la sección 3.1.3. Esto pone de manifiesto que la titanio no presenta un efecto significativo en el comportamiento térmico de la hidrotalcita. Esto a su vez implica la ausencia de interacciones fuertes entre ésta y la titanio. Pues, en caso de existir estas interacciones deberían modificar de manera apreciable el comportamiento térmico observado. Lo expuesto arriba concuerda con el análisis de DRX donde no se observa la formación de nuevas fases cristalográficas y/o de una solución sólida entre la hidrotalcita y la titanio.

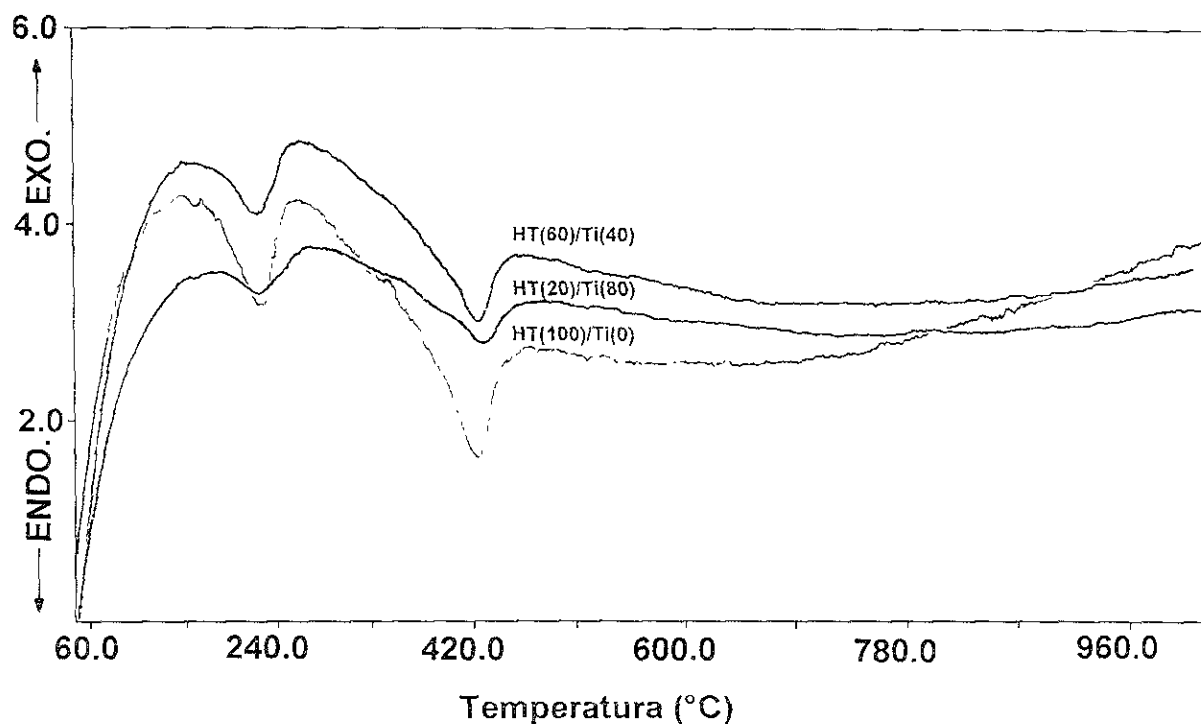


Fig. 3.12. Análisis Térmico Diferencial de las muestras con contenido de titanio de 0, 40 y 80% en peso.

Considerando que los TGA se realizaron hasta la temperatura de 1000°C, entonces un aspecto importante de las muestras, con algún contenido de titania, es que no muestran los picos exotérmicos correspondientes a la transición de la fase anatasa a rutilo. Lo anterior se debe a que la titania fue estabilizada antes de ser utilizada en las preparaciones

3.3.2 SISTEMA DESPUÉS DE LA CALCINACIÓN [HT(x)/Ti(y)-C].

Terminada la caracterización de los materiales, pertenecientes al sistema HT(x)/Ti(y), el trabajo experimental continuó con la calcinación de los mismos para obtener el sistema HT(x)/Ti(y)-C y finalmente con su caracterización, obteniéndose los resultados que se muestran y discuten a continuación.

3.3.2.1 Difracción de rayos X (DRX).

Para establecer las fases cristalográficas y de ahí inferir la posible formación de soluciones sólidas o si los materiales permanecieron como fases separadas, las muestras calcinadas se sometieron al análisis de DRX. La figura 3.13 exhibe los difractogramas del sistema HT(x)/Ti(y)-C.

El primer difractograma, localizado en la parte inferior de esta figura, corresponde a la calcinación de la hidrotalcita pura (100% HT), el cual fue presentado y discutido en la sección 3.2.1. Entonces se concluyó que la única fase observable en DRX es el óxido de magnesio (fase periclase). Por otro lado, el último difractograma presentado corresponde al producto de calcinación de la titania pura (100% Ti), el cual muestra los picos característicos de la titania en fase anatasa bien cristalizada, según la tarjeta ICDD número 21-1272. En este difractograma no se observa la presencia de la fase rutilo y/o brookita.

Para composiciones intermedias se observa una disminución en la intensidad de los picos respectivos a la periclase y un aumento en los correspondientes a la titania en fase anatasa, a medida que el contenido de titania en las muestras se

incrementa. Al igual que en el caso de las muestras sin calcinar, no se observa la presencia de algún compuesto de aluminio.

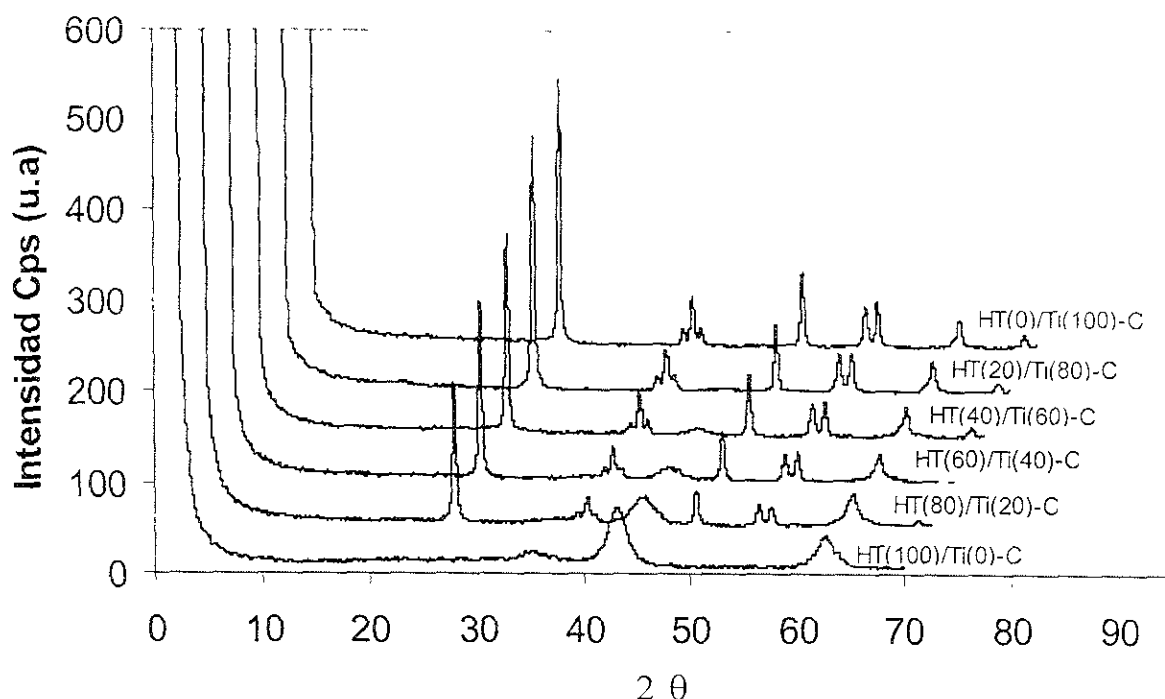


Fig. 3.13. Difractogramas del sistema HT(x)/Ti(y)-C.

La disminución de intensidad de los picos, correspondientes a la periclase, se debe a que la cantidad de hidrotalcita presente en las muestras disminuye, generando, de esta manera, menor cantidad de MgO.

Adicionalmente, la figura 3.13 manifiesta que los picos de cada una de las fases presentes en el sistema (periclase y anatasa) se encuentran bien definidos en todas las muestras, además de no observarse defasamiento en los mismos con respecto a los presentados por sus respectivas tarjetas. Con los resultados de DRX, obtenidos hasta este momento, se puede decir que no se formaron soluciones sólidas durante el proceso de calcinación; es decir, que las estructuras de los materiales calcinados se encuentran como fases separadas. Lo anterior es apoyado, también, por los resultados obtenidos de los análisis térmicos realizados al sistema HT(x)/Ti(y) en la sección 3.3.1.3.

3.3.2.2 Área y distribución del diámetro de poro.

Las áreas específicas, de cada uno de los materiales que integran el sistema HT(x)/Ti(y)-C, se presentan en la tabla 3.3.

