

226



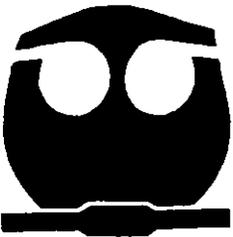
UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA
DE MEXICO

FACULTAD DE QUIMICA

SINTESIS Y EVALUACION DE LAS HIDROTALCITAS
TERNARIAS Mg-Zn-Al COMO PRECURSORES DE
ADITIVOS PARA LA REDUCCION DE LAS
EMISIONES DE SO_x EN EL PROCESO DE FCC.

292340

T E S I S
QUE PARA OBTENER EL TITULO DE:
INGENIERA QUIMICA
P R E S E N T A :
VARGAS TAH ANA ALEJANDRA



EXAMENES PROFESIONALES
FACULTAD DE QUIMICA

MEXICO, D.F.

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.

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:

**Unidad de Investigación en Catálisis (UNICAT),
Departamento de Ingeniería Química,
Facultad de Química, UNAM.**

Asesor:

M. en C. Rogelio Cuevas García



Sustentante:

Ana Alejandra Vargas Tah



Perseguir un sueño:

Es querer tocar el viento.

*Es querer volar en las alas de la brisa
hacia nuevos horizontes nunca antes vistos,
pero frecuentemente imaginados.*

*Para capturar ese espíritu y mantenerlo
vivo en el corazón, es necesario tener la plena seguridad:*

¡ de querer realmente lo que se sueña!

DEDICATORIAS

A mi mamá Azarmabet Tah y Chuc, por el trabajo, esfuerzo y sacrificio que realizó para que el sueño que tuve un día, se hiciera realidad. A mi papá Juan Vargas Balderas, por enseñarme con su ejemplo, que cualquier obstáculo en la vida, por inmenso que sea, es posible superarlo. A ambos, MIL GRACIAS por todo lo que me han querido y han hecho por mí. Los AMO.

A Antonio Javier García López, por haber sido quien me impulsó y dio los motivos suficientes para llegar hasta donde estoy ahora. GRACIAS por todo el amor y apoyo incondicional que me has brindado durante todos estos años. Tu compañía ha sido lo más valioso que he tenido. TE QUIERO.

A mis hermanas, Gabriela e Isabel, por haber compartido conmigo tantas alegrías y tristezas, su compañía y amistad han sido importantes para mí.

A mi abuelita Juanita Balderas, mi tío abuelo Timoteo Balderas y mi prima Beatriz Tah, por haberme acogido con cariño y haber sido mi familia durante gran parte de mis estudios universitarios.

A Martín García López y Graciela Tolentino Chiquillo, por la amistad, apoyo y cariño que me han demostrado, aún en los momentos más difíciles. GRACIAS POR TODO.

A Ricardo García López, Mireya Islas Rivera y Ricky, por la amistad, aliento y comprensión que he recibido de ustedes en todo momento.

A Cony, Lucila, Santiago, Oscar, Carlos García López y sus respectivas familias, y en especial a los señores Ma. de la Luz López Yerena y Natalio Javier García Perú, por haberme abierto las puertas de su hogar y corazón con amor y afecto. Sobre todo, les agradezco el ánimo de superación y la amistad incondicional que he recibido de todos ustedes, durante tantos años.

A todos ustedes, GRACIAS por creer en mí.

LOS QUIERO MUCHO.

AGRADECIMIENTOS

En forma muy especial a mi asesor, el M. en C. Rogelio Cuevas García, por haber compartido conmigo sus conocimientos, y sobre todo por la amistad, orientación y paciencia que me ha brindado.

A Marcela Piña, Acenet Ponce, Alan Contreras y Roberto Contreras, por la amistad que hemos cultivado y por el apoyo que he recibido de ustedes en todo momento.

A todos los integrantes de la UNICAT. Profesores, compañeros tesistas y trabajadores, por haber hecho más agradable mi estancia en el laboratorio.

A todos y cada uno de mis amigos y compañeros, que han formado parte importante de mi vida, ya que hicieron que el camino que he recorrido hasta ahora, haya sido más fácil.

Al H. Jurado, por su cooperación y sugerencias en la revisión de la tesis.

A Ma. Trinidad Bueno Carmona, por las sugerencias otorgadas para la síntesis de las hidrotalcitas.

A la Q.I. María Cecilia Salcedo Luna, por la realización de las pruebas de difracción de rayos X.

Agradecimientos

A la Dra. Aída Gutiérrez Alejandre, por las sugerencias realizadas en las pruebas de IR.

Al Dr. Francisco Pedraza Archila, por las facilidades otorgadas para la realización de las pruebas TGA y TGA-SOx en el Instituto Mexicano del Petróleo.

A la Ing. Beatriz Mar Mar, por la realización de las pruebas TGA y TGA-SOx en el IMP.

Al proyecto FIES 97-01-III, por el financiamiento otorgado para la realización de la tesis.

Finalmente a todas aquellas personas que nunca creyeron en mí, porque gracias a ellas, tuve la fuerza necesaria para llegar hasta mi meta.

ÍNDICE.

	Pag.
INTRODUCCIÓN.	
El SO _x y su impacto en el ambiente.	1
Fuentes generadoras de SO _x .	3
El proceso de Craqueo Catalítico Fluidizado (FCC).	5
Opciones para la reducción de SO _x .	9
Mecanismos para la reducción catalítica de las emisiones de SO _x .	10
1. ANTECEDENTES.	
1.1 La hidrotalcita.	17
1.2 Características de los productos de la calcinación.	19
1.3 Promotores para la oxidación de SO ₂ a SO ₃ .	20
1.4 Características redox del cinc.	24
1.5 Objetivos.	25
2. SÍNTESIS.	
2.1 Antecedentes	26
2.1.1 El método de coprecipitación.	27
2.2 Experimental.	28
2.2.1 Método de preparación.	28
2.2.2 Técnicas de identificación.	30
2.2.2.1 Difracción de rayos X.	31
2.2.2.2 Análisis termogravimétrico.	32
2.2.2.3 Espectroscopia de infrarrojo.	33
2.2.2.3.1 Preparación de las pastillas.	33

2.2.2.3.2 Tratamiento térmico.	34
2.2.3 Propiedades texturales.	35
2.2.3.1 Área específica y distribución del volumen de poros.	35
2.3 Resultados y su discusión.	38
2.3.1 Problemas en la síntesis.	38
2.3.1.1 Difracción de rayos X.	38
2.3.1.2 Factores que influyen en la síntesis.	42
2.3.1.3 Estudio de solubilidad.	43
2.3.2 Hidrotalcitas sintetizadas adecuadamente.	50
2.3.2.1 Difracción de rayos X.	50
2.3.2.2 Análisis termogravimétrico.	53
2.3.2.3 Espectroscopia de infrarrojo.	55
2.3.2.3.1 Adsorción de CO ₂ en las hidrotalcitas.	59
2.3.2.4 Área específica y distribución del volumen de poros.	62
3. EVALUACIÓN DE LOS ADITIVOS.	
3.1 Experimental.	65
3.1.1 Preparación de los aditivos.	65
3.1.2 Difracción de rayos X.	66
3.1.3 Propiedades texturales.	66
3.1.4 TGA-SOx.	67
3.2 Resultados y su discusión.	68
3.2.1 Difracción de rayos X.	68
3.2.2 Propiedades texturales.	73
3.2.2.1 Área específica y distribución del volumen de poros.	73
3.2.3 TGA-SOx.	75
3.2.3.1 Absorción.	76
3.2.3.2 Reducción.	80

CONCLUSIONES.	84
REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS.	86

INTRODUCCIÓN

*Si sigues esperando el momento ideal,
es probable que nunca empieces.*

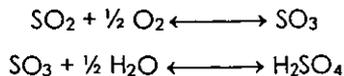
*¡Empieza ahora!
Empieza con lo que tienes
y con lo que eres.*

INTRODUCCIÓN

EL SO_x Y SU IMPACTO EN EL AMBIENTE.

Los compuestos de azufre, en especial el bióxido de azufre (SO₂) se consideran un peligro serio para la salud, especialmente para las personas con dificultades respiratorias. Estudios de historias médicas en grandes segmentos de la población para ambientes urbanos, han mostrado claramente que, quienes viven en las partes más contaminadas de las ciudades, presentan mayor incidencia de enfermedades respiratorias y menor expectativa de vida. Sin embargo, no todo el daño es causado por el SO₂; de hecho, éste compuesto puede oxidarse a SO₃ por varias vías, dependiendo de las condiciones particulares de la atmósfera. Una vez formado el SO₃ se disuelve en las gotitas de agua presentes en la atmósfera formando así el ácido sulfúrico (H₂SO₄).

Las reacciones que se presentan en la atmósfera para la formación del ácido sulfúrico son las siguientes:



La presencia del ácido sulfúrico en la atmósfera, es el responsable en gran parte del fenómeno de la lluvia ácida. Hace unos 200 años, la precipitación poseía un pH de entre 6 y 7.6, pero actualmente es común que en muchas regiones tenga un pH de entre 4 y 4.5. A causa de su

acidificación la población de peces en los lagos cercanos a las grandes ciudades o zonas industriales ha disminuido dramáticamente [1].

Se estima que el pH de las aguas naturales más productivas esté entre 6.5 y 8.5; a niveles inferiores de 4.0 son destruidos todos los vertebrados, la mayor parte de invertebrados, y muchos microorganismos. Los lagos más susceptibles al daño son los que presentan bajas concentraciones de iones básicos, provenientes de fuentes naturales como el HCO_3^- , que amortiguan los cambios en el pH.

La lluvia ácida también corroe muchos metales y materiales para construcción. Por ejemplo, el mármol y la piedra caliza cuyo constituyente principal es el CaCO_3 , son atacados fácilmente por la lluvia ácida; y en consecuencia se pierden legados históricos y mucho dinero anualmente por la erosión de estos materiales.

Por ello y dado que la lluvia ácida es un factor que puede causar graves trastornos ecológicos, y por lo tanto graves pérdidas económicas, es importante eliminar en su mayoría, las emisiones de SO_x ($\text{SO}_2 + \text{SO}_3$) a la atmósfera. Evitado de este modo la muerte de la flora y fauna, así como también los cambios climatológicos que estamos observando actualmente en nuestro país. *En consecuencia, es necesario disminuir las emisiones de estos contaminantes.*

FUENTES GENERADORAS DE SO_x.

Para cumplir con el objetivo de mantener una atmósfera limpia, es imprescindible disminuir la cantidad de azufre expulsado por las diversas fuentes; para lo cual es necesario primero identificar cuales son dichas fuentes.

Estas son: naturales, móviles y fijas. A continuación se describirán brevemente cada una de ellas.

Las fuentes naturales están constituidas por gases provenientes de la descomposición de materia orgánica por bacterias, incendios forestales, volcanes, etc; por ello su control es muy difícil. La concentración de los compuestos de azufre en estas fuentes, es mínima en comparación con las presentes en los ambientes urbanos e industriales.

Las fuentes móviles están formadas principalmente por los automotores. El problema actual es que los combustibles presentan un alto contenido de azufre, dicho problema puede reducirse con el hidrotatamiento de combustibles. Adicionalmente el azufre es un veneno temporal en los convertidores catalíticos.

Las fuentes fijas se encuentran en los conglomerados industriales y entre las principales productoras de SO_x se encuentran las estaciones de generación de potencia, que despiden a la atmósfera el 65% de las emisiones totales de SO_x. La causa de ello es el consumo de gasoil, cuyo contenido de azufre es elevado. Afortunadamente en la Ciudad de México se han modificado los procesos sustituyendo el gasoil por gas natural. Otras fuentes fijas que emiten una cantidad importante de SO_x son

las refinерías, estas descargan a la atmósfera entre el 5 y 10% de las emisiones totales de SOx [2]; una cantidad importante de estas emisiones son debidas a las unidades de craqueo catalítico fluidizado.

En general el petróleo contiene compuestos de azufre como los disulfuros, mercaptanos, tiofenos, benzotiofenos, dibenzotiofenos, alquil-tiofenos y alquil-dibenzotiofenos. En particular, en nuestro país el azufre esta principalmente asociado a estos últimos, los cuales se encuentran, a su vez, asociados a cortes pesados en el petróleo, por este motivo en las refinérías todos los intermediarios ó productos terminados contienen una determinada cantidad de azufre. La cantidad y el tipo de azufre en la alimentación del proceso de craqueo catalítico fluidizado (FCC), así como en cualquier otro proceso, son factores que influyen en la cantidad de azufre que contienen los productos. Se considera que en México las unidades de FCC contienen en su alimentación entre un 3 y 4% en peso de azufre.

Por lo anterior, cualquier estrategia que busque la reducción de emisiones SOx a la atmósfera debe incluir el Proceso FCC. De esta manera, en Estados Unidos la EPA (Environmental Protection Agency) ha limitado las emisiones de SOx en las unidades de FCC, a 9.8 Kg de SOx por cada 1000 Kg de coque quemado. Actualmente en México no existen estas restricciones; pero a corto plazo debe emitirse una legislación al respecto.

El presente trabajo busca una posible solución a este problema, por ello es importante conocer a fondo el proceso. A continuación y para entender mejor como se realiza el control de estas emisiones, se describe el proceso de FCC en las refinérías.

EL PROCESO DE CRAQUEO CATALÍTICO FLUIDIZADO (FCC).

El Craqueo Catalítico Fluidizado (FCC) es el proceso más utilizado en las refinerías, pues convierte a los aceites pesados ó gasóleos en gasolinas, que son productos más valiosos.

Originalmente el craqueo se realizaba térmicamente, pero los procesos catalíticos han reemplazado por completo al craqueo térmico, debido a que en ellos se produce más gasolina con mayor octanaje además de menos aceites pesados y gases no saturados. A continuación se describirá brevemente el proceso de craqueo catalítico fluidizado, ver figura 1.

En el proceso de FCC la alimentación nueva y la proveniente de recirculación (gasóleo), se precalienta en hornos ó intercambiadores de calor entre 310 y 450 °C. Antes de entrar al reactor, la alimentación se une con el catalizador caliente que proviene del regenerador (593-676°C); el calor presente en el catalizador vaporiza la alimentación llevándola hasta la temperatura de reacción. Las reacciones de craqueo inician desde el momento en el que se unen la alimentación y el catalizador, y terminan en el momento que éstas se separan. Las reacciones que se presentan en el craqueo son endotérmicas.

La mezcla de vapores de hidrocarburo y el catalizador suben a lo largo de la línea ascendente (Riser) hacia el reactor, el cual se encuentra entre 460 y 500 °C. Después de la reacción, los hidrocarburos son eliminados del catalizador con vapor en el despojador, y finalmente la fase fluida y el catalizador se separan mecánicamente mediante ciclones. Los vapores de

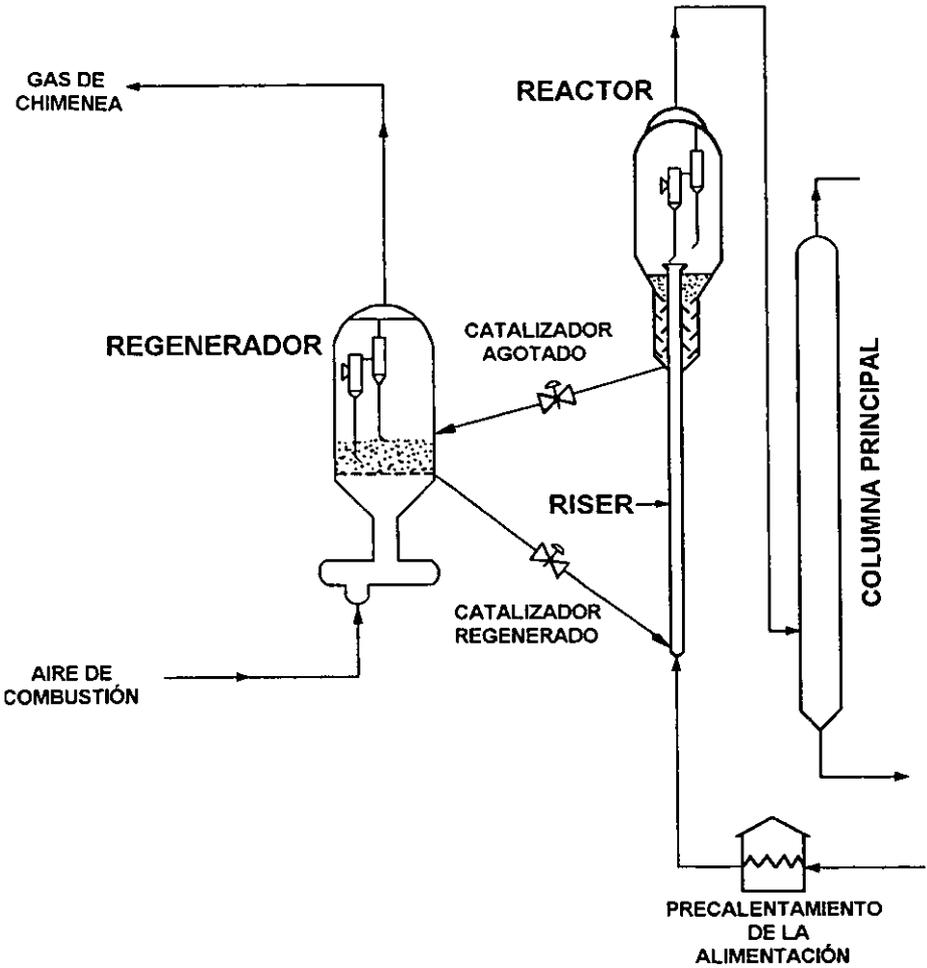


Figura 1. Proceso FCC.

hidrocarburo salen por la parte superior del reactor y se mandan a una columna fraccionadora en donde son separados en corrientes que tengan los intervalos de ebullición deseados.