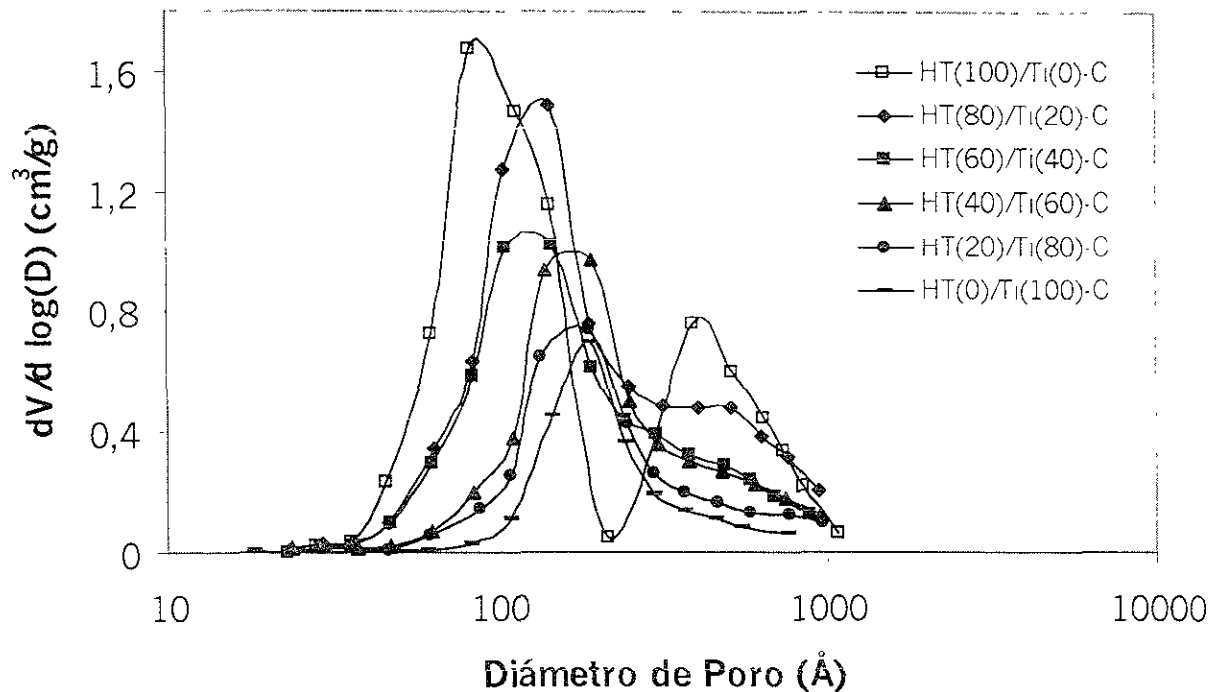
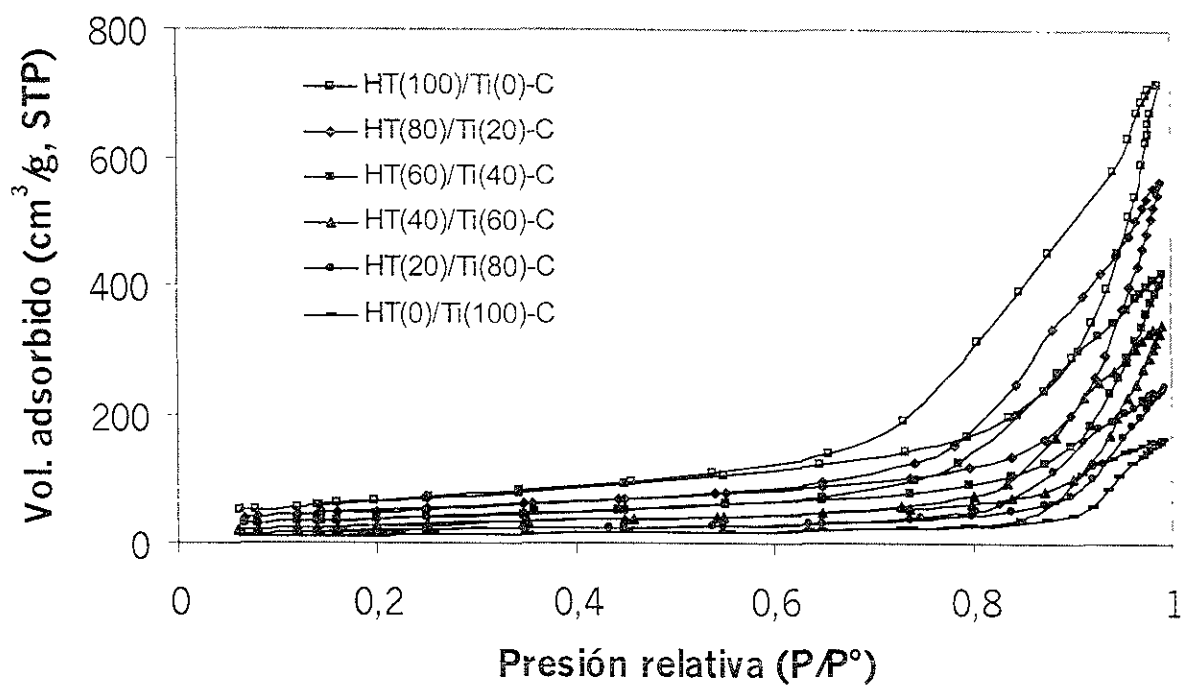
Tabla 3.3. Áreas específicas de las muestras del sistema HT(x)/Ti(y)-C.

CLAVE DE LA MUESTRA	AREA (m²/g) (sin calcinar)	ÁREA (m²/g) (calcinadas)
HT(100)/Ti(0)	133.0	233.0
HT(80)/Ti(20)	133.0	176.0
HT(60)/Ti(40)	131.0	135.0
HT(40)/Ti(60)	120.0	95.0
HT(20)/Ti(80)	117.0	66.0
HT(0)/Ti(100)	121.0	43.0

En la tabla 3.3, se observa un incremento en el área de los productos calcinados con respecto a las muestras sin calcinar, cuando el contenido de hidrotalcita presente en los materiales es predominante (100, 80 y 60% de HT). Este incremento de área está asociado a la presencia de hidrotalcita. Como se recordará, estos materiales tienen un aumento en la porosidad debido a la eliminación del CO₂ de la estructura original. Para contenidos de hidrotalcita no predominantes (0, 20 y 40%) se observa una disminución del área específica de los productos calcinados con respecto a las muestras no calcinadas.

Además, en esta misma tabla, se nota una disminución en el área específica de las muestras calcinadas con la adición de titania. En las figuras 3.14 y 3.15 se presentan las curvas de adsorción - desorción y de distribución del diámetro de poro respectivamente.

En la figura 3.14 se nota un descenso en el volumen adsorbido a medida que la cantidad de titania en las muestras se incrementa. Esta conducta explica la disminución del área específica de las muestras presentadas en la tabla 3.3.



De forma adicional la pérdida del área específica, mostrada por los materiales calcinados, puede explicarse con el análisis de las curvas de la distribución del diámetro de poro. En estas curvas se observa una disminución continua en la porosidad, a medida que la cantidad de titanio presente en las muestras aumenta, dando origen al decremento del área específica.

3.3.3 PRUEBA DE ACTIVIDAD DE LOS MATERIALES CALCINADOS (TGA-DESOX).

Los materiales calcinados se sometieron a pruebas de actividad para seleccionar la mejor formulación, en la eliminación de SO_2 . Las pruebas fueron realizadas, a cada una de las muestras que integran el sistema, según el procedimiento descrito en la sección 2.2.3. La figura 3.16 presenta la curva TGA-DESOX de la muestra HT(80)/Ti(20)-C. En ésta se distinguen cinco zonas diferentes, correspondientes a cada uno de los pasos descritos en la sección 2.2.3.

En la primera zona (Z1), se observa una pérdida de peso del 7.9% debido a la eliminación de los materiales adsorbidos físicamente sobre la superficie de la muestra. Esta zona corresponde al paso de limpieza y estabilización de la muestra.

El aumento de peso en un 88%, presente en la segunda zona (Z2), se debe a la formación de los sulfatos metálicos (por ejemplo: MgSO_4) cuando la muestra se expone a una corriente que contiene SO_2 . Este proceso corresponde a la captura del SO_2 y se lleva a cabo en forma isotérmica a una temperatura de 923 K.

En la tercera zona (Z3) se reemplaza el flujo de gas que contiene al SO_2 por otro de nitrógeno (N_2), antes de comenzar con el proceso de reducción de los sulfatos formados. La finalidad de este proceso es comprobar la estabilidad de los sulfatos formados, este proceso se realizó a 923 K. En esta zona no se observa pérdida de peso alguna de la muestra, lo cual indica que los sulfatos formados

(principalmente MgSO_4) en la segunda zona son suficientemente estables a la temperatura prevaleciente en el regenerador de FCCU.

La pérdida de peso (11.8%), en la zona 4, está asociada a la liberación del azufre en forma de H_2S , cuando la muestra sulfatada se expone a una corriente de gas hidrógeno (H_2); esto corresponde al proceso de reducción de los materiales sulfatados y se lleva a cabo a una temperatura de 823 K. En esta zona se observa, también, que después de 60 minutos la muestra no se regenera totalmente. Para lograr la regeneración completa del material se incrementó la temperatura hasta 923 K, obteniéndose la conducta mostrada en la zona 5. El comportamiento de las muestras restantes es similar al expuesto para el material HT(80)/Ti(20)-C.

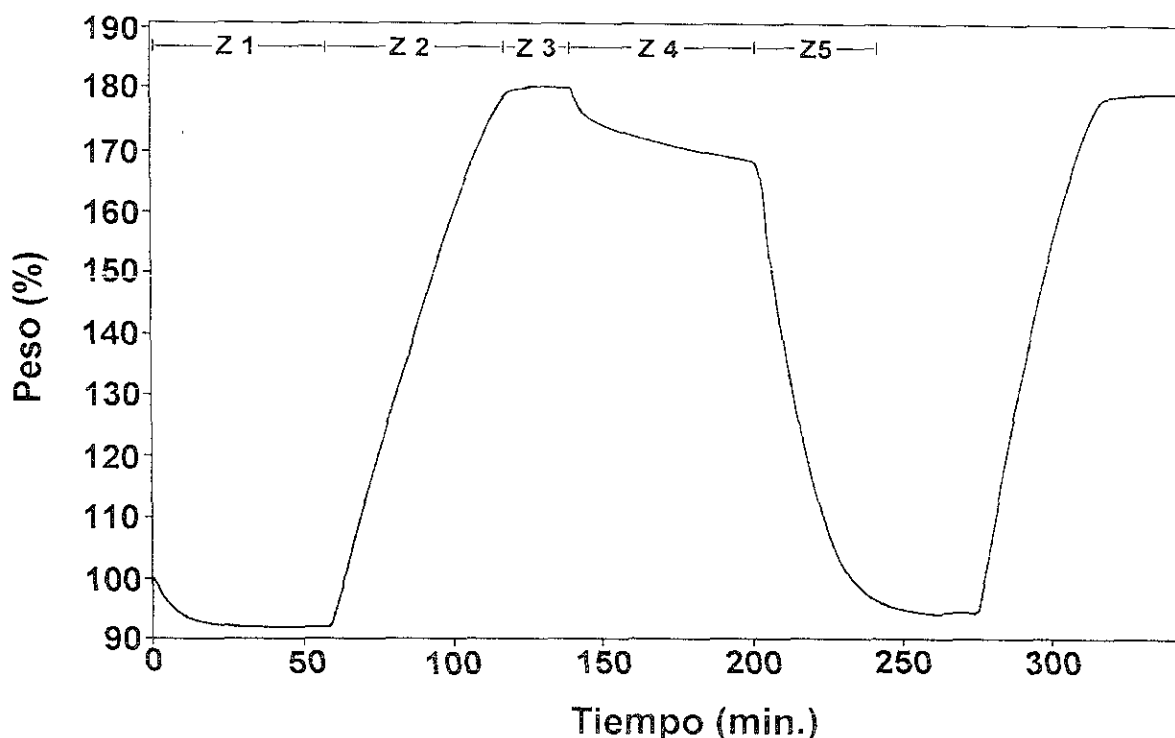


Fig. 3.16. TGA-DESORX de la muestra HT(80)/Ti(20)-C.

Para seleccionar al mejor material del sistema HT(x)/Ti(y)-C se calcularon las velocidades de absorción de SO₂, para los primeros 20 minutos, de cada una de las muestras que componen a dicho sistema.

Las velocidades se obtuvieron a partir de los datos de absorción del SO₂, de las curvas de TGA-DESOX. Los resultados obtenidos se resumen en la tabla 3.4.

Tabla 3.4. Velocidades de absorción de SO₂.

CLAVE DE LA MUESTRA	VEL. DE ABSORCIÓN (mmol SO₂/g aditivo* min.)
HT(100)/Ti(0)-C	0.1422
HT(80)/Ti(20)-C	0.1737
HT(60)/Ti(40)-C	0.1937
HT(40)/Ti(60)-C	0.2687
HT(20)/Ti(80)-C	0.1375
HT(0)/Ti(100)-C	0

En la tabla anterior se observa un incremento en la velocidad de absorción de SO₂, a medida que el porcentaje de titania presente en las muestras aumenta hasta llegar a un máximo, correspondiente a un contenido de titania de 60%. Este incremento en la velocidad puede deberse a las propiedades REDOX que posee la titania, las cuales influyen aumentando la velocidad de oxidación del SO₂ para formar SO₃ y de esta manera facilitar dicha absorción. En el proceso de oxidación del SO₂ a SO₃ la titania puede actuar como agente oxidante, pasando de Ti⁴⁺ a Ti³⁺, y se puede oxidar posteriormente a Ti⁴⁺, pues las pruebas se hicieron en presencia de oxígeno.

También se observa, para contenidos de titania mayores al 60%, un decaimiento en la velocidad de absorción, causado por la disminución del contenido de MgO en las muestras.

Por lo tanto, el material que presentó una mayor velocidad de absorción de SO₂ fue el correspondiente a un contenido de titania de 60% (HT(40)/Ti(60)-C).

En consecuencia, este material fue utilizado para preparar el sistema Ce(x)-V(y)-HT/Ti, en el cual se estudian los efectos que pueden tener el Ce y V en las velocidades de oxidación del SO₂ y de reducción de los materiales sulfatados.

3.4 SISTEMA Ce(x)-V(y)-HT/Ti.

Una vez determinado el mejor material del sistema HT(x)/Ti(y), se utilizó a éste para preparar otra serie de catalizadores, en los cuales se varió la cantidad de Ce y V, y de esta forma se obtuvo el sistema Ce(x)-V(y)-HT/Ti. El objetivo de la preparación de este sistema fue determinar el efecto que pueden tener el Ce y V en las velocidades de absorción del SO₂ y de reducción de los materiales sulfatados, cuando éstos fueron probados catalíticamente (pruebas TGA-DESOX). Para entender mejor el comportamiento catalítico del sistema Ce(x)-V(y)-HT/Ti, éste se caracterizó, antes y después de la calcinación, por DRX (para determinar las fases presentes) y se determinaron sus propiedades texturales. Después de las caracterizaciones anteriores, el sistema calcinado se sometió a la prueba TGA-DESOX.

3.4.1 SISTEMA ANTES DE LA CALCINACIÓN [Ce(x)-V(y)-HT/Ti].

3.4.1.1 Difracción de rayos X (DRX).

La figura 3.17 muestra, de manera conjunta, los difractogramas de los materiales que conforman el sistema Ce(x)-V(y)-HT/Ti. Los tres primeros difractogramas, comenzando del frente hacia atrás, corresponden a las muestras con contenidos de vanadio del 0, 2 y 4% en peso y sin contenido de cerio. En éstos se observan los picos característicos de la hidrotalcita y de la titania en fase anatasa; sin embargo, no se observan picos de algún compuesto de vanadio. Esto se debe a

dos razones: 1) el porcentaje de vanadio presente en las muestras es pequeño que la técnica de DRX no lo detecta y 2) la intensidad de los picos asociada a los compuestos de vanadio es pequeña.

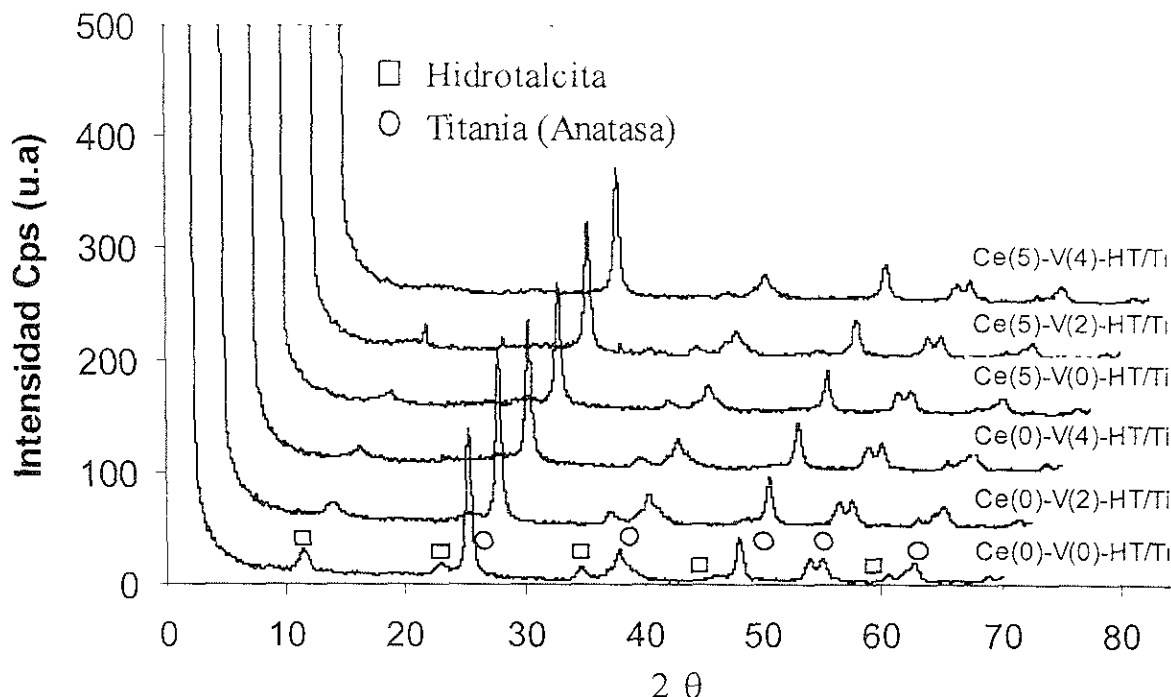


Fig. 3.17. Difractogramas del sistema $\text{Ce}(x)\text{-V}(y)\text{-HT/Ti}$.

Sin embargo, los resultados de las pruebas TGA-DESOX, realizadas a dichas muestras y que serán presentados en la sección 3.4.3.1, revelaron la presencia del vanadio en los materiales.

Por otro lado, los tres últimos difractogramas, correspondientes a composiciones de 0, 2, y 4% en peso de vanadio y de una composición constante de 5% en peso de cerio, tampoco presentan picos característicos de compuestos de vanadio o de cerio, sólo se observan los correspondientes a la hidrotalcita y a la titania en fase anatasa. No obstante, como se discutirá más adelante los resultados de las pruebas TGA-DESOX revelan la presencia de compuestos de ambos elementos en las muestras. Respecto a los picos correspondientes a las únicas fases

observables, periclase y anatasa, se puede decir que estos no presentan desfase respecto a los reportados en las tarjetas ICDD. Lo anterior indica la ausencia de posibles soluciones sólidas.

3.4.1.2 Área y distribución del diámetro de poro.

En la tabla 3.6 se presentan las áreas específicas de los materiales que integran el sistema Ce(x)-V(y)-HT/Ti.

Tabla 3.6. Áreas específicas del sistema Ce(x)-V(y)-HT/Ti.

CLAVE	ÁREA (m ² /g)
Ce(0)-V(0)-HT /Ti	120
Ce(0)-V(2)-HT /Ti	121
Ce(0)-V(4)-HT /Ti	117
Ce(5)-V(0)-HT /Ti	127
Ce(5)-V(2)-HT /Ti	107
Ce(5)-V(4)-HT /Ti	112

Es importante mencionar que todos los valores de las áreas, presentados en la tabla 3.6, se encuentran dentro del error experimental del método (± 30 m²/g). De lo anterior se concluye, entonces, que la presencia de vanadio y de cerio en las muestras no modifica en gran medida el área específica de los materiales. En las figuras 3.18 y 3.19 se presentan las curvas de adsorción - desorción y de distribución del diámetro de poro para las muestras con contenido de vanadio de 2 y 4%, ambas con un contenido de cerio del 0 y 5%.

Las curvas de volumen adsorbido, en función de la presión relativa, indican un ligero bloqueo de los poros al adicionar Ce a las muestras. Adicionalmente, las curvas de distribución del diámetro de poro indican que esta deposición del Ce es homogénea.

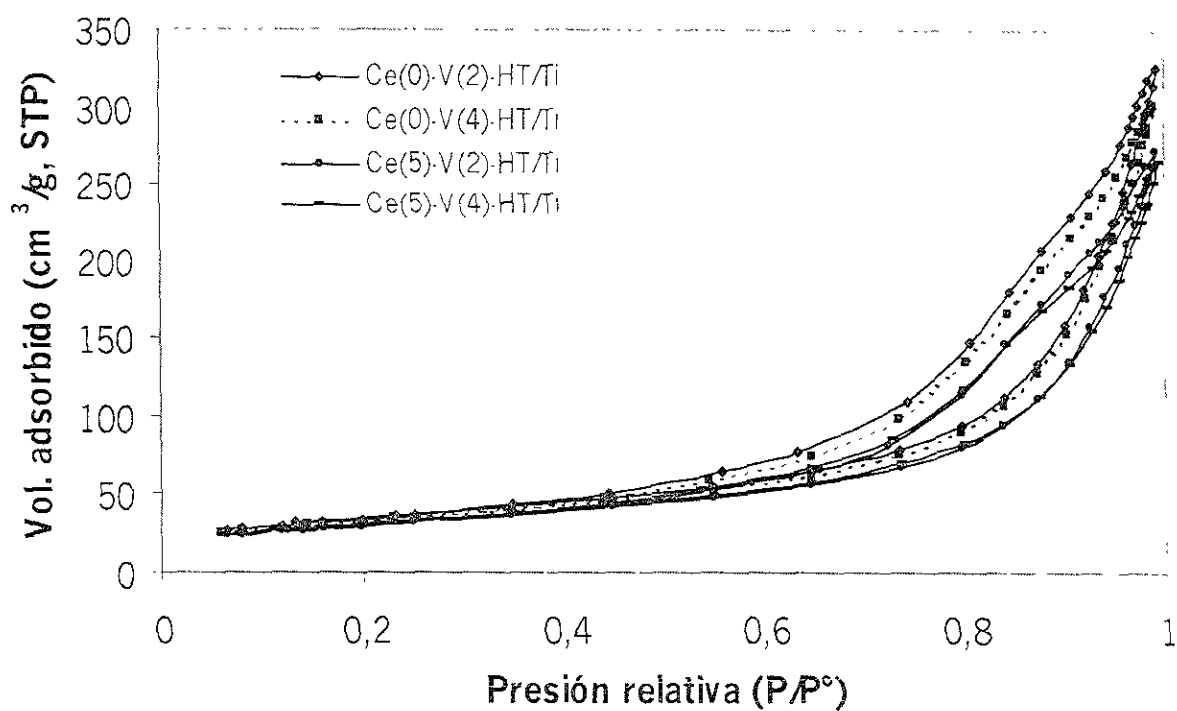


Fig. 3.18. Curvas de adsorción - desorción del sistema $\text{Ce}(x)\text{-V}(y)\text{-HT/Ti}$.