La mezcla de vapores de hidrocarburo y el catalizador suben a lo largo de la línea ascendente (Riser) hacia el reactor, el cual se encuentra entre 460 y 500 °C. Después de la reacción, los hidrocarburos son eliminados del catalizador con vapor en el despojador, y finalmente la fase fluida y el catalizador se separan mecánicamente mediante ciclones. Los vapores de hidrocarburo salen por la parte superior del reactor y se mandan a una columna fraccionadora en donde son separados en corrientes que tengan los intervalos de ebullición deseados.

Durante el proceso, las reacciones de craqueo producen coque, el cual, al avanzar la reacción se deposita sobre la superficie del catalizador originando así la desactivación de éste. Por ello para que el catalizador mantenga un nivel útil en su actividad, es necesario regenerarlo por combustión con aire, de esta forma se elimina el coque y se restaura su actividad catalítica. El proceso de regeneración o activación del catalizador se lleva a cabo en el regenerador de la unidad de FCC. Las reacciones de regeneración son exotérmicas.

El catalizador que abandona el reactor se denomina catalizador agotado pues contiene coque e hidrocarburos adsorbidos en su superficie, que disminuyen su actividad; estos últimos se eliminan por agotamiento con vapor antes de entrar en el regenerador. Junto al coque depositado se encuentra una cierta cantidad de azufre, que proviene de la misma alimentación.

Cuando en el regenerador se quema el coque, para restaurar la actividad del catalizador, el azufre es oxidado a SO_2 y SO_3 (SO_x). Éstos óxidos de azufre son generalmente liberados a la atmósfera con los gases de chimenea del regenerador. Entonces el regenerador es la principal fuente de emisiones de SO_x en las unidades de FCC. La cantidad de SO_x emitidos por el regenerador de una unidad de FCC, como ya se mencionó, es función de la cantidad de azufre en la alimentación. Generalmente 45-55% del azufre alimentado es convertido a ácido sulfhídrico en el reactor de la unidad, del 35-45 % permanece en los productos líquidos y del 5-10 % es depositado sobre el catalizador en el coque [3]. Los óxidos de azufre obtenidos a partir de la combustión del coque son una mezcla aproximada de 90% de SO_2 y 10% de SO_3 [2,3].

Como resultado de la regeneración obtenemos al catalizador nuevamente activo y los gases de combustión (CO , CO_2 , SO_2 y SO_3) que abandonan el regenerador. El catalizador y los gases de combustión se separan por medio de ciclones. A continuación el catalizador es tratado con vapor para eliminarle el oxígeno adsorbido, antes de que entre en contacto con el gasóleo que se va alimentar al reactor. Entonces, el catalizador regenerado se envía a la sección de reacción, donde participa en un nuevo ciclo. En cuanto a los gases de combustión, primero el CO se oxida a CO_2 y después los compuestos de azufre son tratados antes de liberarse a la atmósfera.

OPCIONES PARA LA REDUCCIÓN DE SO_x.

Las opciones con que se cuenta actualmente para reducir las emisiones de SO_x de la unidad de FCC son las siguientes:

- 1) Hidrodesulfuración (HDS) de la alimentación al proceso FCC.
- 2) Extracción de las impurezas del gas de chimenea (FGS)
- 3) Procesamiento de crudos con bajo contenido de azufre.
- 4) Uso de aditivos para la reducción de SO_x.

El proceso de HDS proporciona beneficios como la disminución de las emisiones de SO_x. Frecuentemente se logran rendimientos mejorados y un aumento en la recuperación de productos líquidos, sin embargo, requiere de la mayor inversión de capital y por ello los costos de operación son muy altos [4].

La extracción de las impurezas del gas de chimenea por adsorción en un compuesto químico (FGS), ayuda a reducir las emisiones de SO_x a la atmósfera. Sin embargo, también requiere de una alta inversión de capital con altos costos de operación. Además, el desecho de productos gastados de tratamiento, puede ser también un problema.

El procesamiento de crudos con bajo contenido de azufre no es una buena opción para México, por que es un país productor de petróleo. De su producción, los crudos ligeros se agotan con el tiempo, y por ello México tiene que refinar los crudos pesados y en especial el maya, que presenta un alto contenido de azufre (2.7-5% peso)[5].

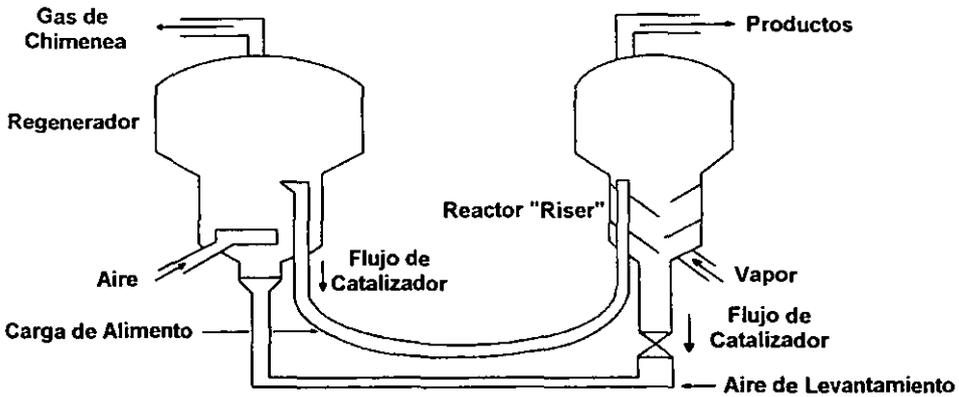
Finalmente, los aditivos para óxido de azufre ó aditivos DESOX, son adicionados al catalizador en pequeñas cantidades con el fin de reducir las emisiones de SO_x a la atmósfera. Este tipo de compuestos requieren muy poca inversión de capital y son efectivos en la reducción de las emisiones de SO_x. Se ha estimado [4] que el costo de SO₂ removido del gas de chimenea es generalmente menor para los aditivos de SO_x que para el FGS. Una evaluación económica de ambos métodos indica que el punto favorable económicamente para el FGS, es cuando el contenido de SO₂ en el gas de chimenea excede las 3000 ppm. Por este motivo en los últimos años se han realizado algunos estudios e investigaciones para desarrollar nuevos aditivos de catalizadores.

Debido a las ventajas ya descritas para los aditivos, en la presente investigación se centra en este tema. A continuación se describe con mayor detalle la forma en que operan estos aditivos.

MECANISMO PARA LA REDUCCIÓN CATALÍTICA DE LAS EMISIONES DE SO_x.

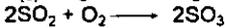
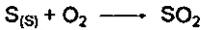
Se mencionó anteriormente que en el regenerador de la unidad de FCC, el azufre contenido en el coque es oxidado a SO₂ y SO₃; éstos óxidos de azufre deben ser capturados por el aditivo DESOX, el cual se encarga de eliminarlos transformándolos en H₂S en el reactor. Para que éste mecanismo se lleve a cabo, es necesario que el aditivo posea un alto contenido de óxido metálico. A continuación se describe el mecanismo en que el aditivo DESOX transforma a los SO_x en H₂S.

En el regenerador donde predomina una atmósfera oxidante, se convierte el azufre contenido en el coque a SO_2 y SO_3 . El SO_3 se absorbe en los aditivos con mayor facilidad, por lo tanto, el SO_2 debe ser primero oxidado a SO_3 en presencia de oxígeno. Esta oxidación es auxiliada por un promotor de oxidación que se incluye en el aditivo. Posteriormente el SO_3 reacciona con un óxido metálico en el aditivo para formar el sulfato metálico correspondiente. Esta fase se realiza en el regenerador de la unidad de FCC y se le podría llamar "captura o absorción del azufre" (ver figura 2).

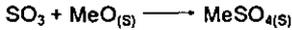


Captura de Azufre (Regen).

Paso 1.



Paso 2.



Liberación de Azufre(Reac/Desp)

Paso 3.

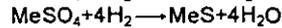
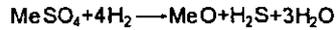


Fig 2. Mecanismo de reducción catalítica de SO_x .

Ya formado el sulfato metálico es llevado al reactor en donde reacciona con el hidrógeno presente para formar: óxido metálico, ácido sulfhídrico (H_2S) y agua, ó sulfuro metálico y agua. El sulfuro metálico es hidrolizado en el despojador del reactor (en donde es inyectado vapor) y cuyos productos de esta hidrólisis son el óxido metálico (perteneciente al aditivo) y el ácido sulfhídrico. Esta etapa se conoce como "liberación de azufre ó reducción del aditivo". A continuación, el óxido metálico regenerado, contenido en el aditivo, es devuelto al regenerador para completar su ciclo.

Se considera que el 85% del H_2S es liberado en el reactor mediante la reacción de formación directa del óxido metálico. El otro 15% se obtiene por las reacciones de formación del sulfuro metálico para obtener el óxido metálico en el despojador en la unidad de FCC. En general, todas las refinerías cuentan con el equipo necesario para tratar el H_2S . El proceso para remover este compuesto del gas seco se lleva a cabo en las unidades purificadoras Clauss en donde se obtiene como producto principal el azufre elemental, al que finalmente se le puede dar un uso más útil como la producción de ácido sulfúrico.

Como se ha descrito en las reacciones anteriores los aditivos deben cumplir ciertos requisitos indispensables como lo son:

- 1) Catalizar la oxidación de SO_2 a SO_3 .
- 2) Tener una alta capacidad de absorción del SO_3 .
- 3) Formar sulfatos estables en las condiciones de operación del regenerador de la unidad de FCC.

- 4) Regenerarse a óxidos metálicos y liberar el azufre en forma de ácido sulfhídrico, en las condiciones de operación del reactor de la unidad de craqueo.
- 5) Poseer cierta resistencia mecánica (alto índice de atrición) para no disminuir su tamaño de partícula en los ciclos de Reacción-Regeneración.

ANTECEDENTES

*No es valiente el que no tiene miedo,
sino el que enfrenta sus temores.*

ANTECEDENTES

Entre 1973 y 1986 las industrias petroleras más importantes y los fabricantes de catalizadores de craqueo, realizaron una extensa investigación para determinar cuáles eran los mejores materiales que podían ser utilizados como aditivos para SOx. Entre los que se evaluaron encontramos la alúmina, la alúmina en combinación con metales y la sílice con metales fueron los de mejores resultados, y sin embargo, su eficiencia dejaba mucho que desear [4]. Los materiales más efectivos que encontraron fueron las trampas de MgO y las de otros óxidos de tierras raras, todos soportados sobre alúminas [6].

En 1985, el control de las emisiones de SOx se enfocó principalmente a la "absorción oxidativa" del SOx. Se pensó que esta consistía principalmente en la absorción, del SO₃ en materiales altamente básicos. También se consideraba que los sulfatos formados se reducían térmicamente, y por lo tanto no era necesaria la presencia de algún compuesto que les permitiera reducirlos en forma más eficiente.

En 1988 Bhattacharyya y colaboradores [4] realizaron una amplia investigación sobre el comportamiento de la alúmina, el óxido de Magnesio y las espínelas como aditivos DESOX. Bhattacharyya encontró que en el caso de la γ -alúmina, el sulfato de aluminio formado es inestable a partir de los 580 °C. Lo cual presenta una desventaja porque, en general, el regenerador de las unidades de FCC opera a temperaturas mayores a

600 °C. En contraposición, éste sulfato se reduce fácilmente con H₂ entre 400 y 700 °C. Un estudio termogravimétrico indicó que éste aditivo, la γ -alúmina, ganó 5.5 % en peso debido a la cantidad de SO₃ formado y absorbido. Esta la baja capacidad de absorción junto con la inestabilidad del sulfato hacen que la alúmina no sea un buen aditivo DESOX.

En el mismo trabajo, los autores probaron al MgO por su alta basicidad, ya que consideraron que ésta característica lo haría mucho más reactivo que la γ -alúmina. El análisis termogravimétrico realizado a este catalizador indicó que éste ganaba hasta el 28.5 % en peso, debido a la absorción del SO₃. También, se observó que el sulfato formado es estable hasta 650 °C. Sin embargo, éste sulfato no se regenera completamente en atmósferas de H₂. Se concluye entonces, que el MgO no es un buen aditivo para SO_x.

Con los criterios de que los aditivos buscados sean estables térmicamente y se regeneren con cierta facilidad, los mismos autores identificaron a la espínela MgAl₂O₄ como un buen aditivo. Para este compuesto se encontró que una ganancia en peso del 23.3%, presentaba un valor muy parecido al de un aditivo formado únicamente por MgO. Consideraron entonces que el fragmento estructural de la espínela que corresponde al MgO es el que reacciona con el SO₃. Además, encontraron que la espínela se regenera más fácilmente en comparación con el MgO.

En un trabajo posterior Yoo y colaboradores [7], también probaron espínelas ricas en alúmina y ricas en MgO. Se descubrió que el incremento en el contenido de MgO en las espínelas, aumentó la remoción de SO₃ y la estabilidad del aditivo. El máximo en la actividad alcanzada se encontró en el valor de Y=1 (CeO₂/Al₂O₄*YMgO), esta formulación es la más utilizada

actualmente. Estos resultados apoyan la hipótesis de Bhattacharyya, en los que consideró que el fragmento de MgO correspondiente a la espínela es el que reacciona con el SO₃.

Con los resultados obtenidos anteriormente, los investigadores se encontraron con la necesidad de hallar nuevos compuestos de Mg-Al, que en su caso fueran ricos en Mg y que cumplieran con las características que deben de poseer los aditivos (ver pagina12). De acuerdo con la literatura [2,8,9], otra forma de obtener compuestos de este tipo y ricos en Mg, es por medio de las arcillas aniónicas llamadas hidrotalcitas.

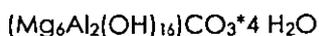
Con relación a éste tipo de materiales, en el laboratorio en donde se realizó el presente proyecto, [10] se sintetizaron hidrotalcitas con diferentes relaciones Mg/(Mg+Al). Las relaciones que sintetizaron fueron 1.0, 1.5, 3.0, 4.0 y 5.0. Los resultados obtenidos mostraron que la relación 5.0 absorbía 134.6 % en peso de SO₃, con una velocidad de absorción mayor que la de reducción. Sin embargo, se determinó que el mejor material a utilizar sería la hidrotalcita con relación 3.0, ya que ésta ganaba 112.3 % en peso debido a la absorción del SO₃, y al igual que en le caso anterior la velocidad de absorción era mayor que la de reducción. En el estudio realizado consideraron que esta relación era la mejor, debido a que es la que proporcionó una absorción elevada pero a su vez observó una buena velocidad de reducción; además, se sintetiza con menor dificultad en comparación con la relación 5.0. La velocidad de reducción del aditivo es uno de los pasos controlantes en el proceso de FCC, debido a que el aditivo tiene únicamente 10 segundos para ser regenerado en su paso por el reactor o "riser".

En el presente trabajo de investigación se utilizará la relación 3.0 debido a las razones antes expuestas.

A continuación se describirán la estructura y características de una hidrotalcita.

1.1 LA HIDROTALCITA.

La hidrotalcita es una arcilla aniónica mineral descubierta en Suecia hacia 1942. Su fórmula molecular es:



Puede entenderse mejor la estructura cristalina de éste compuesto si partimos de la estructura de la brucita, $\text{Mg}(\text{OH})_2$.

La brucita es un compuesto constituido por cationes Mg^{2+} hexacoordinados a los grupos OH^- formando octaedros [9]. Cada octaedro se une a otro por dos de sus vértices formando así láminas infinitas. Estas láminas se acomodan unas encima de otras y se unen por enlaces tipo puentes de hidrógeno. Si en la brucita se sustituye un catión Mg^{2+} por uno Al^{3+} en forma aleatoria, se tiene como resultado laminas de hidróxidos metálicos dobles (antes brucita) cargadas positivamente. Para neutralizar ésta carga se introducen aniones que se acomodan entre las láminas; éstos aniones (generalmente carbonatos) pueden ser sustituidos por cualquier otro anión. Los espacios intersticiales que se localizan entre las capas de los hidróxidos metálicos y los aniones son ocupados por moléculas de agua tipo zeolítico. Se le nombra de ésta forma debido a

que al eliminarse no se altera la estructura del material. De esta forma se genera una hidrotalcita; la estructura de ella se muestra en la figura 1.1.

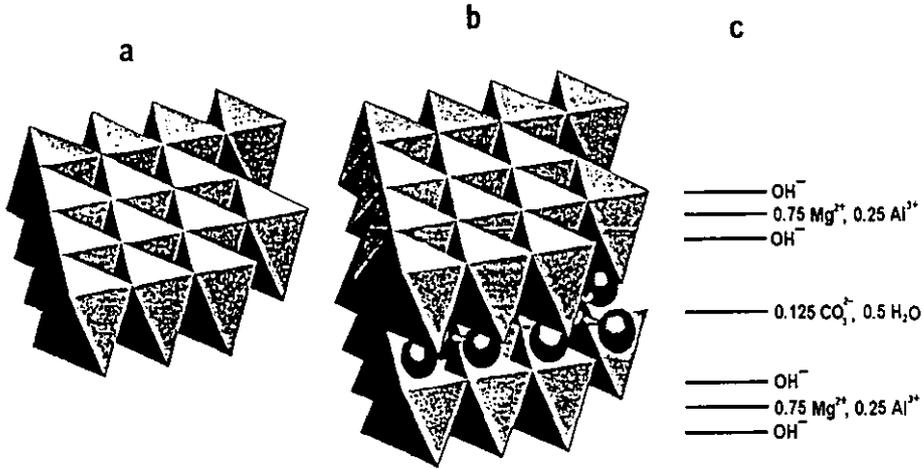


Fig. 1.1. Estructuras: (a) Brucita, (b) Hidrotalcita.

De acuerdo con lo anteriormente descrito, los compuestos tipo hidrotalcita están formados por laminas de hidróxidos y cuya fórmula molecular es $[M(II)_{1-x} M(III)_x (OH)_2]^{x+} (A_{x/n})^{n-} \cdot m H_2O$ donde $M(II)$ es el catión divalente (Mg^{2+} , Zn^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , etc.), $M(III)$ es un catión trivalente (Al^{3+} , Fe^{3+} , Cr^{3+} , etc.) y A^{n-} es el anión intercambiable de valencia $n-$ (CO_3^{2-} , SO_4^{2-} , Cl^- , NO_3^{2-} , etc.). Como se observa, pueden existir una gran variedad de combinaciones para formar éste tipo de compuestos, por lo que la familia de las hidrotalcitas es muy extensa.

Si estos compuestos son calcinados entre 400 y 700 °C, la estructura laminar de éstas se colapsa, formando así soluciones sólidas de Mg-Al. A

temperaturas superiores de 800°C las hidrotalcitas se convierten en mezclas de MgO y $MgAl_2O_4$, cuyas cantidades relativas dependerán de la relación Mg/Al incluida en la hidrotalcita original.

1.2 CARACTERÍSTICAS DE LOS PRODUCTOS DE CALCINACIÓN.

Los productos de la calcinación de las hidrotalcitas poseen ciertas características que los hacen atractivos para ser usados como precursores o soportes de catalizadores. Estas características se mencionan a continuación [9].

1) Propiedades básicas.

Se ha estimado que, La basicidad de los productos de la calcinación de la hidrotalcita Mg-Al es 160 veces mayor que la magnesia pura (MgO) [11].

2) Área superficial elevada.

El área superficial de los productos de calcinación en el caso de la hidrotalcita Mg-Al (200m²) es hasta 3.8 veces mayor que el área del MgO.

3) Formación de mezclas homogéneas de óxidos con tamaño de cristal muy pequeño, y estables al tratamiento térmico.

Como se dijo anteriormente los productos obtenidos de la calcinación de la hidrotalcita Mg-Al, son mezclas de espínela y MgO dependiendo de la relación Mg/Al presente en la hidrotalcita original.

4) Estabilidad en el medio ambiente, a diferencia del óxido de magnesio, lo cual facilita su manejo.

5) Efecto de memoria.

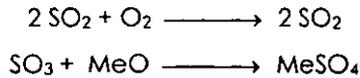
Cuando una mezcla de óxidos, obtenida por la calcinación de hidrotalcitas que contengan aniones gasificables entre 300 y 600 °C, como lo son CO_3^{2-} , SO_4^{2-} , Cl^- , NO_3^{2-} , etc. es puesta en contacto con una solución acuosa que contenga a los aniones originales u otros diferentes, los adsorbe y reconstruye su estructura original. A éste fenómeno se le conoce como efecto de memoria.

Debido a que los productos de la calcinación de las hidrotalcitas presentan un alto contenido de MgO, además de las características antes mencionadas, se les ha considerado como una opción innovadora para actuar como aditivos o precursores de aditivos DESOX en las unidades de FCC.

1.3 PROMOTORES PARA LA OXIDACIÓN DE SO_2 A SO_3 .

Retomando el tema relacionado con las características que deben de cumplirse, para que los aditivos sean considerados como eficientes; es necesario hacer énfasis en que no sólo es importante que adsorban gran cantidad de SO_3 , además deben ser capaces de oxidar el SO_2 y reducir el sulfato formado. En este sentido es importante conocer por que estas últimas características son necesarias y cuáles han sido los precursores de oxidación propuestos.

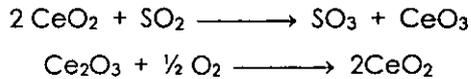
Como se mencionó anteriormente el azufre contenido en el coque es oxidado a SO_2 en el regenerador de la unidad de FCC. Pero, además el SO_2 debe ser oxidado a SO_3 , para que de esta forma pueda ser capturado por el óxido metálico para formar el sulfato.



Como se sabe, la temperatura de operación en el regenerador es elevada (650–750 °C). Si la energía libre de formación del SO_3 a 650°C es de -9.5 KJ/mol y de -4.4 KJ/mol a 730 °C, entonces al aumentar la temperatura la constante de equilibrio para la reacción de oxidación disminuye, por lo tanto la oxidación del SO_2 se ve menos favorecida termodinámicamente a temperaturas mayores. Además, esta reacción es cinéticamente lenta y en condiciones industriales requiere de un catalizador. Esta es la razón por la cual se debe agregar un promotor de oxidación a los aditivos

Para cumplir con la necesidad de encontrar un promotor efectivo para la reacción de oxidación del SO_2 , se probaron diferentes metales y óxidos metálicos. Por ejemplo se realizaron experimentos a nivel laboratorio utilizando platino (Pt) como aditivo, pero se demostró que no es efectivo bajo las condiciones imperantes en el regenerador de la unidad de FCC, además es extremadamente caro. Posteriormente se probaron los óxidos de hierro, en ellos se observó que catalizaron efectivamente la reacción de oxidación pero aumentaron la formación de coque y cambiaron desfavorablemente la distribución de los productos. Por estos inconvenientes, a estos óxidos no se les consideró como buenos promotores de oxidación [3].

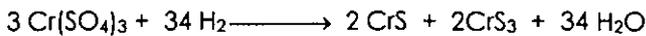
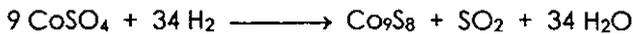
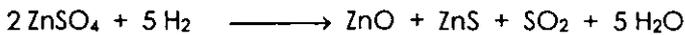
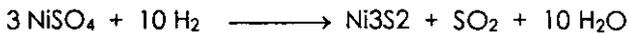
Estudios realizados con vanadio (V), cromo (Cr), hierro (Fe) y cerio (Ce), mostraron que el grado de actividad para la oxidación a bajas temperaturas es mayor para los óxidos de V en comparación con los del Cr, Fe y Ce [12]. Adicionalmente, los autores observaron que la ganancia en peso por gramo de átomo del metal (para muestras con área superficial y diámetros de poro similares) fue mayor para el Ce en comparación con el Cr, V y Fe. Por ello se concluyó que el CeO₂ es un buen promotor para la oxidación del SO₂, además de que se regenera fácilmente en presencia de oxígeno, como se muestra en las siguientes reacciones.



Hasta ese momento en la literatura del tema se había considerado la oxidación del SO₂ y su remoción del regenerador en forma de sulfatos como la parte más importante de este proceso. Pero otra característica importante a tener en cuenta y que deben poseer los aditivos DESOX es la facilidad de reducción del sulfato formado, pues de ésta forma se logra la regeneración del agente de remoción de SO₃. Con relación a ésta última característica, se ha encontrado que el pentóxido de vanadio (V₂O₅) en combinación con óxidos metálicos tales como MgO y La₂O₃ [6] facilita la reducción de sulfatos metálicos y sulfuros a H₂S en el reactor. Sin embargo, se encontró que el V₂O₅ reacciona con las Zeolitas presentes en los catalizadores de las unidades de FCC (la reacción entre las zeolitas y el vanadio se presenta, sí éste último, migra al catalizador de FCC). A pesar de ello actualmente los aditivos para la reducción de SO_x contienen, sin excepción; entre 1 y 2.5 % en peso de éste compuesto.

En 1994 Corma y colaboradores [2] realizaron un estudio con diferentes metales que poseían buenas características REDOX pretendiendo encontrar un nuevo metal para mejorar la reducción del sulfato formado. Los aditivos probados se prepararon a partir de la calcinación a 750°C de Hidrotalcitas de Mg-Al con relación Al/Al+Mg =0.5 y que contenían 5% en peso de CeO₂. El producto de calcinación (CeO₂/MgO•MgAl₂O₄) fue impregnado con soluciones de nitratos de diferentes metales de transición (cobalto, níquel, cobre, hierro, cinc y cromo), con el fin de obtener 1% en peso del óxido metálico después de calcinar a 750°C.

Los resultados obtenidos en éste estudio indicaron que la absorción del SO₃ por el aditivo disminuyó ligeramente con el contenido de V, Co, Ni, Zn, Cr, Cu y Ti y que permanece prácticamente constante para el Fe. Además, indicaron que el Cu, V y Fe incrementaron el grado de regeneración del aditivo. Sin embargo, los aditivos que contenían Ni, Zn, Co y Cr, no fueron efectivos, debido a que el sulfato formado se reducía a sulfuro en las condiciones de regeneración.



En el caso del cobre, vanadio y hierro, los sulfatos correspondientes no se observaron, debido a que su descomposición se realizó a temperaturas inferiores a los 700°C. En principio cualquiera de éstos tres metales pudo ser usado como precursor para la reducción de los sulfatos; sin embargo, como se dijo anteriormente el vanadio y al hierro pueden causar

problemas cuando son usados como aditivos junto con el catalizador de FCC.

1.4 CARACTERÍSTICAS REDOX DEL CINC.

En general una oxidación se presenta cuando una sustancia pierde electrones, y la reducción cuando se ganan electrones. El cinc es un metal que posee 2 electrones en su último orbital molecular, por ello es fácilmente oxidable. Esto puede observarse en la reacción electroquímica ampliamente estudiada:



En la reacción se presenta una transferencia de electrones, en donde el cinc se está oxidando y el cobre se reduce. Sin embargo, como esta reacción es reversible, el cinc puede actuar como agente oxidante o reductor.

En el presente trabajo de investigación, se introducirá cinc dentro de la estructura de la hidrotalcita, para formar una hidrotalcita mixta y así explorar la posibilidad de que el Zn quede incorporado dentro de la red cristalina de los productos de reacción.

De esta manera se aprovecharían las propiedades REDOX inherentes al Zn, que no se manifiestan por la formación del sulfuro respectivo. De lograrse esto se aumentaría la velocidad de regeneración de los aditivos DESOX, logrando una mejora considerable en este tipo de compuestos.

1.5 OBJETIVOS.

Objetivo principal.

Investigar si los productos de calcinación de la hidrotalcita mixta Mg-Zn-Al presentan las características apropiadas para ser utilizados como aditivos DESOX.

Objetivos particulares.

1. Realizar la síntesis de una hidrotalcita ternaria Mg-Zn-Al. La síntesis se comprobará mediante la difracción de rayos X (DRX) y el análisis termogravimétrico (TGA).
2. Evaluar las hidrotalcitas mixtas en una estudio TGA-SO_x, para varios contenidos de cinc. De esta información permitirá determinar un contenido óptimo de cinc.

De acuerdo con lo anterior, el presente trabajo constará, además de la introducción y los antecedentes, de un capítulo referente a la síntesis de las hidrotalcitas ternarias Mg-Zn-Al donde se presentará un estudio de los equilibrios en solución, se hablará de la manera de realizar la síntesis, y las caracterizaciones realizadas para comprobar la formación de la hidrotalcita. Y de un último capítulo, que tratará sobre el desempeño de las hidrotalcitas sintetizadas como aditivos DESOX.

SÍNTESIS

*Que tus actos hablen tan fuerte,
que no permitan que se escuchen
tus palabras.*

SÍNTESIS

En el presente capítulo se hablará del método de síntesis empleado para la preparación de las hidrotalcitas ternarias, y de los problemas que se tuvieron para realizarla. La síntesis de estos compuestos se ve afectada por diversos parámetros, de los cuales el más importante es el pH; la influencia de estos parámetros se observó en las primeras síntesis, que no fueron adecuadas. Para resolver este problema se decidió realizar un estudio de solubilidad. Basándose en los resultados de ese estudio, se realizó la síntesis de las hidrotalcitas ternarias en forma correcta. Cabe hacer mención que la difracción de rayos X fue la técnica principal en la identificación de los materiales sintetizados. Sin embargo, el análisis termogravimétrico, la espectroscopia del infrarrojo, así como las propiedades texturales corroboraron los resultados obtenidos. Finalmente, se demuestra que los materiales preparados presentan la estructura típica de las hidrotalcitas.

2.1 ANTECEDENTES.

Existen diversos métodos para sintetizar las hidrotalcitas [9]; entre los más convenientes se encuentran los siguientes:

1) Precipitación.

- Titulación. Precipitación secuencial de iones con incremento en el pH.
- Coprecipitación.

- 2) Síntesis hidrotérmica.
- 3) Método de intercambio.

El presente trabajo de investigación se enfocará, en específico, en el método de coprecipitación, debido a que con los métodos de litulación, síntesis hidrotérmica e intercambio iónico se obtienen compuestos de baja pureza. El método de coprecipitación permite sintetizar compuestos tipo hidrotalcita con una pureza más elevada en comparación con los otros ya mencionados.

2.1.1 El método de coprecipitación.

Para coprecipitar dos o más cationes es necesario llevar a cabo la precipitación en condiciones de sobresaturación. Bajo estas condiciones existen dos modalidades, las cuales consisten en alta y baja sobresaturación, ambas a pH constante. En el presente trabajo, se realizará la síntesis por el método de coprecipitación a baja sobresaturación y pH constante.

Esta forma de síntesis fue seleccionada debido a que en las condiciones de baja sobresaturación, generalmente se producen precipitados más cristalinos [9,13], en comparación a los obtenidos mediante la coprecipitación a alta sobresaturación. Esto se debe a que en las condiciones de alta sobresaturación, la velocidad de nucleación es mayor que la velocidad de crecimiento del cristal; por ello se obtienen grandes cantidades de cristales muy pequeños.

El método de coprecipitación a baja sobresaturación y pH constante, es el método más frecuentemente utilizado en la preparación de compuestos tipo hidrotalcita. Las condiciones más comunes, empleadas para realizar la síntesis de estos compuestos son las siguientes:

- ❖ Intervalo de pH: 7 – 10
- ❖ Temperatura de coprecipitación: 60 – 80 °C.
- ❖ Bajas concentraciones de reactivos: 0.5 – 2.0 M
- ❖ El precipitado formado se lava con abundante agua, ya sea fría o caliente.

En el caso de las hidrotalcitas mixtas (ternarias), tanto Cavani [9], Marchi [13], Corma [14] y Klopogge [15], reportan un método de preparación similar al empleado en las hidrotalcitas binarias.

2.2. EXPERIMENTAL.

A continuación se describirá el método de preparación empleado y las condiciones bajo las cuales se llevó a cabo la síntesis, ambos son similares a los reportados en la literatura. Además se describirán las técnicas que permitieron identificar que, los materiales sintetizados fueran realmente hidrotalcitas.

2.2.1 Método de preparación.

Como se mencionó anteriormente se desea obtener una hidrotalcita mixta (ternaria), en donde la relación molar $(Mg+Zn)/Al$ se mantiene constante e igual a 3.0. En el caso de éste tipo de materiales, tanto el Zn como el Mg

son cationes divalentes, por lo que ocuparían la misma posición en la estructura de la hidrotalcita. Debido a lo anterior sólo se varió la relación que existe entre estos dos cationes (Zn^{2+} y Mg^{2+}) a fin de mantener la relación $(Mg+Zn)/Al = 3.0$. En todas las preparaciones se mantuvo constante la cantidad de Al. En la tabla 2.1 se presentan las hidrotalcitas sintetizadas, así como la nomenclatura empleada para cada una de ellas.

NOMBRE	Moles Mg^{2+}	Moles Zn^{2+}	Moles Al^{3+}
HT(Mg:0,Zn:6)	0	6	2
HT(Mg:2,Zn:4)	2	4	2
HT(Mg:3,Zn:3)	3	3	2
HT(Mg:4,Zn:2)	4	2	2
HT(Mg:6,Zn:0)	6	0	2

Tabla 2.1. Hidrotalcitas sintetizadas, manteniendo la relación $(Mg+Zn)/Al = 3.0$

En general, para sintetizar la hidrotalcita, se prepararon dos soluciones acuosas, A (conteniendo a los cationes) y B(aniones). La solución A, se preparó con las cantidades necesarias de $Mg(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ (Aldrich, 99%), $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ (Merck, 99%) y $Al_2(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ (J.T. Backer, 99.7%) en 250 mL de agua desmineralizada, para obtener una solución 0.64 M. Las cantidades necesarias para obtener ésta concentración se presentan en la tabla 2.2. La solución B, que contenía a los aniones que permiten realizar la síntesis, fue preparada con KOH (J.T. Backer, 87.9%) y $(NH_4)_2CO_3$ (Mallinckrodt, 99.9%) en 350 mL de agua desmineralizada para obtener una solución 1.34 M. Las cantidades necesarias para obtener ésta concentración se presentan en la tabla 2.2.