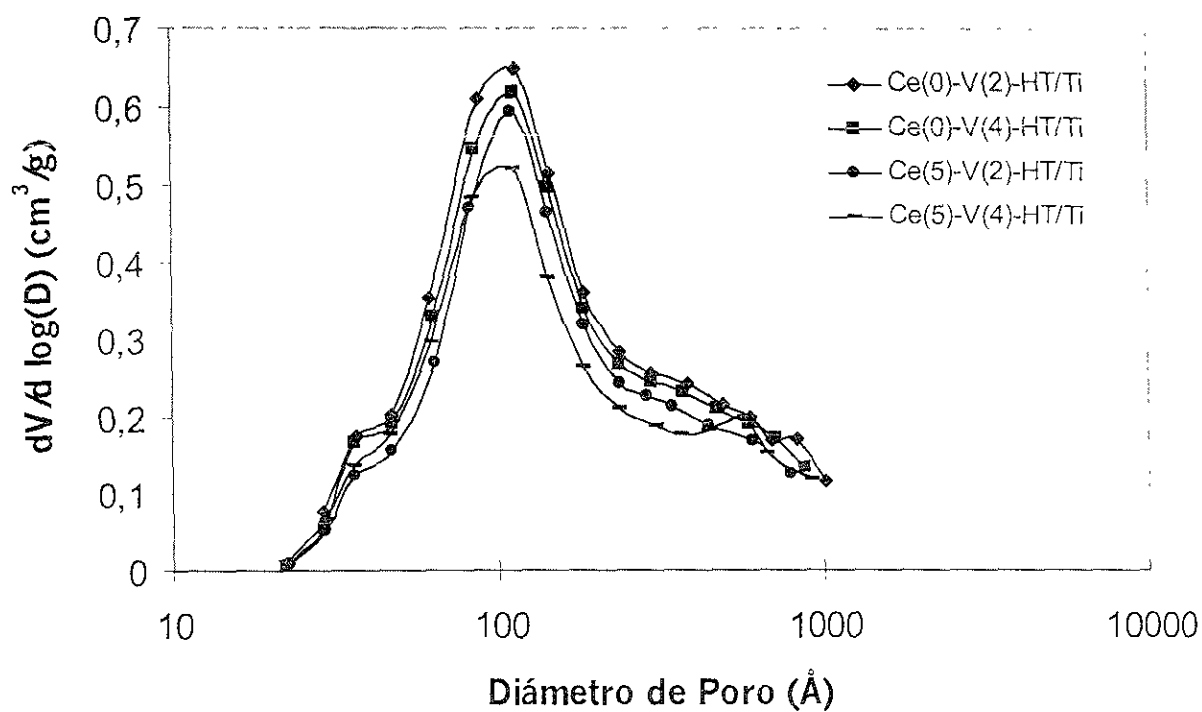


Fig. 3.19. Distribución del diámetro de poro del sistema $\text{Ce}(x)\text{-V}(y)\text{-HT/Ti}$.

3.4.2 SISTEMA DESPUÉS DE LA CALCINACIÓN [Ce(x)-V(y)-HT/Ti-C].

3.4.2.1 Difracción de rayos X (DRX).

La técnica de rayos X se utiliza para identificar las fases cristalográficas presentes, y de esta manera inferir la posible formación de soluciones sólidas o determinar si los materiales permanecieron como fases separadas, durante la calcinación de las muestras correspondientes al sistema Ce(x)-V(y)-HT/Ti. Los sólidos obtenidos a partir de la calcinación se sometieron a análisis DRX. La figura 3.20 exhibe los difractogramas del sistema Ce(x)-V(y)-HT/Ti-C.

Los tres difractogramas, que corresponden a contenidos de vanadio del 0, 2, y 4% en peso y con 0% de cerio, muestran los picos de la periclusa (MgO) y de la titania en fase anatasa bien cristalizada.

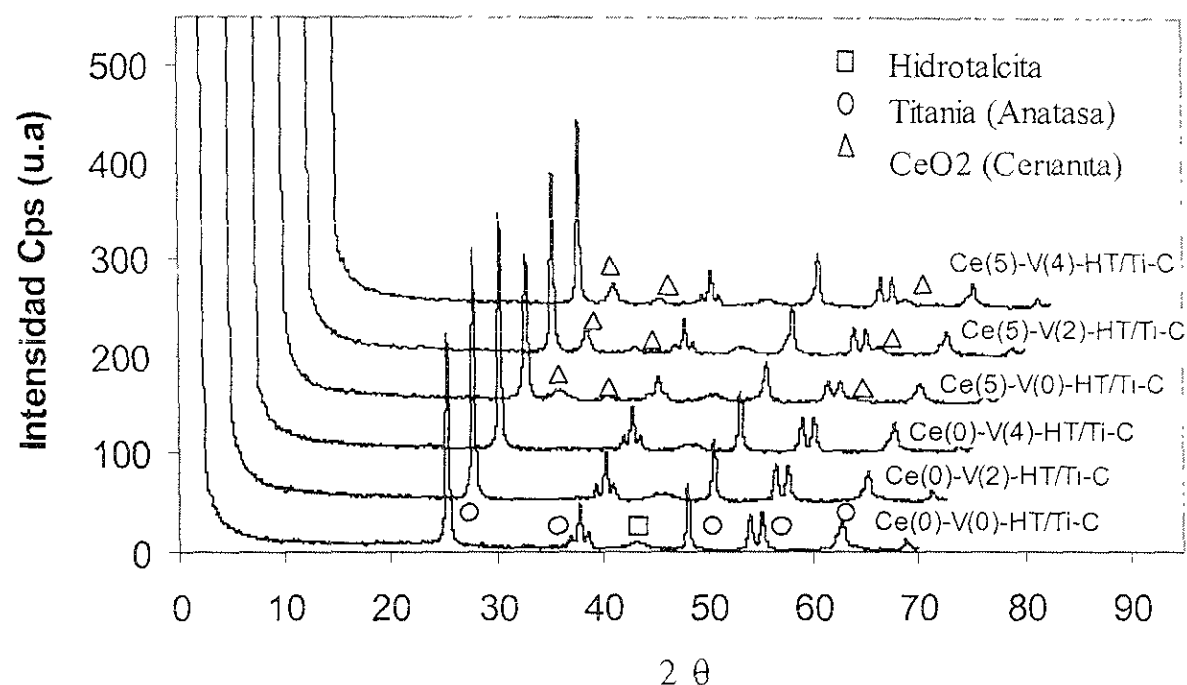


Fig. 3.20. Difractogramas del sistema Ce(x)-V(y)-HT/Ti-C.

Al igual que en el caso de las muestras sin calcinar, no se observan picos de algún óxido de vanadio que se haya formado durante la calcinación; sin embargo, como ya se mencionó anteriormente, los resultados de las pruebas TGA-DESOX revelaron la presencia de óxidos de vanadio en las muestras calcinadas.

Los difractogramas de las muestras con contenidos de 5% de cerio, exhiben picos de periclasa y anatasa. En estos se observan, además, los picos característicos del óxido de cerio (CeO_2) a $2\theta = 28.5, 33.1, 56.3^\circ$, según la tarjeta ICDD número 34-394; sin embargo, tampoco se observa la presencia de cristales de algún óxido de vanadio. Por otro lado, los picos de la periclasa, anatasa y del CeO_2 (cerianita) no se encuentran defasados con respecto a los de sus correspondientes tarjetas, por lo que se puede decir que no se formaron soluciones sólidas de óxidos y por lo tanto las fases se encuentran separadas.

De los resultados de DRX, obtenidos hasta el momento, se puede resumir lo siguiente:

- a) Para las muestras con contenido de vanadio de 0, 2 y 4% en peso y 0% de cerio.
 - Las únicas fases observables son periclasa y anatasa.
 - No se observó la presencia de cristales de algún óxido de vanadio.
 - Las fases observables se encuentran separadas.

- b) Para las muestras con contenido de vanadio de 0, 2 y 4% en peso y 5% de cerio.
 - Las únicas fases observables son periclasa, anatasa y cerianita (CeO_2).
 - No se observó la presencia de cristales de algún óxido de vanadio.
 - Las fases observables se encuentran separadas.

3.4.2.2 Área y distribución del diámetro de poro.

En la tabla 3.7 se presentan las áreas específicas de los materiales que integran el sistema Ce(x)-V(y)-HT/Ti-C.

Tabla 3.7. Áreas específicas del sistema Ce(x)-V(y)-HT/Ti-C.

CLAVE	ÁREA (m ² /g)
Ce(0)-V(0)-HT /Ti-C	95
Ce(0)-V(2)-HT /Ti-C	100
Ce(0)-V(4)-HT /Ti-C	98
Ce(5)-V(0)-HT /Ti-C	101
Ce(5)-V(2)-HT /Ti-C	83
Ce(5)-V(4)-HT /Ti-C	75

En la tabla anterior se observa que el vanadio no tiene un efecto significativo en el área específica de las muestras sin contenido de cerio, puesto que el área no se modifica de forma apreciable. Por otro lado, se ve una disminución del área específica en los materiales con contenido de cerio del 5% en peso, indicando con esto que el óxido de cerio tiene un efecto negativo sobre el área específica de las muestras. Estos efectos pueden visualizarse mejor con las curvas de adsorción - desorción y de distribución del diámetro de poro, las cuales se presentan en las figuras 3.21 y 3.22 respectivamente.

Al igual que en el caso de las muestras sin calcinar, las curvas de volumen adsorbido, en función de la presión relativa, indican un ligero bloqueo de los poros al adicionar Ce a las muestras. Como complemento, las curvas de distribución del diámetro de poro señalan que esta deposición del Ce es homogénea.

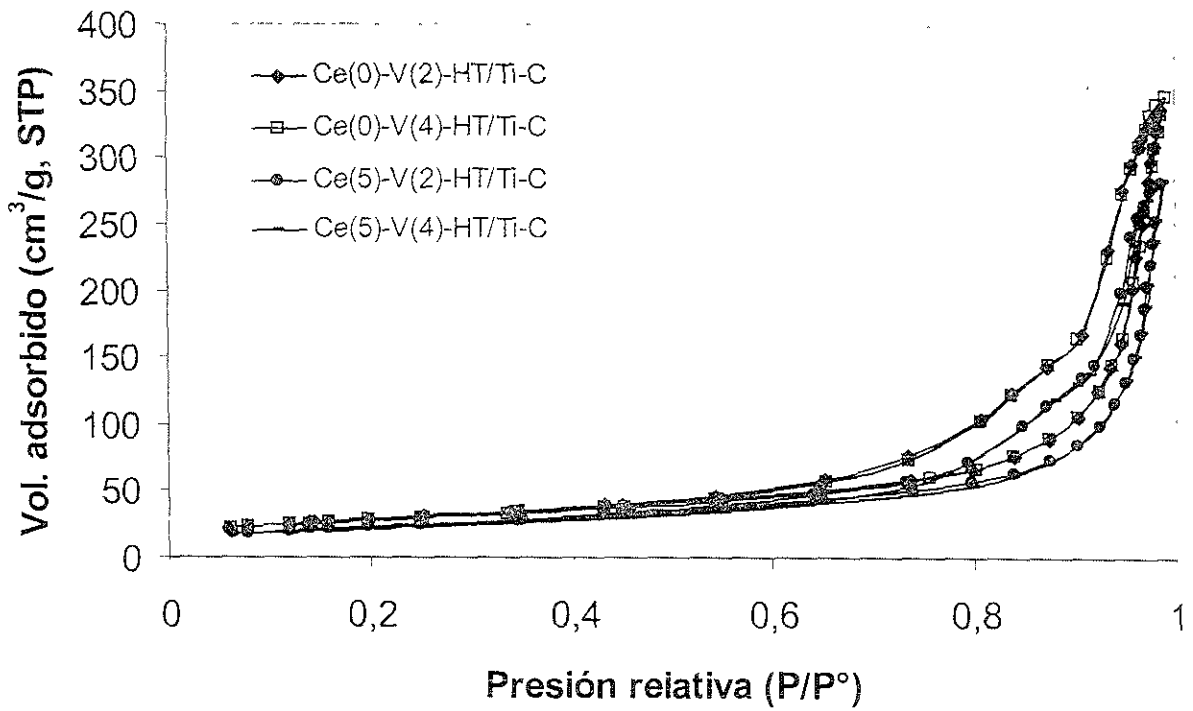


Fig. 3.21. Curvas de adsorción - desorción del sistema $\text{Ce}(x)\text{-V}(y)\text{-HT/Ti-C}$.