REACTIVO	HT (Mg:0,Zn:6)	HT (Mg:2,Zn:4)	HT (Mg:3,Zn:3)	HT (Mg:4,Zn:2)	HT (Mg:6,Zn:0)
Mg(NO ₃) ₂ •6H ₂ O, (g)	0	10.2	15.4	20.5	30.8
Zn(NO ₃) ₂ •6H ₂ O, (g)	35.7	23.8	17.8	11.9	0
Al(NO ₃) ₃ •9H ₂ O, (g)	15	15	15	15	15
KOH, (g)	24.2	24.2	24.2	24.2	24.2
(NH ₄) ₂ CO ₃ , (g)	3.8	3.8	3.8	3.8	3.8

Tabla 2.2. Cantidades necesarias para preparar las soluciones A y B.

Las soluciones preparadas, A y B, se adicionaron simultáneamente a un vaso de precipitados que contenía 100 mL de agua desmineralizada; el cual mantenía una agitación vigorosa. La velocidad de goteo empleada, fue de 1 a 1.3 mL/min. El pH utilizado en cada preparación se mantuvo constante en 10.

La lechada obtenida, que contenía el precipitado formado, se mantuvo durante 90 minutos con agitación vigorosa. Posteriormente se filtró y lavó con abundante agua, a fin de eliminar todos los iones que pudiesen estar presentes en solución. Finalmente el precipitado obtenido se secó en una estufa, durante 12 horas a 100°C.

2.2.2 Técnicas de identificación.

En esta sección se describirán las técnicas de difracción de rayos X (DRX), análisis termogravimétrico (TGA) y espectroscopia de infrarrojo (IR), las cuales fueron empleadas para identificar las hidrotalcitas.

2.2.2.1 Difracción de rayos X.

La difracción de rayos X (DRX), es una técnica espectroscópica que permite identificar compuestos químicos. La identificación se realiza por comparación del espectro o difractograma obtenido del compuesto químico, con las tarjetas de la American Society for Testing Materials (ASTM) que se encuentran en la base de datos del equipo de difracción. El análisis DRX se realiza de la siguiente forma.

En el equipo de DRX se monta una muestra en un sistema rotatorio. Sobre esta muestra se hace incidir un haz de rayos X. Cuando los rayos X inciden en un plano, a un determinado ángulo, estos se difractan y entonces aparece un pico en el difractograma. Cada compuesto posee ciertos planos característicos asociados a determinados ángulos, dados por las tarjetas ASTM; por lo tanto si los picos de la muestra sintetizada coinciden con los planos asignados al compuesto, se puede decir que se obtuvo el compuesto deseado.

El análisis se realizó en un equipo de difracción de rayos X Siemens D-500, utilizando radiación $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda = 1.5409 \text{ \AA}$). Las muestras analizadas se corrieron en el ángulo 2θ , de 0 a 70° .

Para calcular el tamaño del cristal, se utilizó la ecuación de Scherrer [16].

$$D = \frac{0.9\lambda}{\beta \cos \theta}$$

Donde:

λ = Longitud de onda de la radiación (1.5406 °A)

β = Ancho del pico, a la mitad de la intensidad máxima de éste.

θ = Ángulo al cual se presenta el pico, medido en radianes.

..

Los datos que se requieren para calcular el tamaño del cristal, fueron obtenidos a partir de los difractogramas de cada una de las hidrotalcitas sintetizadas.

2.2.2.2 Análisis termogravimétrico.

En el análisis termogravimétrico (TGA) se registran de manera continua las variaciones en la masa de una muestra colocada en una atmósfera controlada en función de la temperatura o del tiempo al ir aumentando la temperatura en la muestra (normalmente en forma lineal con el tiempo). La representación gráfica de la variación de la masa en función de la temperatura se llama termograma o curva de descomposición térmica.

La información que proporciona el análisis termogravimétrico, esta determinada por las reacciones de descomposición, reducción y de oxidación, además de los procesos de vaporización, sublimación y desorción. Estos procesos y reacciones, provocan cambios en el peso de las muestras, asociados a los cambios de temperatura. Por ello ésta técnica ayuda a la identificación de los compuestos sintetizados.

Para realizar el análisis termogravimétrico, se utilizó un equipo PERKIN ELMER serie 7. El procedimiento utilizado para la realización de esta técnica fue el siguiente. Entre 20 y 30 mg de la muestra se colocaron en la balanza del equipo, posteriormente el sistema se sometió a un calentamiento continuo de 25 a 1000 °C, con una velocidad de 10 °C/min, en una atmósfera de

aire (100 ml/min). Para obtener el termograma, se registró la pérdida de peso de la muestra en función de la temperatura.

2.2.2.3 Espectroscopia de infrarrojo.

Para absorber radiación infrarroja, una molécula debe experimentar un cambio en su momento dipolar como consecuencia de su movimiento de vibración o rotación. Si la frecuencia de radiación dirigida a la molécula iguala exactamente a la frecuencia de vibración natural de esta, entonces ocurre una transferencia de energía que da lugar a un cambio en la amplitud de la vibración molecular, y como consecuencia se absorbe radiación infrarrojo. La radiación que absorbe la molécula a cierta longitud de onda, se representa en un espectro de absorción infrarrojo.

La técnica de espectroscopia IR requirió de dos procedimientos importantes: el primero consistió en la preparación de las pastillas, y el segundo en el tratamiento térmico que se les dio a éstas para tomar los espectros correspondientes.

2.2.2.3.1 Preparación de las pastillas.

Para tener las muestras limpias y así tomar buenos espectros IR, es necesario que las muestras estén en forma de pastilla dentro de una celda de construcción especial, para ello se realizó el siguiente procedimiento.

Para formar la pastilla se pesaron aproximadamente 0.0344g de hidrotalcita sin calcinar, previamente seca, en un dado metálico con 1.5 cm² de diámetro, que se sometió a una presión de 3.5 Ton/cm². Se consideró en el peso empleado para formarla, que las muestras pierden

aproximadamente el 30% de su masa al ser calcinadas. Por lo anterior se incluyó éste exceso en el peso de la pastilla, con el fin de que al término del calentamiento se tuvieran 0.015 g/cm² del material (que se determinó como el peso mínimo requerido para realizar las mediciones IR).

2.2.2.3.2 Tratamiento térmico.

Las pastillas se montaron en un portamuestras de cuarzo, el cual a su vez se colocó en una celda de este mismo material con ventanas de Bromuro de Potasio (KBr). Posteriormente se sometieron a temperaturas sucesivas de 150, 250, 350, 450 y 650 °C por 2.5 hr en cada temperatura; al finalizar cada uno de estos periodos de tiempo se tomaba el espectro IR. El calentamiento se realizó en vacío a una presión aproximada de $3(10^{-5})$ mmHg, este se mantuvo durante todo el calentamiento con el fin de mantener la muestra lo mas limpia posible, y así poder observar correctamente los cambios que se estaban presentando.

Al concluir el tratamiento térmico, se agregó un pulso de CO₂ (40 mmHg) a la pastilla y se le tomó un espectro, para valorar cualitativamente la basicidad que presentaba. Posteriormente se aplicó vacío por espacio de 2.5 hr, con el fin de eliminar todo el CO₂ presente en la celda; finalmente se tomó otro espectro IR.

Los espectros de IR se obtuvieron en un espectrómetro IR Nicolet 510 FT-IR, en la región de infrarrojo medio (1000-4000 cm⁻¹). Todas las mediciones se realizaron con una resolución de 2 cm⁻¹ y 500 barridos.

2.2.3 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, es necesario obtener estas propiedades a partir de mediciones experimentales.

2.2.3.1 Área específica y distribución de volumen de poros.

El método más utilizado para la medición de áreas superficiales, de sólidos porosos, 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 1 atm. y a su temperatura de ebullición normal (-195.8 °C). Los volúmenes observados se corrigen a centímetros cúbicos a 0 °C y 1 atm (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:

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

Donde p° es la presión de vapor 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 $p/v(p^\circ-p)$ en función de p/p° 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 superficial específica del sólido, a partir de la siguiente ecuación:

$$s = \left[\frac{v_m N_0}{V} \right] \alpha$$

Donde: N_0 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, $22\,400 \text{ cm}^3/\text{mol}$, α es el área ocupada por una molécula de N_2 .

Existen dos métodos establecidos para determinar la distribución del volumen de poros a saber:

- Método de penetración de mercurio.
- Método de desorción de nitrógeno.

En el segundo método, 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° tiende a 1, donde p° es la presión de saturación, 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. Puesto que la presión de vapor de un líquido que se evapora de un capilar depende del radio de éste, estos datos pueden representarse 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 proporciona la relación entre la presión de vapor y el radio de la superficie cóncava del menisco de líquido.

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.

Las mediciones de área específica y distribución de volumen 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 presión menor de 10 mmHg, por 3 horas. La limpieza de la muestra se realizó con el objeto de remover los gases e impurezas presentes en la superficie. 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.

2.3 RESULTADOS Y SU DISCUSIÓN.

En esta sección se presentarán los resultados obtenidos en la síntesis de las hidrotalcitas ternarias, así como también los problemas que se presentaron en la preparación de éstas. Por lo anterior, se discutirán primero los factores que influyeron en la síntesis de los materiales y cómo estos fueron controlados. Finalmente se presentarán y discutirán los resultados obtenidos a partir de la síntesis correcta de las hidrotalcitas ternarias.

2.3.1 Problemas en la síntesis.

A continuación se mostrarán los primeros resultados obtenidos, y cómo se determinó que éstos no eran los esperados. Además se presentarán los factores que influyeron, para que la síntesis de la hidrotalcita ternaria fuera la correcta.

2.3.1.1 Difracción de rayos X.

Como se mencionó anteriormente la técnica DRX permitió identificar si el compuesto sintetizado, era o no hidrotalcita. La identificación fue simple, ya que las contribuciones del espectro obtenido en el análisis, deben coincidir con los planos que presenta la tarjeta ASTM 14-191 para la hidrotalcita Mg-Al. En la tabla 2.2 se presentan los ángulos respectivos de estas contribuciones; es decir los planos que las generan.

Angulo (2-theta)	Intensidad	Plano		
		h	k	l
11.498	100	0	0	3
22.902	70	0	0	6
34.743	20	0	0	9
39.135	20	0	1	5
46.284	20	0	1	8
49.212	10			
52.230	10	1	0	10
55.660	10	0	1	11
60.459	20	1	1	0
61.799	20	1	1	3

Tabla 2.2. Señales obtenidas en DRX para la hidrotalcita Mg-Al, de acuerdo con la tarjeta (ASTM 14-191).

La muestra HT(Mg:6,Zn:0) (sólo con magnesio) se sintetizó a un pH de 9.5 como se reporta en la literatura por Shen [8]; en este caso no hubo problemas durante la síntesis. El análisis de las primeras síntesis realizadas para este compuesto, utilizando el espectro DRX, muestra que los materiales sintetizados son hidrotalcitas; en éste caso Mg-Al. Figura 2.1.

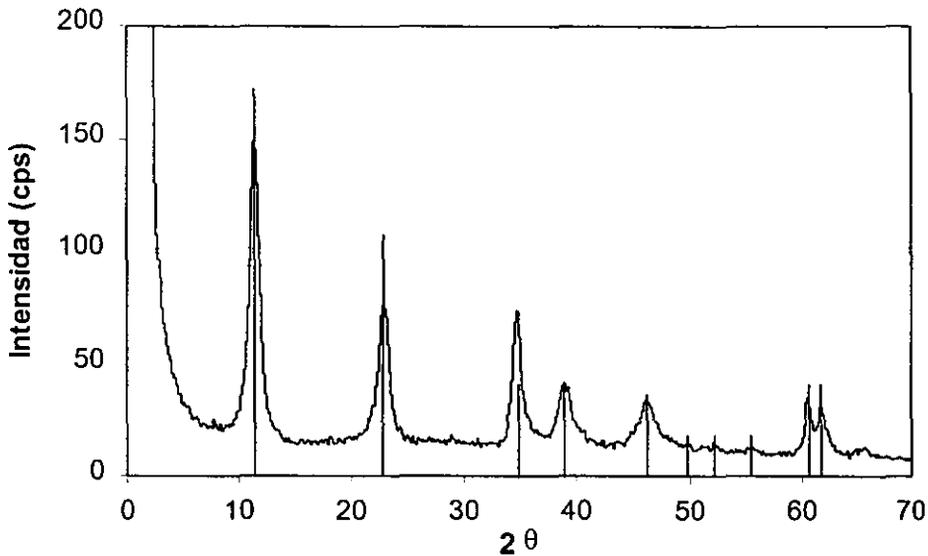


Figura 2.1. Espectro de la hidrotalcita HT(Mg:6,Zn:0).

El DRX de una hidrotalcita ternaria Mg-Zn-Al sintetizada con el pH, recomendado en la bibliografía [15,17] se presentan en la figura 2.2. Aquí, se observa un desplazamiento de los picos (planos) del espectro, en el valor de 2θ , con respecto a los ángulos de los planos característicos de una hidrotalcita^{*}, comparar con figura 2.1. Además la intensidad de los picos no es muy grande y éstos se observan anchos, asimétricos y deformes. Cabe hacer mención que todas las hidrotalcitas que contenían cinc, presentaban las mismas características en los espectros DRX.

^{*} Se utiliza la misma tarjeta de identificación para todas las hidrotalcitas preparadas.

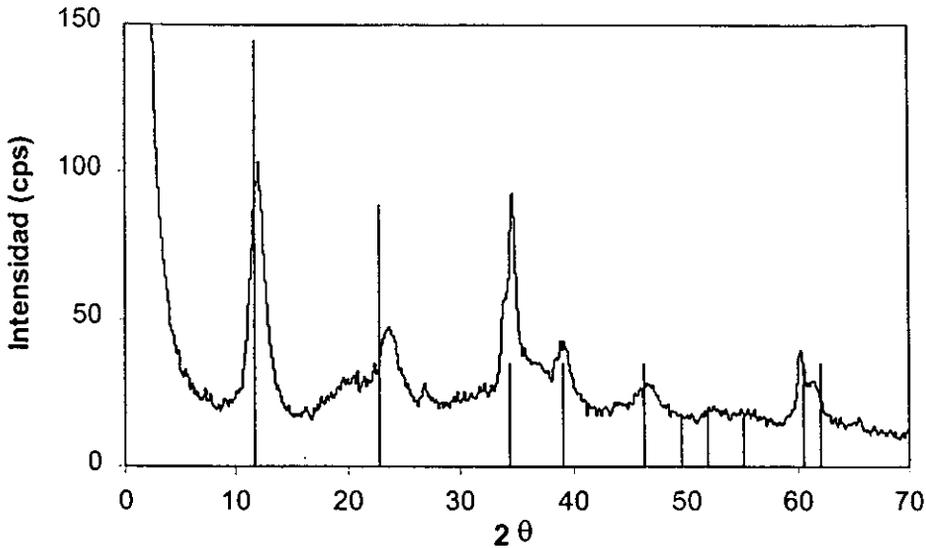


Figura 2.2 Espectro de una hidrotalcita ternaria mal sintetizada.

Los resultados obtenidos a partir de la síntesis de las hidrotalcitas ternarias indicaron que, a pesar de que presentan espectros DRX similares a los de las hidrotalcitas Mg-Al, la relación de intensidades presentes en estas, no corresponde con las indicadas en la tarjeta de identificación. Además, se presentan dobletes en algunos picos y un pico adicional en 27° ; éstos no se encuentran reportados en la tarjeta ASTM 14-19. Lo anterior muestra que la estructura de las preparaciones realizadas no se construyó en forma adecuada; por ello se consideró que la síntesis no fue la correcta.

La obtención de síntesis incorrectas, utilizando la información de la bibliografía, indicó que, en realidad en la bibliografía actual no se reportan y/o no se toman en consideración todos los parámetros importantes

durante la síntesis. Por ello, para mejorar el método de preparación se debe entender mejor el efecto que tienen las condiciones de preparación sobre la síntesis de los materiales.

2.3.1.2 Factores que influyen en la síntesis.

Para mejorar el método de preparación primero se identificaron cuáles son los factores que tenían una mayor influencia en la síntesis de las hidrotalcitas. Entre éstos se encuentran, la concentración de las soluciones que se van a precipitar, la velocidad de goteo y el pH de coprecipitación.

El efecto de la concentración de las soluciones se puede encontrar reportado en la literatura. En específico, Cavani [9], menciona que las soluciones utilizadas para coprecipitar deben poseer una concentración entre 0.5 y 2 M. En el caso de las preparaciones realizadas la concentración de las soluciones, se mantuvo en el intervalo antes mencionado.