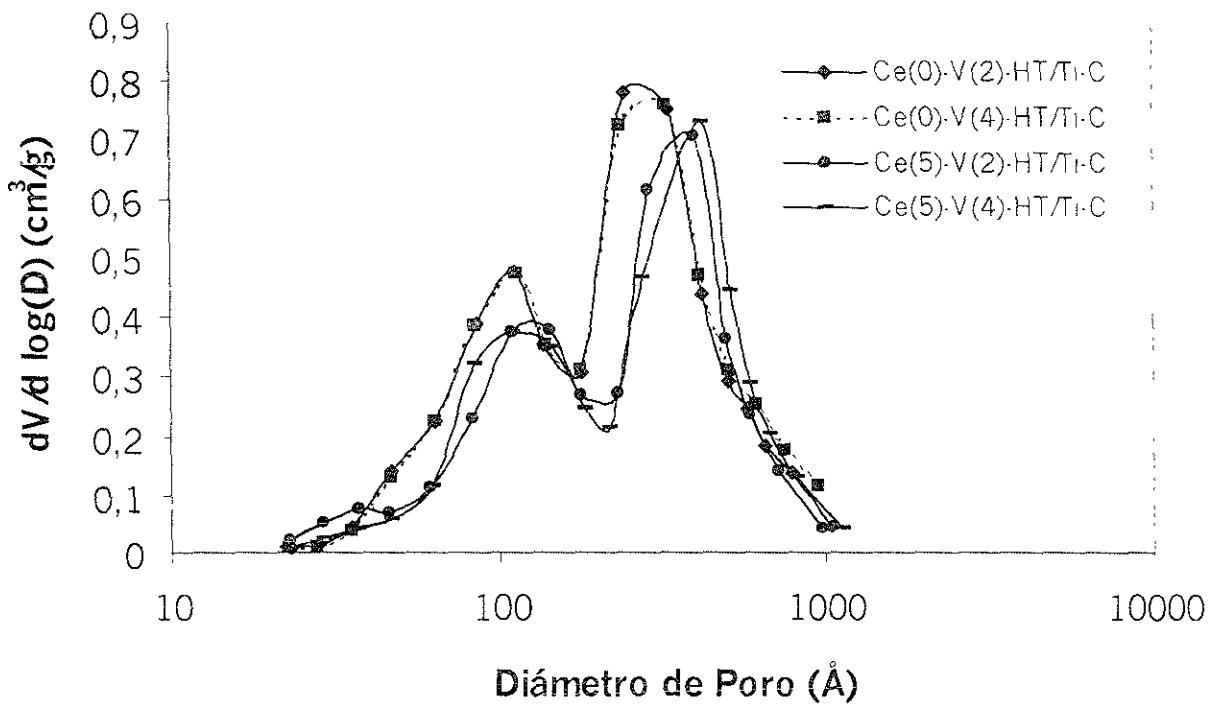


Fig. 3.22. Distribución del diámetro de poro del sistema $\text{Ce}(x)\text{-V}(y)\text{-HT/Ti-C}$.

3.4.3 PRUEBAS TGA-DESOX.

Se debe recordar que uno de los objetivos del actual trabajo es determinar el efecto que tienen el Ce y V en las velocidades de absorción de SO₂ y de reducción de los sulfatos formados, sobre el sistema HT(40)/Ti(60)-C.

Para evaluar lo anterior, se preparo la serie de aditivos que dieron origen a las muestras calcinadas del sistema denominado Ce(x)-V(y)-HT/Ti-C y estas se probaron mediante la técnica TGA-DESOX, la cual fue descrita en la sección 2.3 y discutida para la muestra HT(80)/Ti(20)-C en la sección 3.3.3.

En este apartado se discutirá, en primer lugar, el efecto aislado del vanadio en las velocidades de absorción y de reducción; luego se estudiará el efecto aislado del cerio sobre estas mismas velocidades, para pasar después a una comparación de los efectos entre los dos elementos (Ce y V). Finalmente, se discutirá el efecto, en las velocidades de oxidación y reducción, cuando los dos elementos se encuentran presentes de manera simultánea en las muestras.

3.4.3.1 Efecto del vanadio (V) en las velocidades de absorción y reducción.

Para determinar el efecto del V sobre las velocidades de absorción y reducción, se prepararon muestras con composiciones de 0, 2 y 4% en peso de vanadio.

Las curvas de absorción, para estas tres muestras, se presentan en la figura 3.23; y adicionalmente, en la tabla 3.8 se encuentran reportadas las velocidades promedio de absorción y el incremento en peso observado durante la absorción de SO₂ (zona 2 del diagrama TGA-DESOX).

La tabla 3.8, en conjunto con la figura 3.23, muestran que los materiales con contenidos de vanadio de 2 y 4% presentan velocidades de absorción mayores

con respecto a aquellas que no tienen algún contenido del mismo. Este hecho revela dos cosas:

- 1) Los compuestos de vanadio presentes promueven la oxidación del SO_2 a SO_3 , lo cual se ve reflejado en el incremento de la velocidad de absorción, puesto que el SO_3 se absorbe con mayor facilidad que el SO_2 . Lo que a su vez implica que la oxidación es la etapa controlante del proceso.
- 2) Y entonces, durante la calcinación de las muestras con vanadio si se forman óxidos de éste elemento, recuerdese que estos compuestos no fueron detectados en DRX debido a dos causas: las cantidades utilizadas fueron pequeñas; además, las intensidades de los picos asociados a los óxidos de vanadio son tan pequeñas que son difíciles de observar

Tabla 3.8. Velocidades de absorción e incrementos en peso.

CLAVE DE LA MUESTRA	VEL. DE ABSORCIÓN (mmol SO_2/g aditivo* min.)	INCREMENTO EN PESO (%)
Ce(0)-V(0)-HT /Ti-C	0.2687	37.60
Ce(0)-V(2)-HT /Ti-C	0.3775	35.63
Ce(0)-V(4)-HT /Ti-C	0.3337	34.12

Se observa, también, en la tabla 3.8 que el incremento en el peso de las muestras, debido a la formación de los sulfatos metálicos, disminuye a medida que el porcentaje de vanadio presente en las mismas aumenta. Lo anterior puede explicarse considerando que durante el proceso de absorción no se forman sulfatos de vanadio*.

* Se debe recordar que el incremento en peso de las muestras está en función de la cantidad de MgO presente en las mismas y éste a su vez en función de la cantidad de hidrotalcita. Puesto que en todas las muestras la cantidad de hidrotalcita es la misma (40%), se debería esperar que el incremento de peso, para todas las muestras, durante la absorción, sea el mismo.

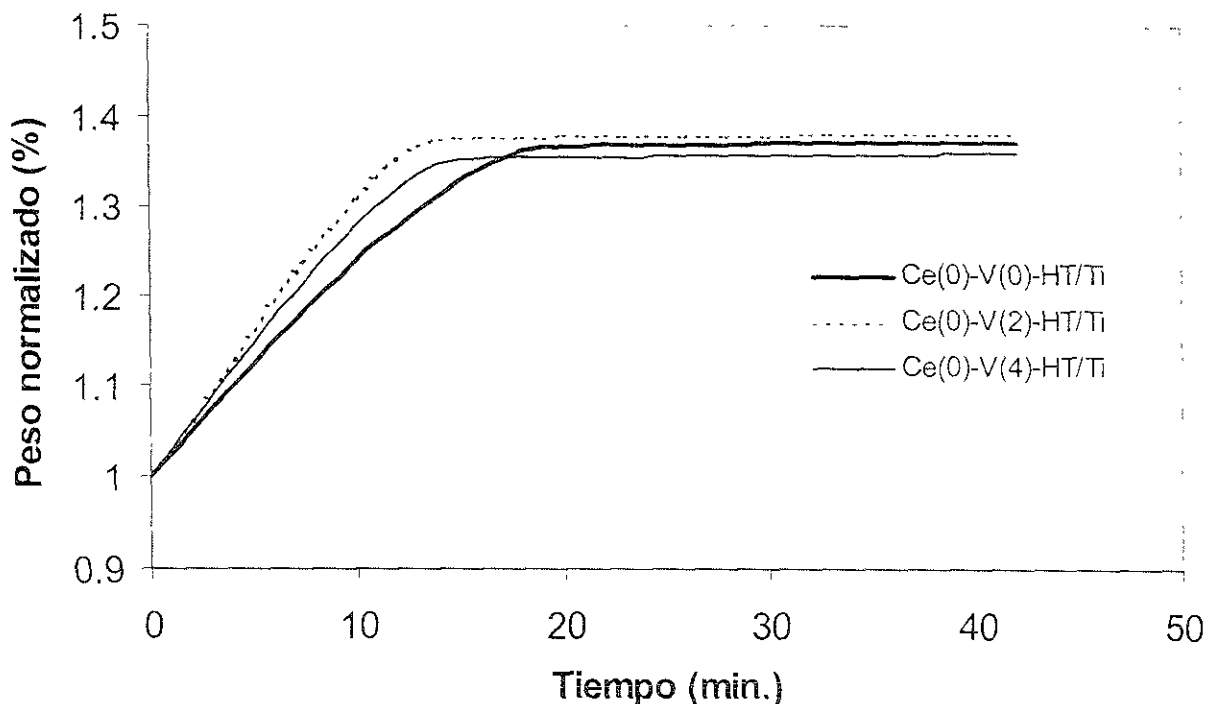


Fig. 3.23. Cuvas de absorción de las muestras con 0, 2 y 4% en peso de vanadio y 0% de cerio.

La figura 3.24 presenta las curvas de desorción (reducción de los sulfatos formados) de las muestras con contenidos de vanadio de 0, 2 y 4% en peso y 0% de cerio (zonas 4 y 5 de la curva TGA-DESOX).