La velocidad de goteo es un factor que influye en la síntesis de las hidrotalcitas, pues está relacionado con el equilibrio de solubilidad presente en la coprecipitación. Esto se pudo observar en el momento de la experimentación, porque, cuando se goteaba en forma más rápida alguna de las soluciones, el precipitado formado se comenzaba a redisolver. Otro efecto asociado a la velocidad de goteo es el pH de la lechada formada. Este fenómeno fue más notorio cuando se goteaba velozmente la solución de aniones (OH^- y CO_3^{2-}), provocando que el pH aumentara y por consiguiente, el precipitado formado se comenzara a redisolver. Debido a lo observado en la experimentación, se decidió disminuir la velocidad de goteo, encontrando que en el intervalo de 70 a

90 mL /h, el pH se mantenía prácticamente constante y no se presentaba la redisolución del precipitado formado.

Considerando que la concentración de las soluciones y la velocidad de goteo, son dos parámetros que influyen en la síntesis de las hidrotalcitas, pero que pueden controlarse, faltaba entonces determinar el efecto del pH en la síntesis de los materiales. Entonces se decidió realizar un estudio de solubilidad. Dicho estudio pretendió mejorar el pH de síntesis y por lo tanto el método de preparación; con lo cual se podía garantizar obtener las características antes mencionadas en los espectros DRX. Dichas características proporcionan cristales mejor formados.

A continuación se describirá cómo el pH de coprecipitación influía, en la síntesis de las hidrotalcitas ternarias.

2.3.1.3 Estudio de solubilidad.

Como se mencionó anteriormente, aún con los métodos de preparación reportados en la literatura sobre la síntesis de las hidrotalcitas ternarias Mg-Zn-Al, no se obtuvieron los resultados deseados. La finalidad de este estudio fue elegir el pH adecuado para realizar la síntesis de los materiales; bajo la hipótesis de que una buena hidrotalcita se consigue cuando se tiene una precipitación de los hidróxidos y carbonatos de los tres metales de manera simultánea. El estudio de solubilidad se realizó considerando la formación de los hidróxidos de cada uno de los metales presentes en la hidrotalcita, por separado.

A continuación se presentan las curvas de solubilidad en función del pH para: $Mg(OH)_2$, $Al(OH)_3$ y $Zn(OH)_2$.

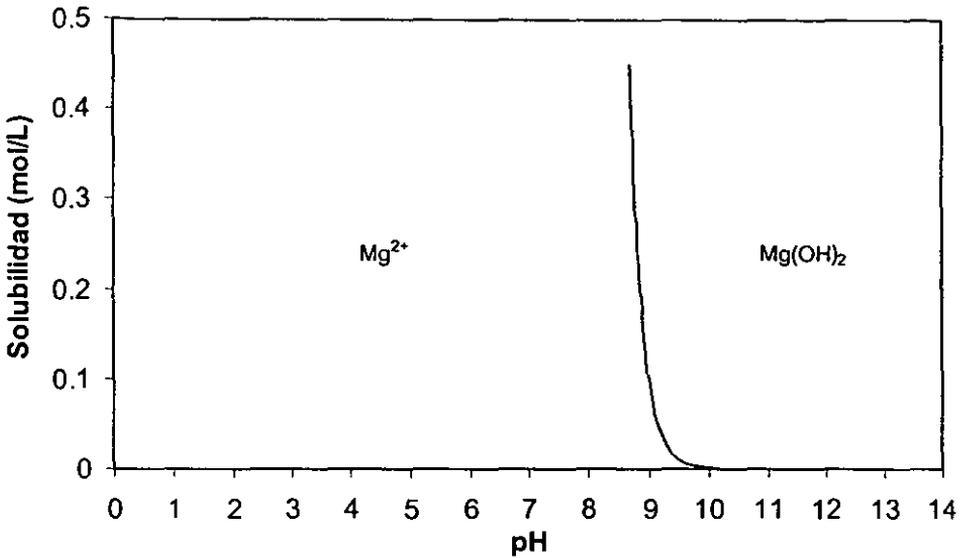


Figura 2.3. Curva de solubilidad para el hidróxido de magnesio.

En la figura 2.3 se presenta la gráfica de solubilidad para el hidróxido de magnesio. En ésta se pueden observar las especies que predominan en el intervalo de pH de 0 a 14. A valores de pH inferiores a 8, la especie que se encuentra presente es el Mg^{2+} , a valores superiores se encuentra presente el $Mg(OH)_2$. Como se observa en la gráfica, para garantizar la precipitación del hidróxido, es necesario realizar la precipitación a valores de pH superiores a 9.5; lo que concuerda con lo reportado en la literatura [18].

La gráfica de solubilidad para el hidróxido de aluminio, se presenta en la figura 2.4. En la curva se observa que a partir de un pH de 3.8 el $Al(OH)_3$

comienza a precipitarse, pero a partir de un pH de 12 la redisolución de éste inicia. Los valores de pH, tanto para la precipitación como para la redisolución concuerdan con los reportados en la literatura.

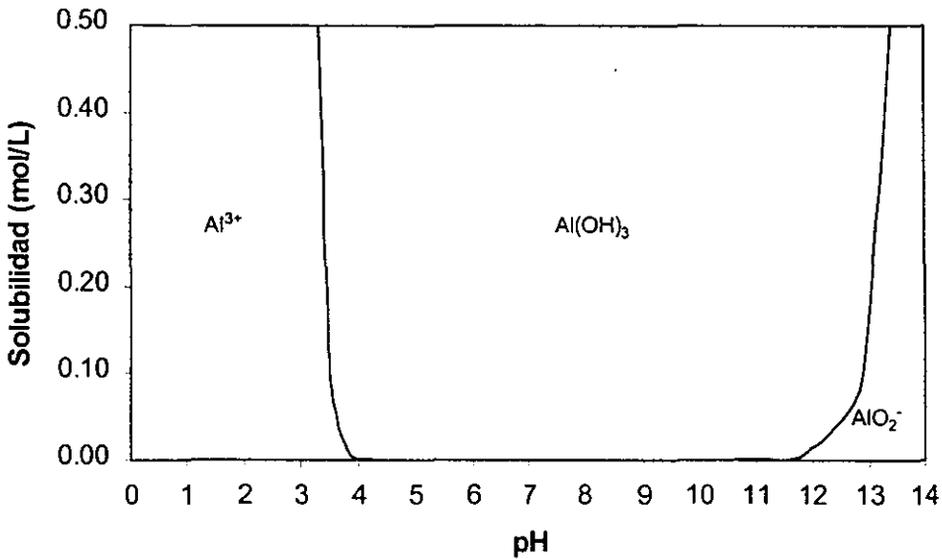


Figura 2.4. Curva de solubilidad para el hidróxido de aluminio.

En el caso del hidróxido de cinc, que como se recordará, la síntesis de hidrotalcitas con este elemento, es la que causa más problemas, precipita a partir de un pH de 6.5. Esto se puede observar en la figura 2.5.

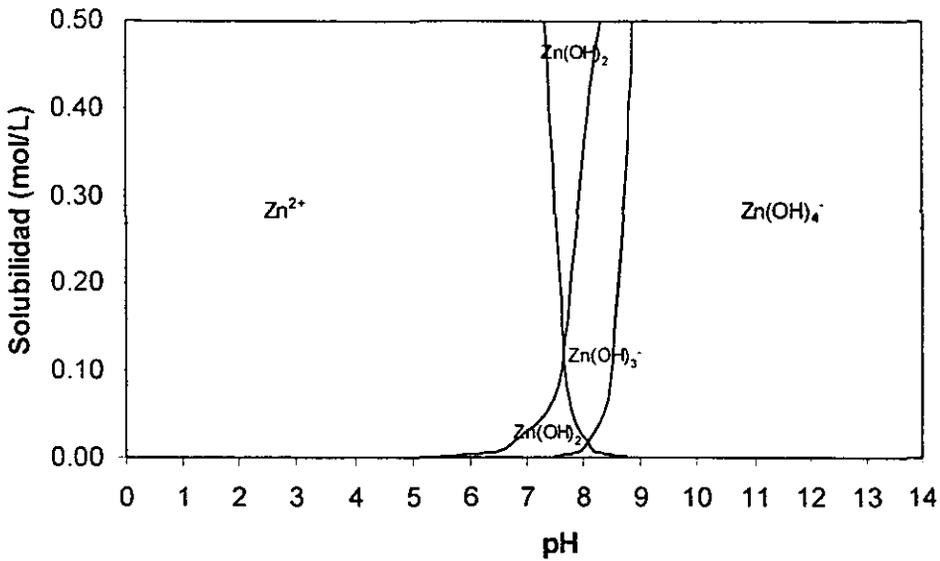


Figura 2.5. Curva de solubilidad para el hidróxido de cinc.

De las gráficas de solubilidad se determinó, el intervalo de pH en el cual se encuentran presentes los hidróxidos de los metales que conforman las hidrotalcitas. La tabla 2.3 muestra éstos intervalos. Para concluir sobre el pH de síntesis, es necesario conocer el comportamiento de los carbonatos.

Hidróxido	Intervalo de pH
$Mg(OH)_2$	9.5-14
$Zn(OH)_2$	6.5-8.5
$Al(OH)_3$	3.8-12

Tabla 2.3. Intervalos de pH para la precipitación de los hidróxidos.

Además de tomar en cuenta la formación de los hidróxidos, también se determinó el comportamiento de los carbonatos de los metales, y que por ello no se formaba adecuadamente la hidrotalcita mixta. En realidad, sólo se estudiaron los carbonatos de Mg y Zn, ya que el carbonato de aluminio es un compuesto inestable y que no se encuentra comúnmente en la naturaleza.

En las figuras 2.6 y 2.7 se muestran las curvas de solubilidad para los carbonatos de Mg y Zn. En ellas se puede observar que los carbonatos, se presentan a valores de pH inferiores a 8 para el Magnesio y 6 para el cinc. Esto indicaría que probablemente se requieren los carbonatos para la formación de las hidrotalcitas.

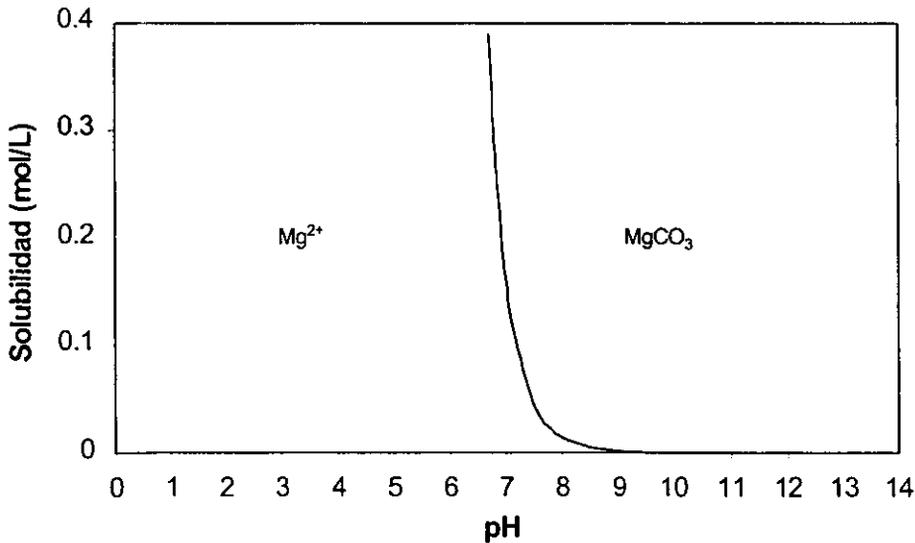


Figura 2.6. Curva de solubilidad para el carbonato de magnesio.

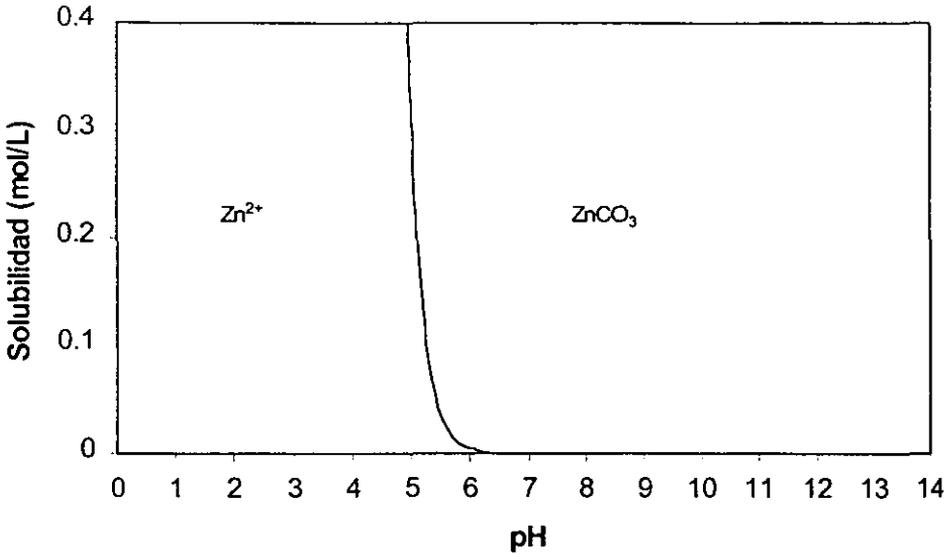


Figura 2.7. Curva de solubilidad para el carbonato de cinc.

Del estudio de solubilidad se concluyó que las hidrotalcitas con mayor contenido de cinc debían ser sintetizadas a un pH más bajo en comparación a aquellas que tenían un mayor contenido de Magnesio. En la tabla 2.4 se muestra el pH de síntesis para cada una de las hidrotalcitas preparadas.

COMPUESTO	pH DE SINTESIS
HT(Mg:0,Zn:6)	7.5
HT(Mg:2,Zn:4)	7.5
HT(Mg:3,Zn:3)	7.5
HT(Mg:4,Zn:2)	8.5
HT(Mg:6,Zn:0)	9.5

Tabla 2.4. pH de síntesis para cada una de las hidrotalcitas sintetizadas.

Cabe hacer mención que el estudio de solubilidad, sólo nos dio una idea aproximada del comportamiento del sistema; debido a que el sistema de reacción es muy complejo, y las condiciones de reacción cambian con cada gota de solución de cationes o aniones que se agregue. Por lo anterior el pH calculado para realizar la síntesis es una condición aproximada para la preparación de las hidrotalcitas ternarias.

En la figura 2.8 se presenta la comparación entre dos hidrotalcitas ternarias sintetizadas a diferentes pH, el reportado por la literatura y el calculado por el estudio de solubilidad. En ella se puede observar que la intensidad en los picos aumentó cuando se corrigió el pH de síntesis; además los dobletes en los picos no aparecieron. Esto nos indicó que el pH fue el factor que determinó que la síntesis de las hidrotalcitas ternarias (Mg+Zn)/Al fuera la adecuada.

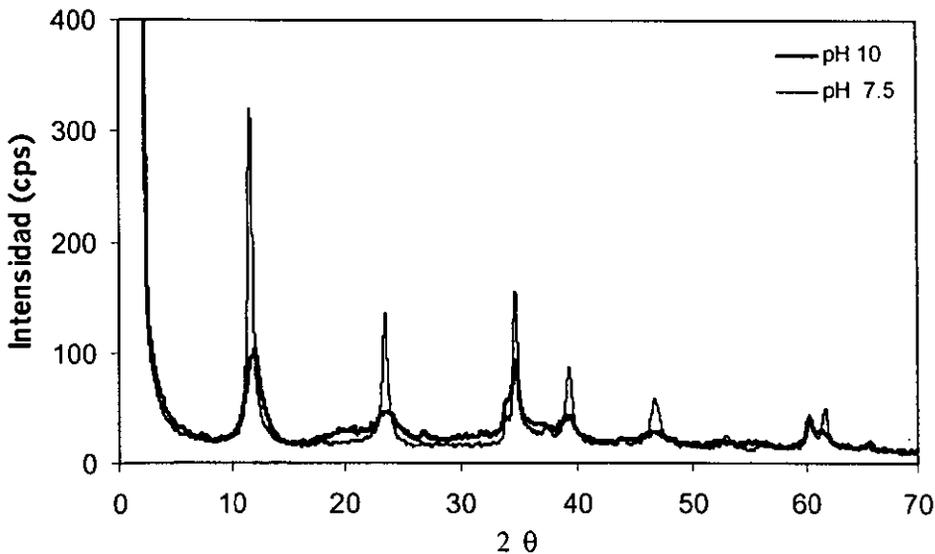


Figura 2.8. Comparación entre dos hidrotalcitas ternarias, sintetizadas a valores diferentes de pH.

2.3.2 Hidrotalcitas Sintetizadas Adecuadamente.

En esta sección se presentarán los resultados de difracción de rayos X, análisis termogravimétrico, espectroscopia del infrarrojo, área específica y distribución del volumen de poros de las hidrotalcitas preparadas partiendo del pH obtenido del estudio de solubilidad.

2.3.2.1 Difracción de rayos X.

Los espectros DRX de las hidrotalcitas sintetizadas con el nuevo pH de síntesis se presentan en la figura 2.9.

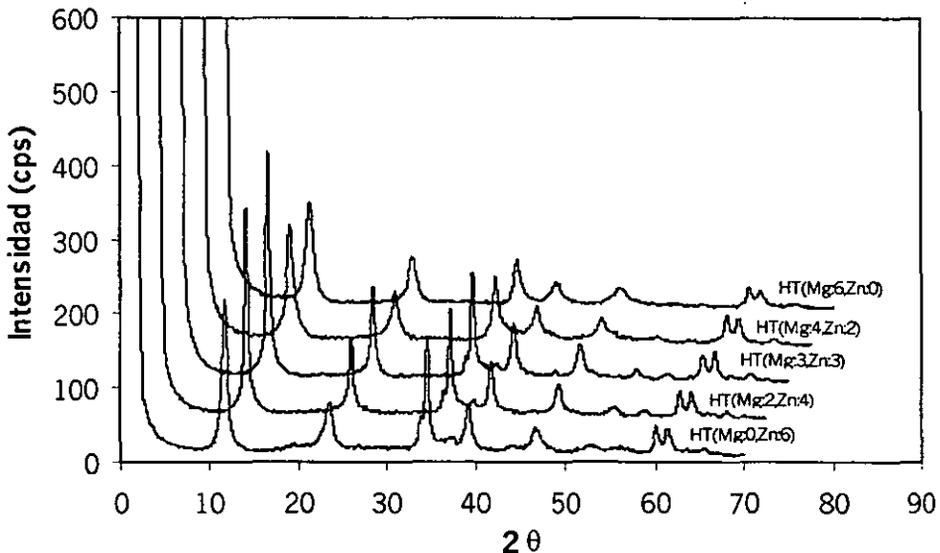


Figura 2.9. Espectros DRX para las hidrotalcitas ternarias, preparadas con el pH obtenido del estudio de solubilidad.

En los materiales sintetizados, que contienen cinc, las reflexiones (003), (006) y (009) se observan fácilmente, la presencia de estas indica una estructura laminar. Además de las reflexiones ya mencionadas, las reflexiones de los

otros planos concuerdan con los de la tarjeta ASTM 14-0191 correspondiente a la hidrotalcita Mg-Al. Esto indica que los compuestos sintetizados presentan una estructura tipo hidrotalcita, muy similar a la de la muestra HT(Mg:6,Zn:0); la cual corresponde a una hidrotalcita Mg-Al.

Las muestras HT(Mg:0,Zn:6), HT(Mg:2,Zn:4), HT(Mg:3,Zn:3) Y HT(Mg:4,Zn:2), presentan un ligero desfaseamiento en los ángulos de los planos (en promedio 0.5 grados para el plano localizado a 22.9°), con respecto a los de la tarjeta de identificación. Esto se debe probablemente a que el ión Zn^{2+} (88 pm) es un poco más grande que el Mg^{2+} (86 pm); y por lo tanto al introducirse en la red cristalina de la hidrotalcita provoca que ésta se deforme ligeramente.

Otra diferencia, es que las hidrotalcitas que contienen cinc (HT(Mg:0,Zn:6), HT(Mg:2,Zn:4), HT(Mg:3,Zn:3) Y HT(Mg:4,Zn:2)), presentan ciertas características no presentes en la HT(Mg:6,Zn:0). Entre ellas destaca la presencia de un hombro adyacente al pico del plano 009 ($2\theta=34.7^\circ$), además entre los planos 009 y 015 ($2\theta=39.1^\circ$) se encuentra un pico en $2\theta=37.5^\circ$ que no corresponde con ninguno de los planos de la hidrotalcita Mg-Al. Se observa una relación estrecha entre la intensidad de ambos, hombro y pico, y la cantidad de cinc presente en la hidrotalcita. Es decir, entre mayor sea la cantidad de cinc, mayor es la intensidad en estos. Este comportamiento se presenta también en las hidrotalcitas Zn-Al sintetizadas por Sánchez Valente [19].

Se descartó la posibilidad de que el hombro y el pico, estuvieran ocasionados por la presencia de hidróxido de cinc fuera de la estructura de la hidrotalcita, ya que los ángulos a los cuales se localizan, no

conducen con los planos de este hidróxido. Además los picos presentes en los difractogramas conducen perfectamente con los planos correspondientes a la hidrotalcita.

Finalmente se observó que con el pH de síntesis determinado por el estudio de solubilidad, las hidrotalcitas ternarias preparadas, presentaron picos más definidos, intensos y menos anchos; lo que indica muestras más cristalinas.

También se intentó determinar el tamaño promedio de los cristallitos sintetizados con la ecuación de Scherrer [15]. Para ello se utilizaron las reflexiones más intensas, es decir, los planos (003), (006) y (009), y cuyos ángulos son 11.498, 22.902 y 34.743 respectivamente. Dichos planos indican la presencia de una estructura laminar en las hidrotalcitas ternarias sintetizadas; por lo cual, se calculó el tamaño de cristal para esos planos. En la tabla 2.5 se presentan los tamaños de cristal para cada uno de los planos antes mencionados.

Muestra	003			006			009		
	θ	β	D	θ	β	D	θ	β	D
HT(Mg:0,Zn:6)	11.8	0.9251	87.73	23.6	1.5418	56.23	34.5	0.6167	156.32
HT(Mg:2,Zn:4)	11.8	0.6167	131.61	23.6	0.6167	140.58	34.6	0.5242	184.12
HT(Mg:3,Zn:3)	11.8	0.6167	131.61	23.5	0.6167	140.48	34.6	0.5859	164.73
HT(Mg:4,Zn:2)	11.8	0.9251	87.73	23.3	1.2335	70.12	34.7	0.9251	104.46
HT(Mg:6,Zn:0)	11.3	1.2335	65.68	22.9	1.3259	65.04	34.5	1.0793	89.32

Tabla 2.5. Tamaño de cristal (D) en Å, para los planos 003, 006 y 009.

Como puede observarse en la tabla, la mayoría de las muestras presentan un tamaño de cristal mayor en el plano 009, pero no así en los planos 006 y 003. Lo anterior sólo indica que las láminas de la hidrotalcita tienen diferentes dimensiones.

2.3.2.2 Análisis termogravimétrico.

La difracción de rayos X, fue la técnica que ayudó a la identificación de los materiales preparados; sin embargo, el análisis termogravimétrico corroboró los resultados obtenidos anteriormente.

Los materiales sintetizados fueron analizados por esta técnica, obteniéndose como resultado termogramas muy similares entre ellos. En la figura 2.10 se presenta el termograma de la muestra HT(Mg:4,Zn:2).

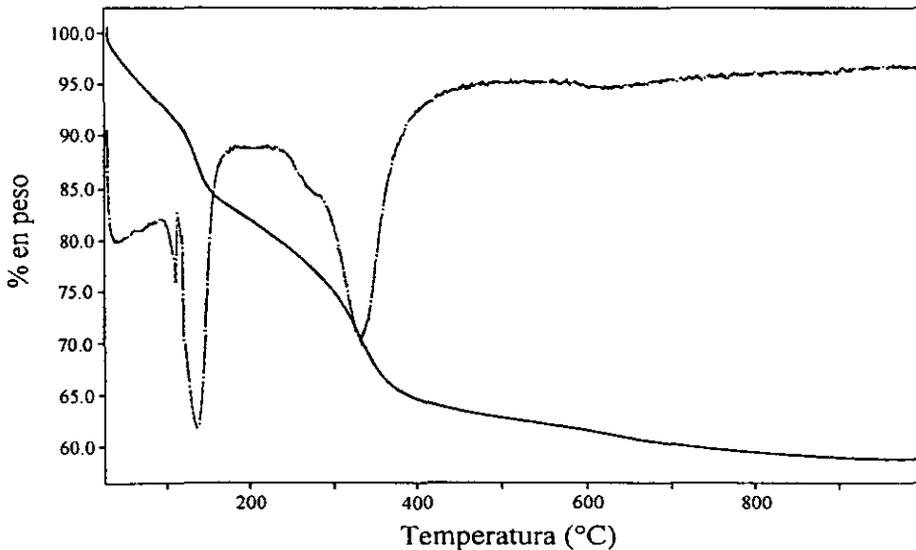


Figura 2.10. TGA de la muestra HT(Mg:4,Zn:2).

De acuerdo a Sato [20], en el termograma se puede observar que, entre la temperatura ambiente y 110°C hay una pérdida en peso de aproximadamente 8.8 % en peso, asignada al agua físicamente adsorbida. En la región entre 110 y 230°C la pérdida de peso es de 11%, debida a la descarboxilación de la hidrotalcita. Al presentarse este fenómeno, la muestra pierde los carbonatos presentes entre las láminas tipo brucita, provocando que la estructura de se colapse. Finalmente ocurre la deshidroxilación, la cual se presenta entre 230 y 470°C con una pérdida en peso del 16.5 %. En esta etapa del calentamiento, la hidrotalcita cambia de fase cristalina, formándose así la periclasa (MgO) y la zincita (ZnO).

La pérdida en peso y las temperaturas a las cuales se presentan estos fenómenos, son muy similares a los valores reportadas por Kloprogge [15] para una hidrotalcita ternaria Mg-Zn-Al. Además Sato [20], reporta valores parecidos para la hidrotalcita Mg-Al, que en este caso correspondería a la muestra HT(Mg:6,Zn:0).

En la tabla 2.6 se muestran los intervalos de temperaturas que se presentaron, en cada una de las pérdidas en peso para la muestra HT(Mg:4,Zn:2), y se comparan con las reportadas por Kloprogge para una hidrotalcita idéntica. En la tabla se puede observar que hay similitud entre ellas, lo que indica que los materiales sintetizados son hidrotalcitas.

Adicionalmente, se observan en los termogramas (primera derivada del peso con respecto a la temperatura) dos picos en 590 y 800°C, y un hombro en 290°C. Al parecer los picos están relacionados con la presencia del cinc; ya que a mayores cantidades de cinc, estos se observan más

definidos. En contraste, el pequeño hombro a la izquierda del pico en 290°C aumenta con la cantidad de magnesio presente en la hidrotalcita.

Intervalo de Temp. (°C) Muestra HT(Mg:4,Zn:2)	Intervalo de Temp. (°C) Teórico (Kloprogge)	Asignado a
T _{amb} -110	T _{amb} -74	H ₂ O ads.
110-230	74-229	CO ₂
230-470	229-425	Deshidroxilación

Tabla 2.6. Intervalos de temperatura experimentales y reportados, para la muestra HT(Mg:4,Zn:2).

Los resultados obtenidos por el análisis termogravimétrico indican que los compuestos sintetizados son realmente hidrotalcitas, ya que los termogramas obtenidos son típicos de los compuestos tipo hidrotalcita [15,21].

2.3.2.3 Espectroscopia de infrarrojo.

La espectroscopia infrarrojo fue una técnica que permitió corroborar los resultados obtenidos por las pruebas TGA, y proporcionó una idea de la basicidad de los materiales, considerando que la finalidad de estos materiales es la captura de gases ácidos.

Las muestras HT(Mg:0,Zn:6), HT(Mg:3,Zn:3) y HT(Mg:6,Zn:0), fueron sometidas a temperaturas sucesivas de 150, 250, 350, 450 y 650 °C. En la figura 2.11 se presentan los resultados obtenidos para la muestra HT(Mg:0,Zn:6).

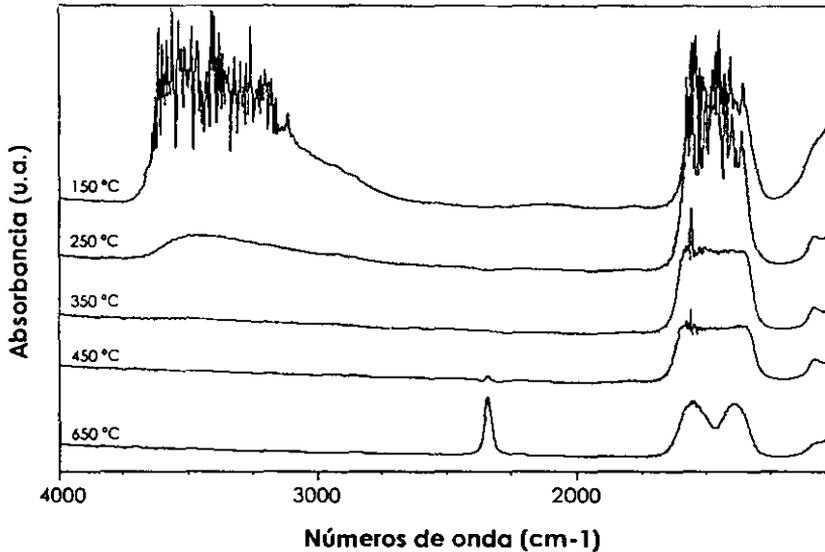


Figura 2.11. Espectros IR obtenidos a temperaturas de 150, 250, 350, 450 y 650 °C, para la muestra HT(Mg:0,Zn:6)

En la figura 2.11 se pueden observar cuatro regiones importantes, la región de los hidroxilos (3000-4000 cm^{-1}), la del agua (2800-3000 cm^{-1}), la del CO_2 (2300-2400 cm^{-1}) y la de los carbonatos y el agua interlamilar (1300-1700 cm^{-1}). Adicionalmente se observan los cambios que presentan estas regiones, con el tratamiento térmico.

Puede observarse que en la zona de los hidroxilos se presenta una disminución en la intensidad de las bandas con el aumento de la temperatura. El cambio más grande se presenta al calentar desde la temperatura ambiente hasta 200 °C. Este comportamiento se interpreta como una disminución en el número de grupos OH superficiales, sin embargo la banda desaparece por completo a los 350 °C. La ausencia de la banda indica que se ha presentado la deshidroxilación de la

hidrotalcita, esto confirma los resultados obtenidos en el TGA, ya que esta prueba indicó que dicho fenómeno se presenta entre 230 y 470 °C.

La región del agua que se encuentra entre los 2800 y 3000 cm^{-1} desaparece totalmente al aumentar la temperatura a 150 °C, indicando que el agua adsorbida físicamente se ha eliminado. Lo anterior confirma el resultado obtenido por el TGA, el cual indica que la pérdida de agua se efectúa entre la temperatura ambiente y los 110 °C.

Por otra parte el agua interlaminar, para hidrotalcitas Mg-Al, se ha asociado [22] a la región entre 1200 a 1800 cm^{-1} (la cual abarca también la formación de carbonatos). En concreto se ha identificado el máximo alrededor de los 1655 cm^{-1} a las vibraciones de torsión de esas moléculas de agua. En los espectros obtenidos la presencia del agua no muestra un pico separado o un hombro definido, más bien es una contribución a la amplitud de las bandas del agua misma y los carbonatos en la misma región. Sin embargo, se observa la desaparición de las contribuciones en esta zona en el paso de la temperatura ambiente a 250 °C misma que continua en el intervalo 250-350 °C. Lo anterior confirma la pérdida de agua interlaminar en esta zona de temperaturas.

La zona entre los 1300 y 1700 cm^{-1} corresponde a la presencia de carbonatos [8,22,23] en la hidrotalcita. En la figura se puede observar que la intensidad de la señal en esta zona disminuye lo cual indica que al incrementarse la temperatura, la cantidad de carbonatos presentes va disminuyendo. En el análisis termogravimétrico la descarboxilación de las hidrotalcitas se presentó entre 110 y 230 °C (para hidrotalcitas Mg-Al); sin embargo en la espectroscopia IR, la muestra presentó carbonatos aún

después de haber sido tratada a 650 °C. Lo cual indica la posibilidad de que las hidrotalcitas que contienen Zn sean más básicas que las de Mg-Al. Este comportamiento explica el desplazamiento en la temperatura, del máximo del pico asociado a la descarboxilación, en la primera derivada del peso con respecto a la temperatura de las muestras analizadas. Un comportamiento similar ya se había observado en la literatura [15]. El espectro IR de la hidrotalcita HT(Mg:3,Zn:3) presentó un comportamiento similar al de la muestra que se acaba de discutir, la cual sólo contenía cinc. En la figura 2.12, se presentan los espectros a 150, 250, 350, 450 y 650 °C para la hidrotalcita HT(Mg:6,Zn:0) donde sólo se encuentran presentes el Mg y Al; en ella se observan cambios muy similares a los ocurridos en la muestra HT(Mg:0,Zn:6). Sin embargo, en el precursor HT(Mg:6,Zn:0) no aparece una banda a 2340 cm⁻¹ correspondiente al CO₂, asociada a la presencia de especies lineales del mismo, que se presenta en las muestras que contienen cinc.

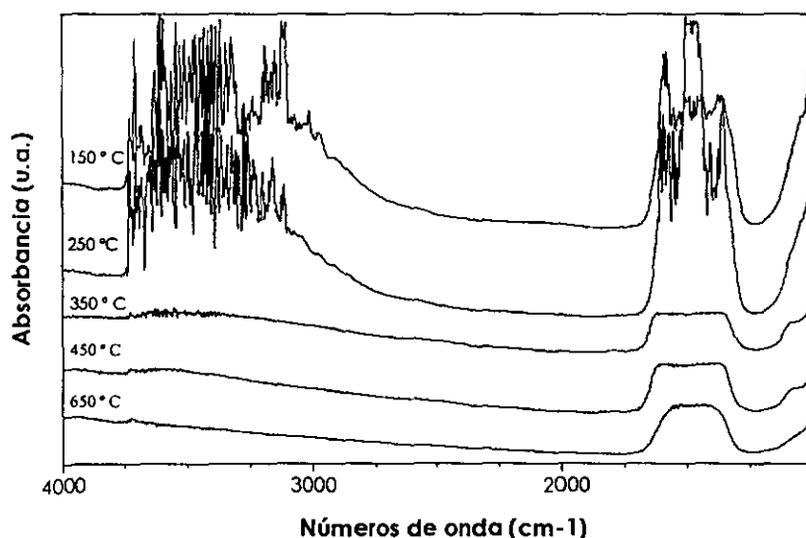


Figura 2.12. Espectros IR para la muestra HT(Mg:6,Zn:0).