En la figura 3.24 se observa que la muestra Ce(0)-V(0)-HT/Ti-C (hidrotalcita sin promotores) no se reduce satisfactoriamente en un periodo de tiempo de 45 minutos a 550 °C (zona 4 del diagrama TGA-DESOX). Para lograr la reducción completa de la misma se incrementó la temperatura a 650 °C (zona 4 del diagrama TGA-DESOX). Para las muestras con contenido de vanadio de 2 y 4% en peso se observa que la velocidad de reducción aumenta a medida que el contenido de este elemento se incrementa; además, éstas se reducen casi completamente a la temperatura de 550 °C. Lo anterior indica que el vanadio cataliza la reacción de reducción de los sulfatos disminuyendo de esta manera el tiempo de reducción.

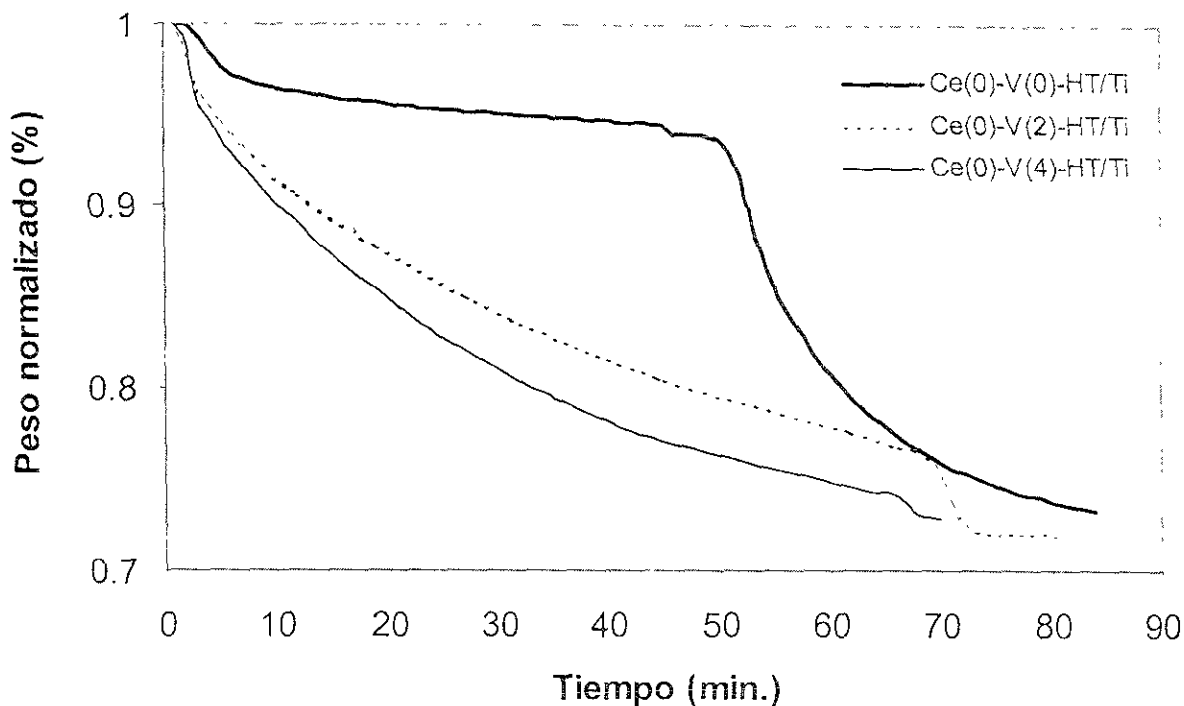


Fig. 3.24. Curvas de reducción de las muestras con 0, 2 y 4% en peso de vanadio y 0% de cerio.

3.4.3.2 Efecto del cerio (Ce) en las velocidades de absorción y reducción.

Para observar el efecto del cerio sobre las velocidades de absorción y reducción se consideraron las muestras con contenidos de cerio de 0 y 5% en peso y 0% de vanadio. La figura 3.25 exhibe las curvas de absorción para estas dos muestras y en la tabla 3.9 se presentan las velocidades de absorción y sus respectivos incrementos de peso observados.

Tabla 3.9. Velocidades de absorción e incrementos en peso.

CLAVE DE LA MUESTRA	VEL. DE ABSORCIÓN (mmol SO ₂ /g aditivo* min.)	INCREMENTO EN PESO (%)
Ce(0)-V(0)-HT /Ti-C	0.2687	37.60
Ce(5)-V(0)-HT /Ti-C	0.3525	39.03

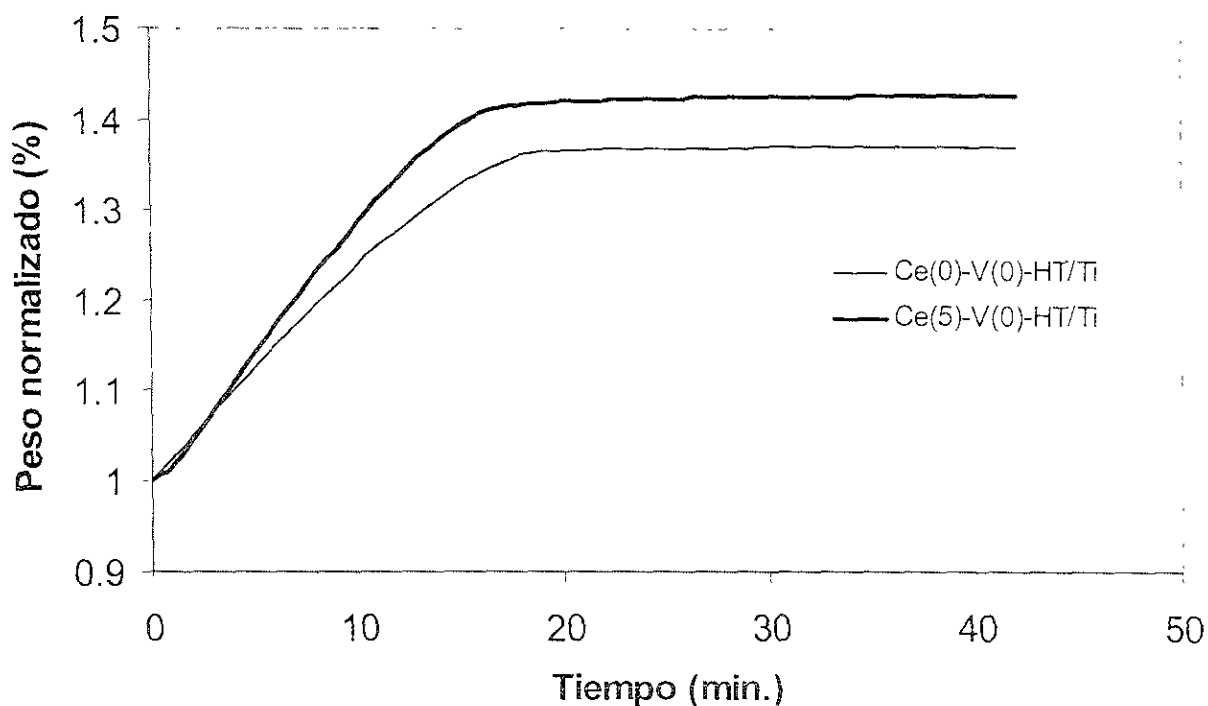
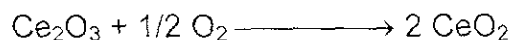
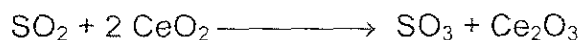


Fig. 3.25. Curvas de absorción de las muestras con 0 y 5% en peso de cerio y 0% de vanadio.

En la tabla 3.9 y en la figura 3.25 se observan dos cosas: 1) incremento del 31% en la velocidad de absorción de la muestra con contenido de cerio de 5% con respecto a la muestra con 0%, 2) aumento del 3.7% en la absorción de la muestra con contenido de cerio de 5% con respecto a la muestra con 0%.

El incremento en la velocidad de absorción se debe a que el CeO_2 presente en la muestra cataliza la reacción de oxidación del SO_2 a SO_3 de acuerdo con las siguientes reacciones:



El aumento, en la cantidad de masa absorbida por la muestra Ce(5)-V(0)-HT /Ti-C con respecto a la muestra con contenido de cerio de 0%, puede explicarse por medio de la formación de sulfato de cerio (CeSO_4) durante el proceso de absorción. Lo anterior está de acuerdo con el trabajo de Waquif y colaboradores [22], el cual indica que el CeO_2 tiene la habilidad de formar el sulfato de cerio. De lo expuesto arriba se concluye que el CeO_2 tiene dos efectos durante el proceso de absorción: 1) cataliza la reacción de oxidación del SO_2 , cuyo efecto se refleja en el aumento de la velocidad de absorción, 2) forma el CeSO_4 , cuyo efecto se observa en el aumento en la cantidad de masa absorbida por la muestra.

Complementariamente, el efecto del cerio en el proceso de reducción se muestra en la figura 3.26.

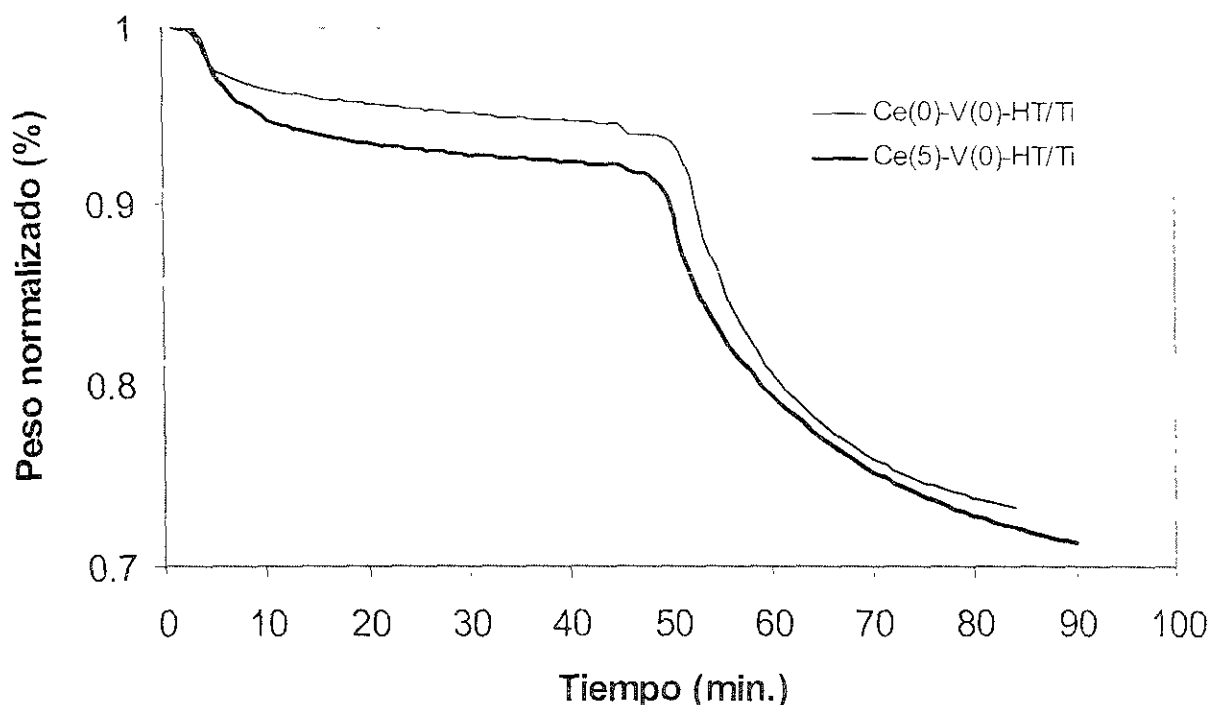


Fig. 3.26. Curvas de reducción de las muestras con 0 y 5% en peso de cerio y 0% de vanadio.