2.3.2.3.1 Adsorción de CO_2 en las hidrotalcitas.

Como un hecho curioso, los materiales con algún contenido de Zn exhibieron la señal asignada a las especies lineales de CO_2 (v.g. $\sim 2240 \text{ cm}^{-1}$); sin que se agregara este compuesto. Esta señal en los espectros se presentó a partir de los $450 \text{ }^\circ\text{C}$, en un principio se pensó que probablemente existía una fuga en la celda, por ello se dejó la celda sin conectar a la línea de vacío durante una hora con 15 min. A continuación se determinó la presión remanente y se comprobó que existía buen vacío. Adicionalmente, al tomar los espectros IR no se observó incremento alguno en la intensidad de las bandas de agua, agua interlaminar o carbonatos, lo que confirmó que la celda no presentaba fugas (figura 2.13). Entonces, se repitió el experimento y se obtuvieron resultados idénticos. Se decidió por tanto, realizar una pequeña investigación respecto a este comportamiento.

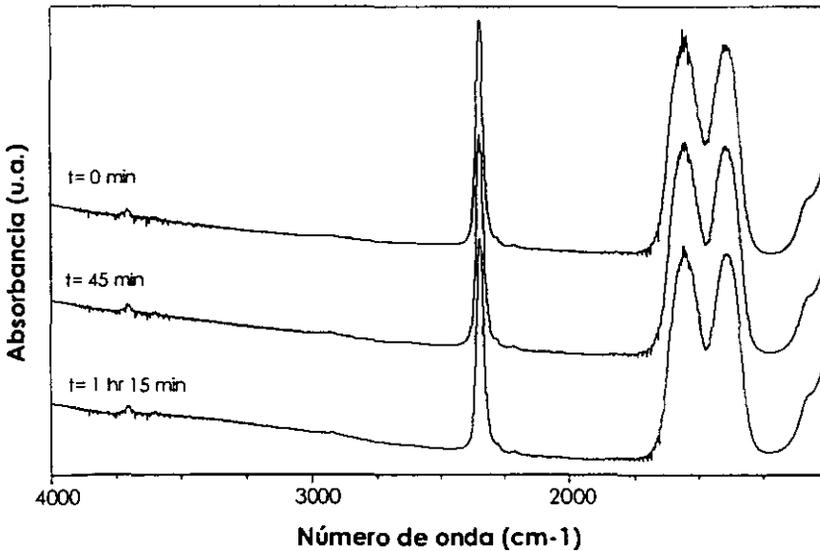


Figura 2.13. Espectros IR para la muestra HT(Mg:0,Zn:6) a $650 \text{ }^\circ\text{C}$, tomados a diferentes tiempos.

Para ello, primero una atenta observación de las figuras 2.11 y 2.12 mostraron que al incrementar la temperatura en la celda de 450 a 650 °C, aumentó la cantidad de CO₂ presente en las preparaciones que contenían cinc. Lo anterior puede comprobarse en la figura 2.14, que exhibe el comportamiento de algunos de los materiales sintetizados, en la región de las especies lineales de CO₂. Este comportamiento puede explicarse con dos suposiciones básicas. El CO₂ proviene de la descarboxilación del mismo material y que los materiales, resultado de la calcinación de los materiales, que contenían cinc son más básicos y/o reactivos que la hidrotalcita que sólo contiene magnesio.

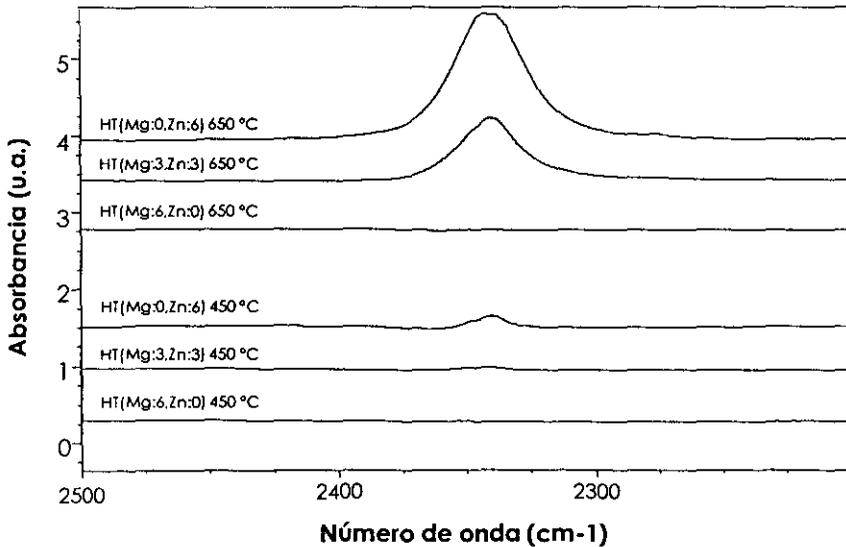


Figura 2.14. Espectros IR en la región del CO₂ para las muestras HT(Mg:0,Zn:6), HT(Mg:3,Zn:3) y HT(Mg:6,Zn:0), a 450 y 650 °C.

La literatura [24] señala que una buena molécula sonda para los sitios básicos es precisamente el CO_2 . Por ello se trató de comprobar cualitativamente la basicidad en los materiales adsorbiendo CO_2 después de haber realizado el tratamiento térmico a $650\text{ }^\circ\text{C}$. Los resultados obtenidos de la adsorción del CO_2 sobre las muestras $\text{HT}(\text{Mg}:0,\text{Zn}:6)$, $\text{HT}(\text{Mg}:3,\text{Zn}:3)$ y $\text{HT}(\text{Mg}:6,\text{Zn}:0)$ se presentan en la figura 2.15.

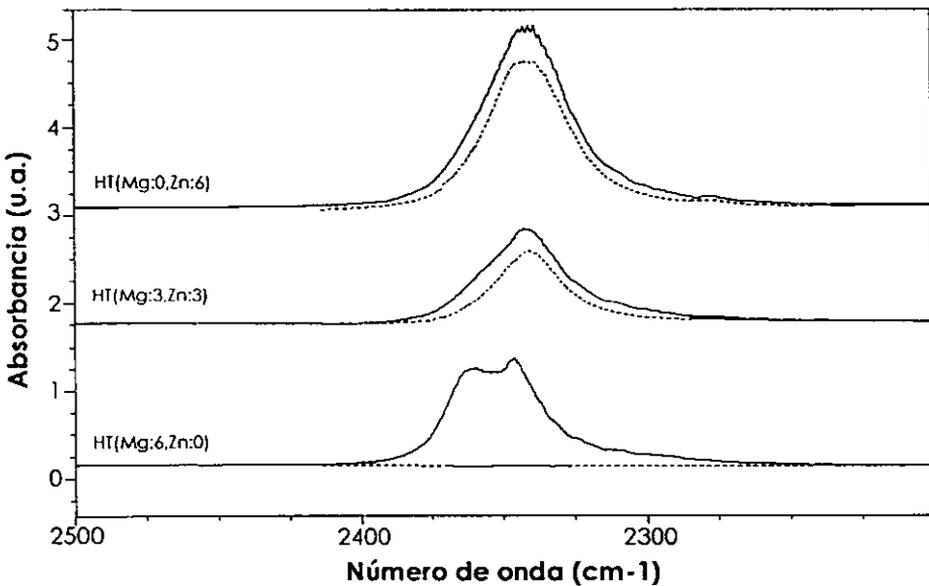


Figura 2.15 Espectros IR en la región del CO_2 a $650\text{ }^\circ\text{C}$ con pulso de CO_2 .

En la figura 2.15 se puede observar que al adsorber el gas sobre las muestras, se incrementa la intensidad de la banda correspondiente a las especies lineales de CO_2 . Al eliminar el gas presente en la celda con vacío, las muestras $\text{HT}(\text{Mg}:0,\text{Zn}:6)$ y $\text{HT}(\text{Mg}:3,\text{Zn}:3)$ mantuvieron la misma cantidad de CO_2 que tenían antes de hacer el pulso, y la $\text{HT}(\text{Mg}:6,\text{Zn}:0)$ no presentó banda alguna correspondiente a la región. Lo anterior confirmó que los

aditivos que contienen cinc son más básicos, porque mantienen una cierta cantidad de CO_2 inclusive a 650°C y vacío, que los óxidos provenientes de la hidrotalcita Mg-Al.

2.3.2.4 Área específica y distribución del volumen de poros.

Como se mencionó anteriormente, el área específica fue determinada mediante el método de BET. Los resultados obtenidos para cada uno de los materiales sintetizados se presentan en la tabla 2.7.

Muestra	Área específica (m^2/g)
HT(Mg:0,Zn:6)	98
HT(Mg:2,Zn:4)	154
HT(Mg:3,Zn:3)	130
HT(Mg:4,Zn:2)	239
HT(Mg:6,Zn:0)	290

Tabla 2.7. Área específica de las hidrotalcitas ternarias, obtenidas por el método de BET.

En los resultados obtenidos, se observa que el área de las hidrotalcitas ternarias aumenta conforme se incrementa la cantidad de magnesio presente en éstas. En la bibliografía se reporta que el área de una hidrotalcita Zn/Al es de $37 \text{ m}^2/\text{g}$ [17] mucho menor que las reportadas para una Mg/Al, la cual se encuentra entre 76 y $173 \text{ m}^2/\text{g}$ [2,23]. Es por ello que se observa un incremento en las áreas, a medida que aumenta la cantidad de magnesio presente en éstas.

La figura 2.16 muestra las curvas de adsorción-desorción presentes en los materiales sintetizados. De acuerdo con Deboer [25], las isothermas de adsorción-desorción que presentan las hidrotalcitas ternarias son del tipo B. Las curvas de este tipo indican poros en forma de ranuras con paredes paralelas. Lo anterior corresponde con la estructura de las hidrotalcitas, ya que éstas, como se recordará, poseen una estructura laminar.

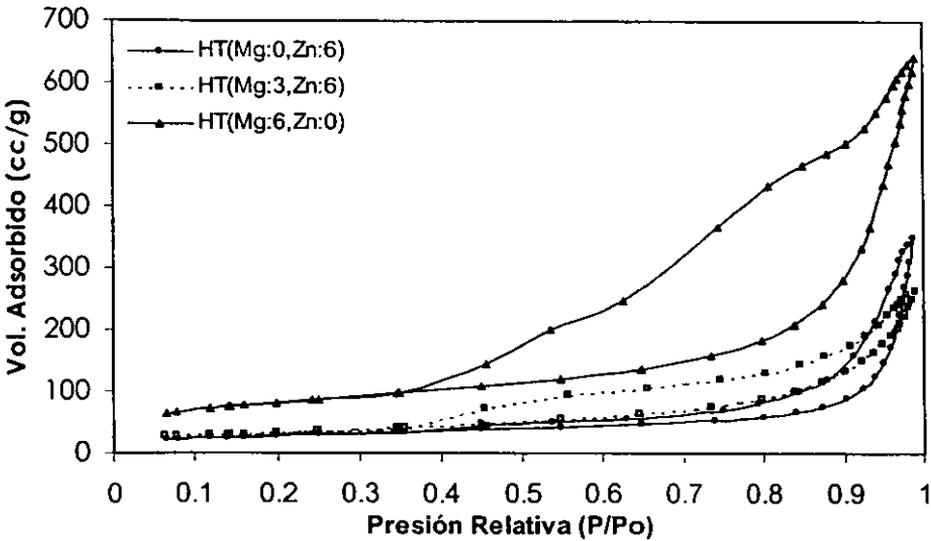


Figura 2.16. Isothermas de adsorción-desorción para las hidrotalcitas HT(Mg:0,Zn:6), HT(Mg:3,Zn:3) y HT(Mg:6,Zn:0).

La distribución del volumen de poros, nos puede dar una idea del sistema poroso presente en los materiales sintetizados. Es decir, si los poros que se encuentran en las hidrotalcitas ternarias, son macroporos o microporos.

El diámetro de poro promedio en las hidrotalcitas ternarias, se presenta en la tabla 2.8. De acuerdo con Smith [26], los microporos se refieren a radios

de poro inferiores a 200 Å, los mesoporos se encuentran entre 200 y 500 Å, mientras que los macroporos presentan radios superiores a 500 Å. En la tabla se puede observar que el sistema poroso presente en las hidrotalcitas está constituido básicamente de microporos.

Muestra	Diámetro de poro promedio (Å)
HT(Mg:0,Zn:6)	168.6
HT(Mg:2,Zn:4)	123.3
HT(Mg:3,Zn:3)	116.4
HT(Mg:4,Zn:2)	114.1
HT(Mg:6,Zn:0)	123.8

Tabla 2.8. Diámetro de poro promedio para las hidrotalcitas sintetizadas.

EVALUACIÓN DE LOS ADITIVOS

*Persevera y tendrás
Éxito.*

EVALUACIÓN DE LOS ADITIVOS

En el presente capítulo se presentará la forma de preparación de los aditivos, y se discutirá acerca de las técnicas que permitieron la caracterización de éstos. Posteriormente se evaluará la actividad de los aditivos con la técnica TGA-SOx.

3.1 EXPERIMENTAL.

3.1.1 Preparación de los aditivos.

Los compuestos tipo hidrotalcita son precursores de materiales, que presentan una gran capacidad de absorción del SOx en su forma oxidada; por ello es necesario calcinarlos. El procedimiento empleado para realizar la calcinación de las hidrotalcitas ternarias Mg-Zn-Al fue el siguiente.

La calcinación se realizó a 650 °C en presencia de aire, para llevarla a cabo fueron necesarias dos rampas de calentamiento. La primera consistió en un aumento de temperatura a una velocidad de 3 °C/min hasta llegar a 100 °C. Esta temperatura se mantuvo por una hora. Posteriormente inició la segunda rampa a la misma velocidad de calentamiento, llegando hasta 650 °C y manteniéndose en dicha temperatura por espacio de 4 horas. De esta forma fueron obtenidos los aditivos.

La calcinación se efectuó en una mufla con programación de temperatura automática, Jelrus modelo Temp Master.

La nomenclatura empleada para cada uno de los aditivos preparados, se muestra en la tabla 3.1.

Hidratalcitas ternarias	Aditivos
HT(Mg:0,Zn:6)	AD(Mg:0,Zn:6)
HT(Mg:2,Zn:4)	AD(Mg:2,Zn:4)
HT(Mg:3,Zn:3)	AD(Mg:3,Zn:3)
HT(Mg:4,Zn:2)	AD(Mg:4,Zn:2)
HT(Mg:6,Zn:0)	AD(Mg:6,Zn:0)

Tabla 3.1. Nomenclatura empleada para los aditivos.

3.1.2 Difracción de rayos X.

Los precursores obtenidos, fueron analizados por la técnica DRX, para identificar los óxidos formados por la calcinación de las hidratalcitas ternarias. El análisis se realizó en un equipo de difracción de rayos X Siemens D-500, utilizando radiación $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda=1.5409 \text{ \AA}$). Las muestras analizadas se corrieron en el ángulo 2θ de 0 a 70° . Las tarjetas de identificación ASTM empleadas fueron la 36-1451 y la 4-0829, que corresponden a la zincita (ZnO) y a la periclasa (MgO) respectivamente.

3.1.3 Propiedades texturales.

Tanto el área específica como la distribución del volumen de poros se realizaron en un equipo ASAP 2100 de Micrometrics, siguiendo el procedimiento que se describe a continuación. La muestra a caracterizar

se sometió a un proceso de limpieza por espacio de 3 horas con una temperatura de 250 °C y presión menor a 10 μ Hg. La limpieza de la muestra se realizó, con el fin de remover los gases e impurezas presentes en la superficie de los materiales preparados. Limpia esta se procedió a realizar las mediciones correspondientes, donde se utilizan 20 puntos tanto de adsorción como de desorción a fin de obtener las isothermas respectivas.

3.1.4 TGA-SO_x.

Esta técnica se utilizó para evaluar la actividad catalítica de los aditivos preparados; en ella se determinó la capacidad que tienen estos de absorber el SO₂ y de regenerarse en presencia de H₂. Para ello se utilizó un equipo TGA-DTA PERKIN ELMER serie 7 equipado con un sistema de válvulas que permitieron realizar los cambios de gases requeridos para las pruebas de estabilización, adsorción y reducción, así como en la limpieza del sistema.

La absorción y desorción del SO₂ se realizaron mediante el siguiente procedimiento.

Se colocaron en el crisol de platino de la balanza del equipo entre 20 y 30 mg de muestra, que fueron pretratados a 650 °C con un flujo de 20 cm³/min de aire por espacio de 30 min, para su limpieza y estabilización.