La figura 3.26 manifiesta un pequeño incremento en la velocidad de reducción de la muestra con contenido de cerio de 5% con respecto a aquella con contenido de 0%. Lo anterior indica que el CeO_2 también cataliza la reacción de reducción de los sulfatos, aunque este efecto no es tan marcado como el ejercido en el proceso de absorción.

3.4.3.3 Comparación de los efectos en las velocidades de absorción y reducción entre el Ce y V.

En esta sección se determinará la magnitud relativa de los cambios inducidos por los dos elementos en las velocidades de absorción y reducción. Para cumplir con lo anterior se consideraron tres muestras: la primera con composición de 0% de Ce y 4% de V, la segunda con 5% de Ce y 0% de V y la última con la ausencia de estos elementos.

Las curvas de absorción de estas muestras se exhiben en la figura 3.27 y en la tabla 3.10 se presentan las velocidades de absorción y los incrementos en los pesos observados.

Tabla 3.10. Velocidades de absorción e incrementos en peso.

CLAVE DE LA MUESTRA	VEL. DE ABSORCIÓN (mmol SO_2 /g aditivo* min.)	INCREMENTO EN PESO (%)
Ce(0)-V(0)-HT /Ti-C	0.2687	37.60
Ce(0)-V(4)-HT /Ti-C	0.3337	34.12
Ce(5)-V(0)-HT /Ti-C	0.3525	39.03

La figura 3.27, en conjunto con la tabla 3.10, muestra aumentos del 24 y 31% en las velocidades de absorción de las muestras con vanadio y cerio respectivamente, con respecto a la muestra que no contiene a los elementos. Esto indica que el cerio tiene mayor actividad en el proceso de absorción que el vanadio. Las curvas de reducción se presentan en la figura 3.28.

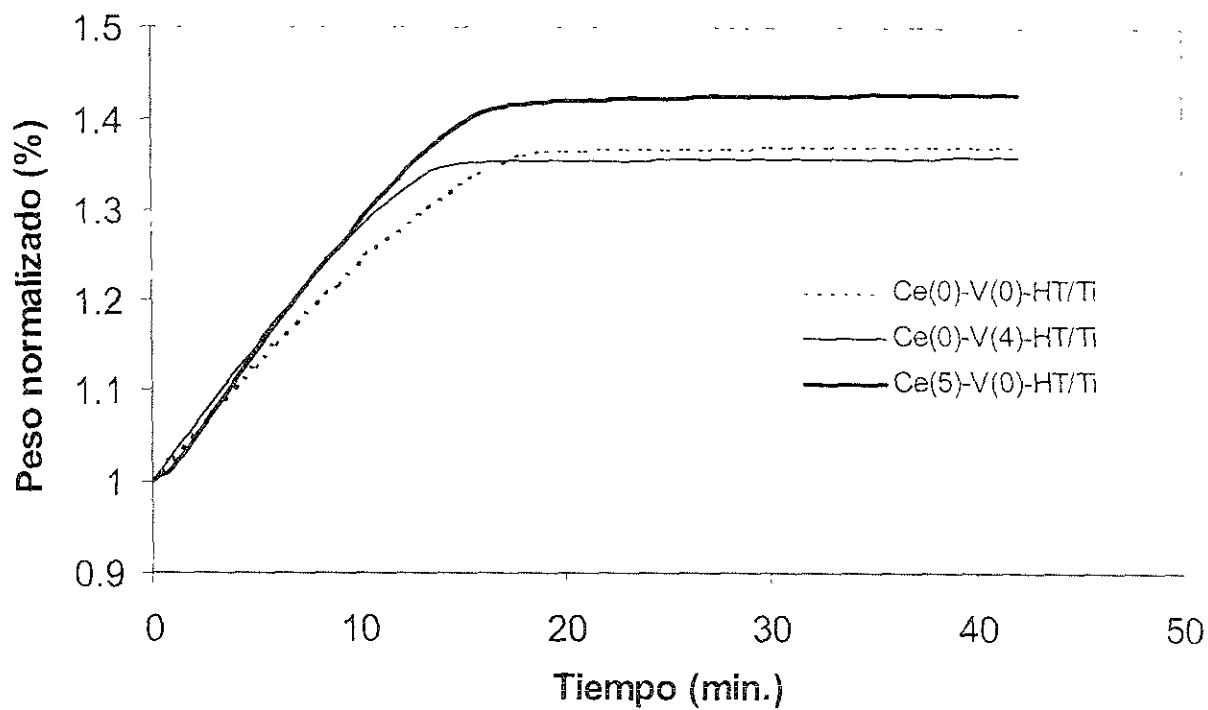


Fig. 3.27. Curvas de absorción de las muestras.

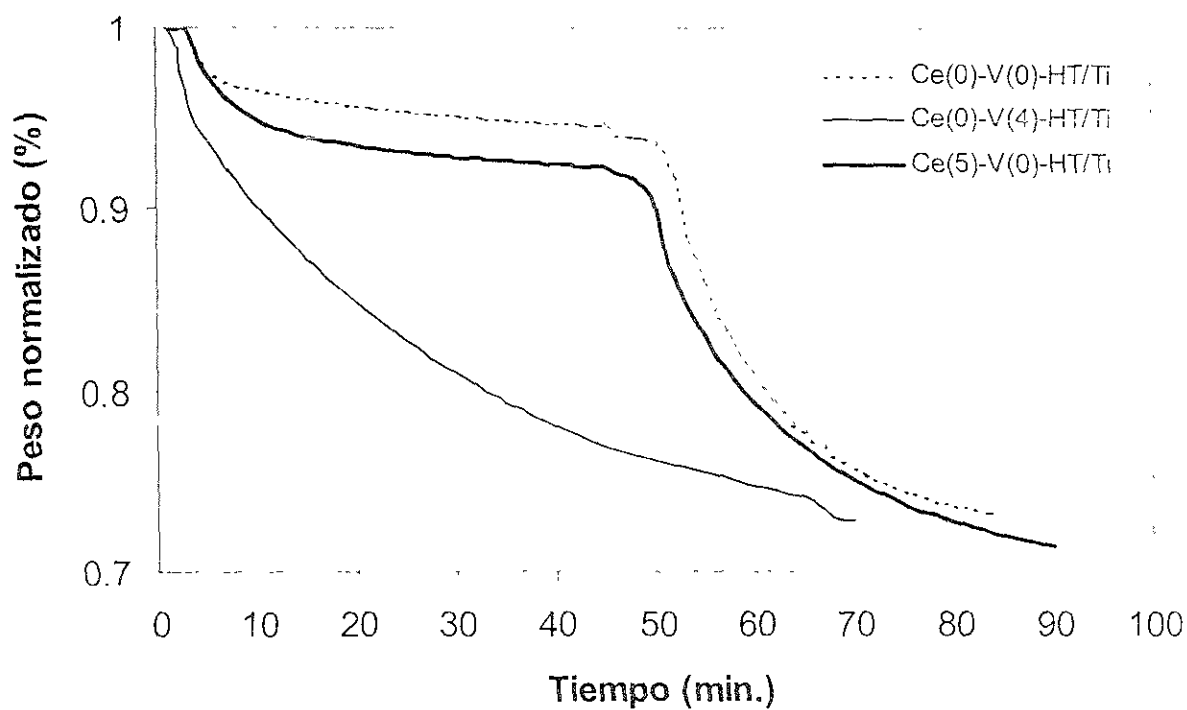


Fig. 3.28. Curvas de reducción de las muestras.

Las curvas de reducción sugieren que el vanadio tiene un mayor efecto que el cerio, en la reducción de los sulfatos, debido a que la muestra que contiene al vanadio se regenera casi completamente a la temperatura de 550 °C. La muestra que contiene cerio también se regenera completamente, pero para que ocurriera esto se incrementó la temperatura de 550 a 650 °C.

3.4.3.4 Efecto simultáneo del Ce y V en las velocidades.

En las tres secciones anteriores se consideraron los efectos del cerio y del vanadio en forma separada; es decir, cuando sólo se encontraba presente alguno de los elementos en la muestra.

En esta sección se considera el efecto simultáneo de ambos elementos en las velocidades de absorción y reducción. Para ver el efecto en la absorción se tomaron en cuenta las muestras Ce(0)-V(0)-HT/Ti-C, Ce(0)-V(4)-HT/Ti-C, Ce(5)-V(0)-HT/Ti-C y Ce(5)-V(4)-HT/Ti-C; mientras que para la reducción se consideraron las muestras Ce(0)-V(0)-HT/Ti-C, Ce(0)-V(4)-HT/Ti-C y Ce(5)-V(4)-HT/Ti-C. La figura 3.29 presenta las curvas de absorción de las muestras consideradas para este efecto y en la tabla 3.11 se reportan los valores de las velocidades de absorción para cada una de ellas.

Tabla 3.11. Velocidades de absorción e incrementos en peso.

CLAVE DE LA MUESTRA	VEL. DE ABSORCIÓN (mmol SO ₂ /g aditivo* min.)	INCREMENTO EN PESO (%)
Ce(0)-V(0)-HT/Ti-C	0.2687	37.60
Ce(0)-V(4)-HT/Ti-C	0.3337	34.12
Ce(5)-V(0)-HT/Ti-C	0.3525	39.03
Ce(5)-V(4)-HT/Ti-C	0.4537	38.39

La tabla 3.11 exhibe un aumento en la velocidad de absorción, de la muestra con 5% de cerio y 0% de vanadio, del 31% con respecto a la presentada por la

muestra sin contenido de Ce y V; mientras que la muestra con un contenido de 5% de cerio y 4% de vanadio presenta un incremento del 69%.

Lo anterior implica la presencia de un efecto sinérgico* entre el CeO_2 y el vanadio; que está en acuerdo con lo encontrado por Dunn y colaboradores [19] para el sistema Vanadio/ CeO_2 . Estos autores encontraron que la velocidad de oxidación del SO_2 a SO_3 se incrementa cuando el V es incorporado en la superficie del soporte (CeO_2).

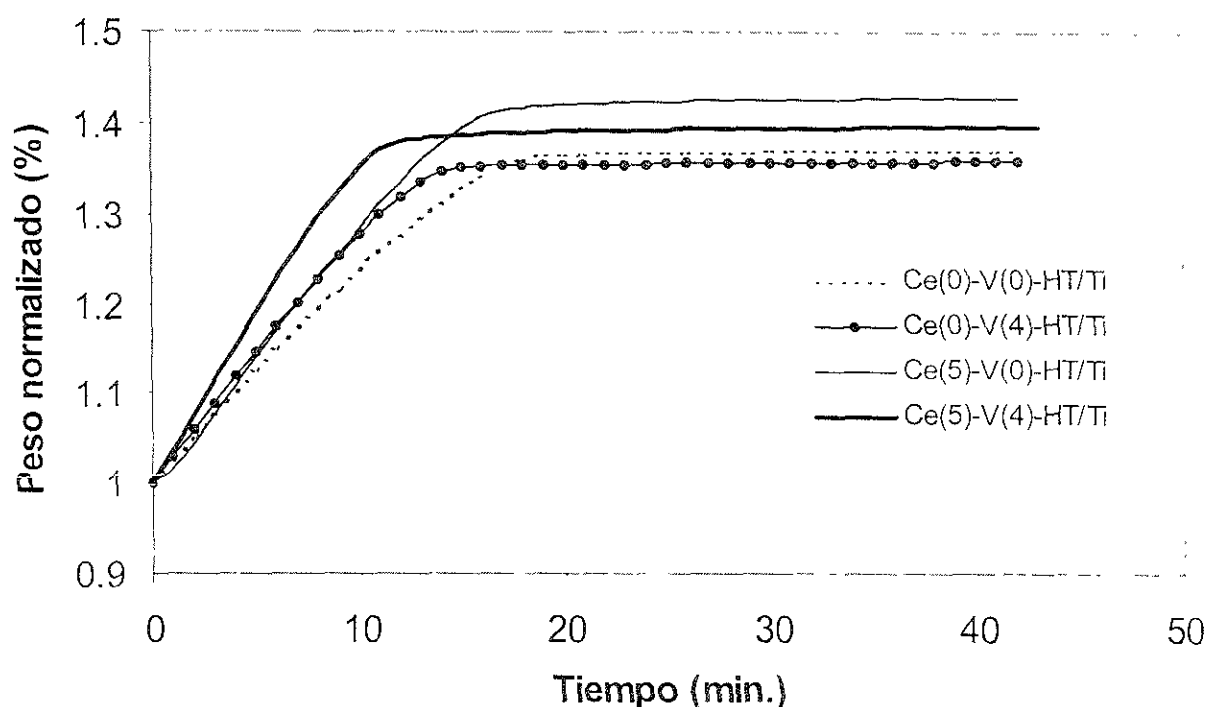


Fig. 3.29. Curvas de absorción de las muestras.

* Este efecto se puede explicar de la manera siguiente: el efecto debido sólo al sistema HT/Ti es de 0.2687 según la tabla 3.11, el efecto del cerio junto con el sistema HT/Ti es de 0.3525 y el efecto del vanadio junto con el sistema HT/Ti es de 0.3337. Por lo tanto, la suma de los efectos del cerio y vanadio es de 0.4175 ($0.3525 + 0.3337 - 0.2687$); mientras que el efecto simultáneo es de 0.4537.

Respecto al proceso de reducción, en la figura 3.30 se presentan las curvas correspondientes a este proceso de las muestras consideradas para explicar el efecto simultáneo del Ce y V.

En esta figura se observa, al igual que en el proceso de absorción, aumento en la velocidad de reducción de las muestras, cuando éstas contienen en su superficie al Ce y V. De acuerdo con lo descrito arriba se puede concluir que el sistema CeO_2 -Vanadio presenta una mayor actividad tanto en la velocidad de absorción como en la de reducción, con respecto a aquellas muestras en las que sólo se encuentra presente alguno de los elementos.

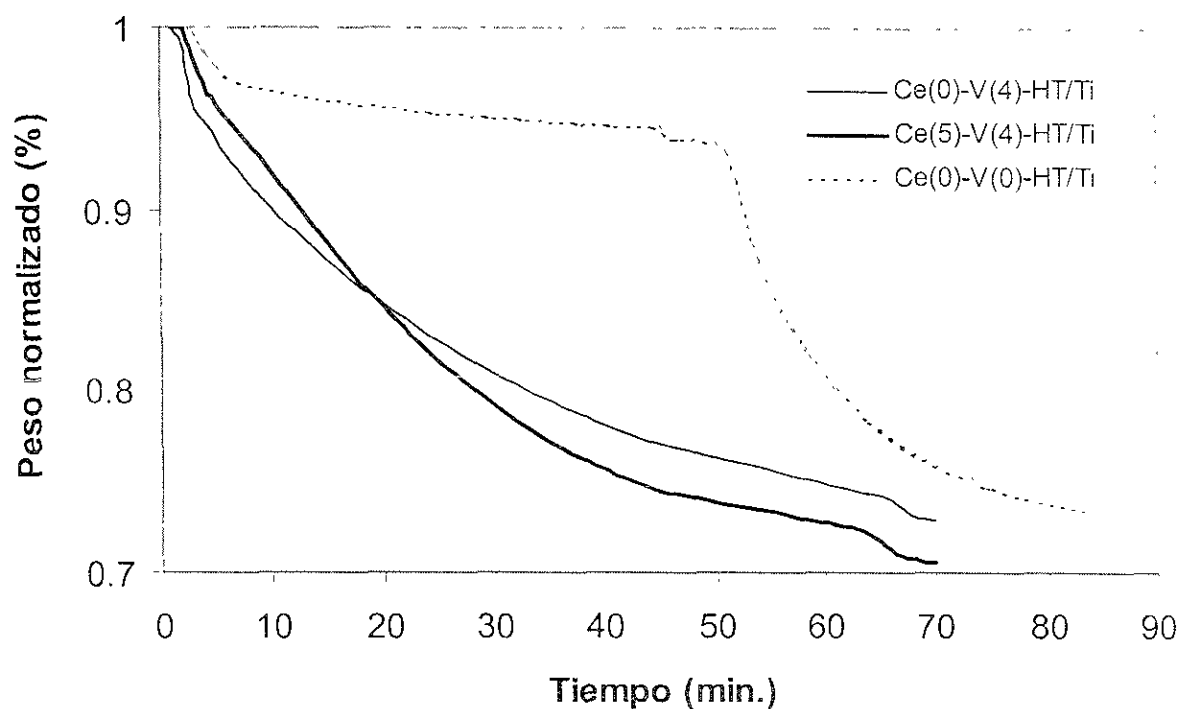
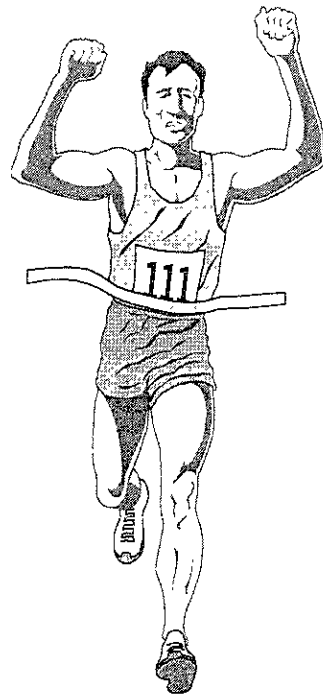


Fig. 3.30. Curvas de reducción de las muestras.

CONCLUSIONES



CONCLUSIONES

CONCLUSIONES

En el caso de la titania (TiO_2).

1. La titania promueve la velocidad de oxidación del SO_2 , debido a las propiedades REDOX que posee.

Si bien el aumento conseguido con la titania en el soporte es importante, la adición de Ce y V mejoran aun más las propiedades de los aditivos sintetizados; aunque, al parecer, los mecanismos como funcionan estos promotores son distintos. En concreto:

Para el cerio (CeO_2).

1. Promueve la oxidación del SO_2 a SO_3 utilizando sus propiedades de almacenamiento-donación del oxígeno.
2. El CeO_2 participa en la formación de sulfatos (CeSO_4).
3. Favorece, aunque en menor grado, la reducción de los sulfatos.

Para las especies de vanadio (V).

1. El vanadio acelera la velocidad de oxidación del SO_2 a SO_3 a través de sus propiedades REDOX.
2. El vanadio no participa en la formación de sulfatos.
3. El vanadio tiene un gran efecto en la velocidad de reducción de los sulfatos.

Finalmente en los aditivos con presencia simultánea de cerio y vanadio.

1. El cerio y el vanadio, de manera conjunta, presentan un efecto sinérgico tanto en el proceso de oxidación como en el proceso de reducción.

REFERENCIAS



BIBLIOGRÁFICAS

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. Apaud. Cap. 7, El Proceso de FCC.
2. Corma, A.; Palomares, A.E.; Rey, F.; Appl. Catal. B: Enviromental, 4, 1994, 29-43.
3. Corma, A.; Palomares, A.E.; Rey, F.; Márquez, F.; J. Catal., 170, 1997, 140-149.
4. Becker, J.; Lake C.; Oil & Gas Journal, 1997, 76-80.
5. Rueda R.,R.; Gaceta IMP. Segunda época, año II, 71,1999.
6. Trovarelli, A.; Cata. Rev. Sci. Eng. 38, No. 4, 1996, 439-509.
7. Cheng, W. C.; Kim, G.; Peters, A.W.; Zaho, X.; Rajagolpalan, K.; Catal. Rev. Sci. Eng., 40, 1998, 39-79.
8. Yoo, J.S.; Bhattacharyya, A.A.; Raldowski, C.A.; Karch, J.A.;Appl. Catal. B Enviromental, 1, 1992, 169-189.
9. Bhattacharya, A.A.; Woltermann, G.M.; Yoo, J.S.; Karch, J.A.; Cormier, W.E.; Ind. Eng. Chem. Res. 1988, 27, 1356-1360.
10. Yoo, J.S ; Bhattacharyya, A.A.; Raldowski, C.A.; Ind Eng. Chem. Res. 30, No 7, 1991, 1444-1448
11. Patente Mexicana en tramite.
12. Cavani, F.; Trifiró, F.; Vaccari, A.; Catalysis Today, 11, 1991, 173-301.
13. Sato, T.; Wakabayashi, T.; Shimada, M.; Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev. 25, 1,1986, 89-92.
14. Powell, J.W., Personal Communications, 1985.
15. Kim G., Zhao X., Roberie T.G., Unpublished Data.
16. Bond, G. C.; Perez, J.; Flamerz, S.; Gellings, P. J., Bosch, H.; Van Ommen,J. G.; Kip, B. J.; Appl. Catal., 22, 1986, 361-378.

17. Wauthoz, P.; Ruwet, M.; Machej, T.; Grange, P.; Appl. Catal., 69, 1991, 149-167.
18. Kataoka, T.; Dumesic, J. A.; J. Catal., 112, 1988, 66-79.
19. Dunn, J.P.; Koppula P.R.; Stenger, H.G.; Wach, I.E.; Appl. Catal. B: Environmental, 19, 1998, 103-117.
20. De Boer, J. H.; J. Colloid & Interface Sci., Vol. 21, 1958, 405.
21. Di Cosimo, J.I.; Díez, V.K.; Xu, M.; Iglesia, E.; Apesteguía, C.R.; J. Catal. 178, 1998, 499-510.
22. Waquif, M.; Saad, A. M.; Bensitel, M.; Bachelier, J.; Saur, O.; Lavalley, J.C ; J. Chem. Soc. Faraday Trans. 88, 1992, 2931.