La muestra estabilizada se purgó con nitrógeno a la misma temperatura. Posteriormente se cambió el gas por una mezcla de SO₂ en aire (1.5 % de SO₂ v/v); en este momento inició la absorción isotérmica del SO₂. El cambio de peso por la absorción del SO₂ se registró hasta la saturación del sólido. Dicho procedimiento toma entre 45 y 70 minutos dependiendo de la

muestra a analizar. Se considera que el incremento en el peso de la muestra se debe a la absorción del SO_2 para formar los sulfatos correspondientes. Basándose en dicha suposición puede calcularse el porcentaje de azufre atrapado por la muestra y, por tanto, la capacidad y velocidad de absorción.

Concluida la absorción del SO_2 , el sistema se mantiene a esa temperatura por espacio de 30 min en flujo de nitrógeno. La finalidad de esta etapa fue determinar la estabilidad, a la temperatura de operación del reactor de FCC, del sulfato correspondiente. A continuación se inició el paso de reducción. En esta etapa, la muestra se trató con un flujo de hidrógeno de $20 \text{ cm}^3/\text{min}$ a $550 \text{ }^\circ\text{C}$ hasta que el peso de la muestra no presentó cambio alguno. Cuando no se alcanzó una regeneración suficiente, a 550°C , se incrementó la temperatura a $650 \text{ }^\circ\text{C}$. La pérdida en peso que registró la muestra se debió a la liberación del SO_2 , en forma de H_2S ; por ello se dice que la muestra fue regenerada. Este proceso se llevó a cabo en aproximadamente 60 min.

3.2 RESULTADOS Y SU DISCUSIÓN.

En la presente sección se presentarán y discutirán los resultados obtenidos de la caracterización y evaluación de los aditivos preparados.

3.2.1 Difracción de rayos X.

Los aditivos preparados son los productos de la calcinación de las hidrotalcitas [9,10]. La calcinación consiste en llevar dichos materiales a

una temperatura de 650 °C y mantenerlos en esa condición durante 4 horas. Se eligió esta temperatura, porque es la que prevalece en el regenerador de la unidad de FCC. Los resultados obtenidos de las pruebas de Difracción de Rayos X, para cada uno de los aditivos preparados se presentan a continuación.

El espectro DRX del aditivo AD(Mg:0,Zn:6), que sólo contiene zinc, presentó únicamente una fase cristalina que correspondió con la zincita (ZnO), ésta se identificó con la tarjeta ASTM 36-1451. Los estudios realizados por Bères [27], indicaron que al calcinar hidrotalcitas Zn-Al se obtiene sólo una fase cristalina, correspondiente al ZnO. Esto confirmó que los resultados obtenidos eran los adecuados. En la figura 3.1 se muestra el espectro de este aditivo, con las líneas asignadas a la zincita en la tarjeta de identificación.

En el caso del aditivo AD(Mg:6,Zn:0), que corresponde a la hidrotalcita Mg-Al, el espectro DRX, también presentó sólo una fase cristalina. Esta se identificó con la tarjeta ASTM 4-0829 correspondiente a la Periclasa (MgO). En este caso, el resultado corresponde con los obtenidos por Bères y Di Cosimo [23]. En la figura 3.2 se presenta el espectro del aditivo, junto con las líneas de identificación de la tarjeta.

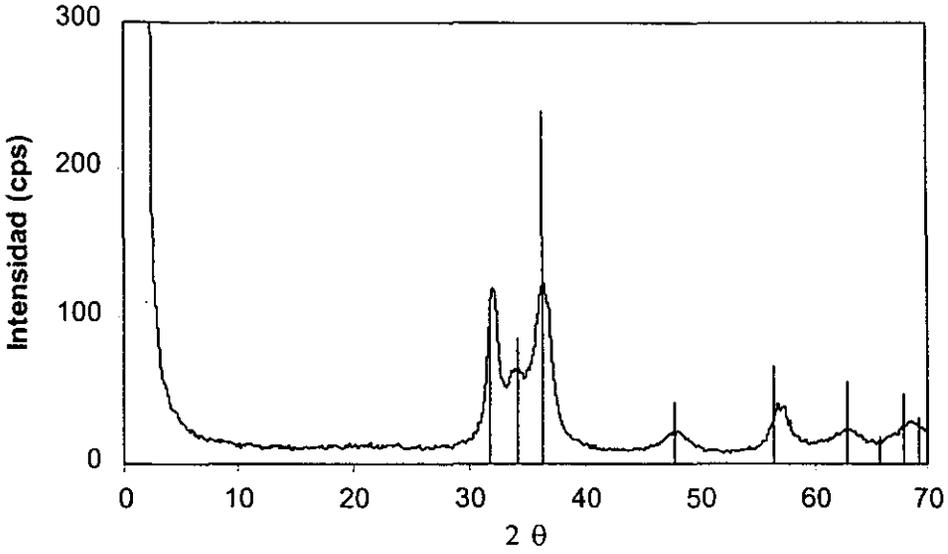


Figura 3.1. Espectro DRX del aditivo AD(Mg:0,Zn:6).

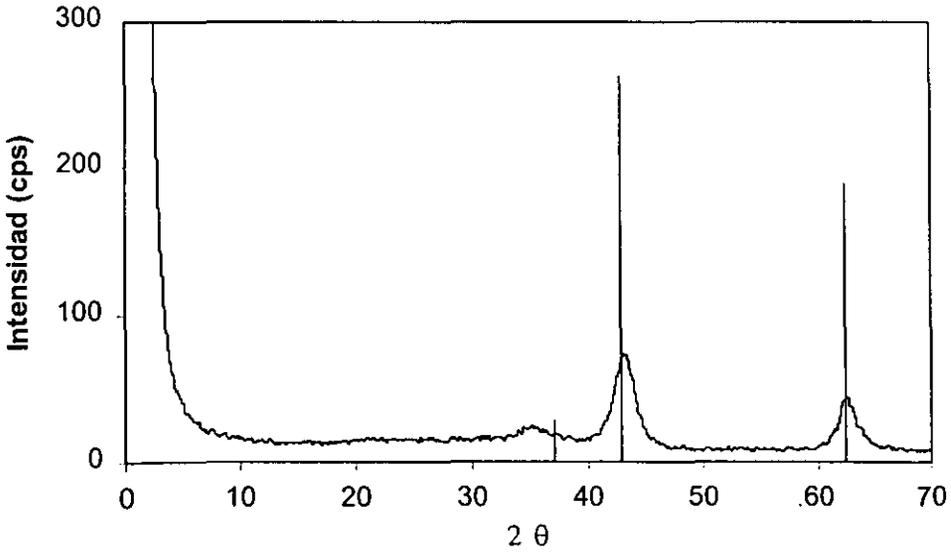


Figura 3.2. Espectro DRX del aditivo AD(Mg:6,Zn:0).

En contraste, los aditivos AD(Mg:2,Zn:4), AD(Mg:3,Zn:3) y AD(Mg:4,Zn:2) presentaron en sus espectros DRX, dos fases cristalinas correspondientes al MgO y al ZnO. En la figura 3.3 se presenta el espectro DRX del aditivo AD(Mg:3,Zn:3), con las líneas de las tarjetas de identificación de los óxidos. Las líneas continuas representan los picos de la Zincita (ZnO) y las líneas punteadas representan los picos de la periclasa (MgO).

En ninguno de los aditivos preparados se observa la presencia del aluminio. Esto se debe, probablemente, a que los compuestos formados a partir de éste elemento presentan cristales muy pequeños, y por ello no es posible verlos por esta técnica.

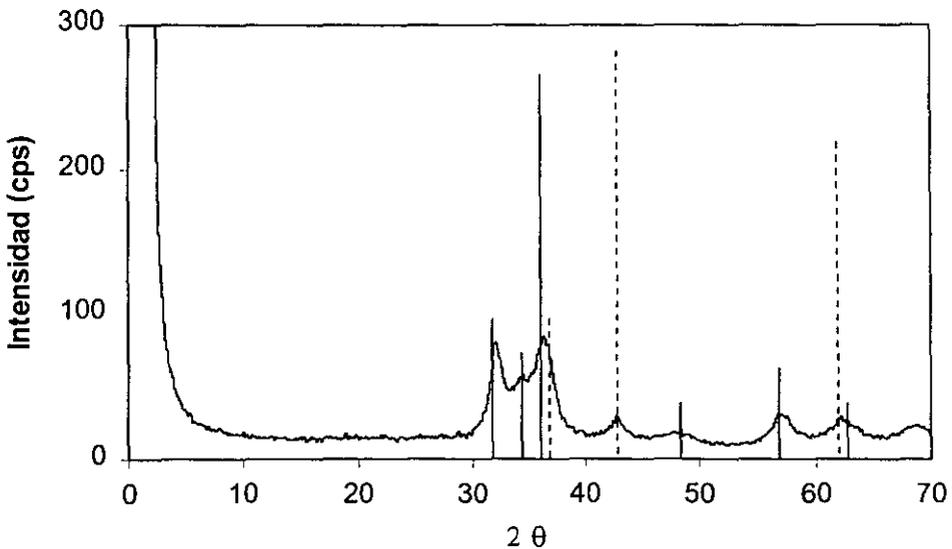


Figura 3.3. Espectro DRX de el aditivo AD(Mg:3,Zn:3).

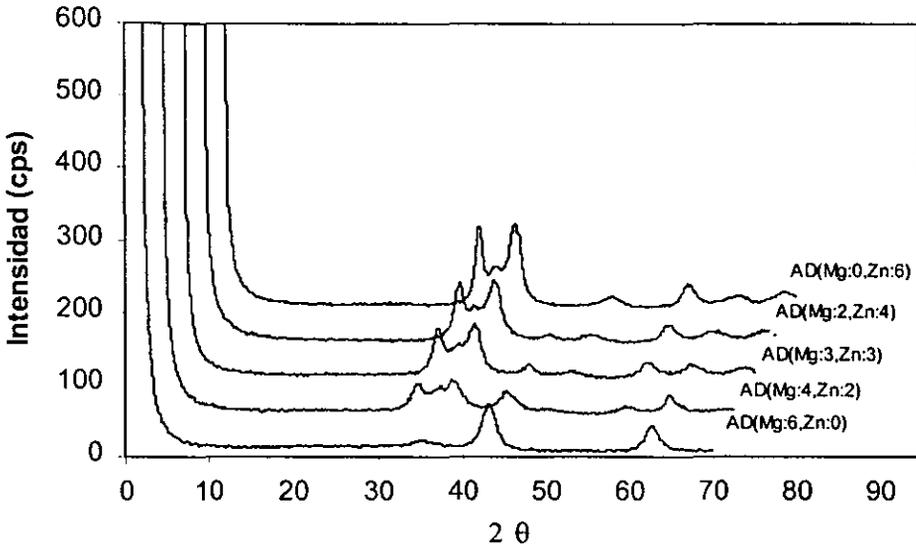


Figura 3.4. Espectros DRX de la serie de aditivos preparados.

La figura 3.4 presenta la serie completa de aditivos preparados. En ella se observa que, a medida que se aumentó la cantidad de cinc en las hidrotalcitas ternarias, se presenta en los aditivos, una mayor intensidad en los picos de la fase cristalina zincita (ZnO).

No se observa desplazamiento alguno de los picos obtenidos en los difractogramas, con respecto a los planos de las tarjetas de identificación de los materiales. Esto puede explicarse de dos maneras: los iones Zn^{2+} y Mg^{2+} tienen aproximadamente el mismo tamaño y entonces no es posible encontrar desfases en los picos del DRX en el caso de que se encuentren formado una solución sólida. Por otra parte, la ausencia de dicho desfase indicaría la formación de óxidos en forma separada. Por lo tanto y con los datos obtenidos no es posible determinar con

exactitud, si los óxidos de magnesio y cinc se encuentran como una mezcla mecánica de óxidos o como una solución sólida.

Adicionalmente, se observa que la estructura laminar de las hidrotalcitas, se destruye completamente con el tratamiento al que se sometieron para su calcinación.

3.2.2 Propiedades Texturales.

En esta sección se presentarán y discutirán los resultados obtenidos de la medición del área específica y de la distribución de volumen de poros para los aditivos preparados.

3.2.2.1 Área específica y distribución del volumen de poros.

El área específica de los aditivos preparados se muestra en la tabla 3.2. En esta se puede observar que el área de los aditivos aumenta con la cantidad de magnesio presente en estos. En la literatura [17,23] se reportan áreas específicas mayores para las hidrotalcitas Mg-Al calcinadas (AD(Mg:6,Zn:0)), en comparación con las Zn-Al (AD(Mg:0,Zn:6)). Ello explica porque al aumentar el contenido de magnesio en los aditivos, también aumenta el área específica en ellos.

Aditivo	Área específica (m²/g)
AD(Mg:0,Zn:6)	62
AD(Mg:2,Zn:4)	95
AD(Mg:3,Zn:3)	111
AD(Mg:4,Zn:2)	168
AD(Mg:6,Zn:0)	236

Tabla 3.2. Área específica de los aditivos preparados.

La distribución del volumen de poros para la serie de aditivos preparada, se presenta en la figura 3.5. En esta figura se puede observar que la muestra AD(Mg:0,Zn:6), presenta poros de alrededor de 300 Å, lo cual indica la presencia de mesoporos. En contraste, el aditivo AD(Mg:6,Zn:0) presenta mesoporos y microporos, aunque estos últimos en mayor cantidad. Cabe recordar que el aditivo AD(Mg:6,Zn:0) contiene únicamente periclasa.

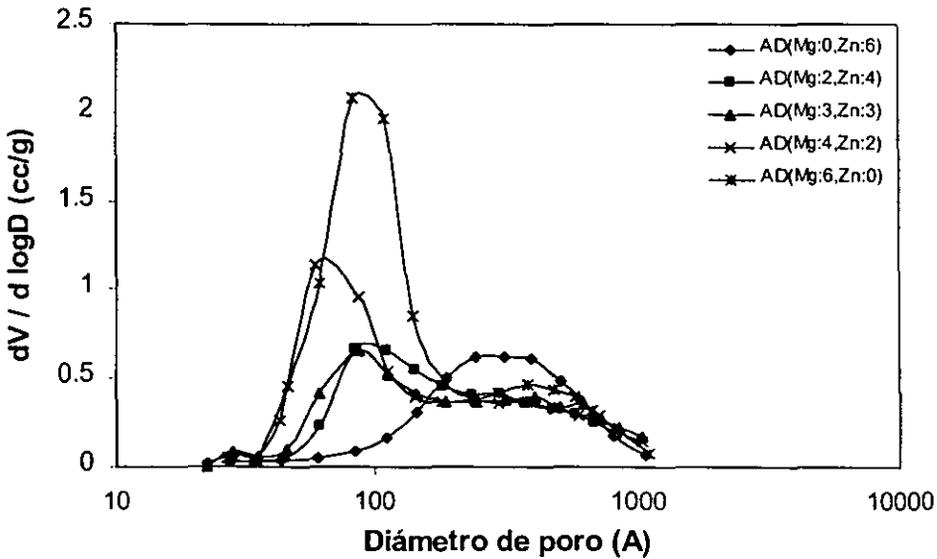


Figura 3.5. Distribución del volumen de poros para los aditivos preparados.

También en la figura 3.5 se puede observar que los aditivos AD(Mg:2,Zn:4), AD(Mg:3,Zn:3) y AD(Mg:4,Zn:2) presentan tanto microporos como mesoporos. Esto se debe probablemente a la presencia del óxido de magnesio en el aditivo (periclasa). Pues, a medida en que aumenta éste último, se incrementa asimismo la presencia de microporos en el aditivo; esto es más notorio en la muestra AD(Mg:4,Zn:2).

Se reconoce que la presencia de microporos esta relacionada de manera directa con el área específica. Es por ello que se observa un incremento en el área a medida que aumenta la cantidad de periclasa en el aditivo.

Cabe mencionar que se esperaría que el área específica y la distribución del volumen de poros fueran propiedades importantes en la determinación del mejor aditivo. Sin embargo, hay que recordar que lo que nos interesa es la presencia de los óxidos, ya que estos son los que van a absorber el SOx para formar los sulfatos metálicos.

3.2.3 TGA-SOx.

La técnica TGA-SOx permitió evaluar la actividad catalítica de los aditivos preparados. Para ello, como se mencionó anteriormente, fue necesario someter los materiales a pruebas de absorción y reducción; con el fin de cuantificar estas dos propiedades que poseen los aditivos.

Es necesario recordar, que en el regenerador de la unidad FCC, donde predomina una atmósfera oxidante, se lleva a cabo la captura ó absorción del SO₂, y en el reactor (atmósfera reductora) se efectúa la regeneración del aditivo. Para nuestras muestras, la absorción del SO₂ se llevo a cabo a la temperatura existente en el regenerador de la unidad industrial (650 °C). En forma similar, la regeneración del aditivo se llevo a cabo a 550 °C, debido a que el reactor opera aproximadamente a esta temperatura; en contraste con las temperaturas reportadas en la literatura [3], que son 100 °C más elevadas. Sólo cuando los aditivos sintetizados no se regeneran de manera adecuada se incrementaba la temperatura de reducción a 650 °C.

3.2.3.1 Absorción.

Los resultados obtenidos de las pruebas de absorción y reducción, a las cuales se sometieron los aditivos se presentan en la tabla 3.3. En esta se presenta la ganancia en peso, por la formación del sulfato correspondiente, que tuvieron los aditivos al encontrarse en presencia de una mezcla de aire-SO₂ a 650 °C, así como por la pérdida en peso ocurrida por la reducción de los sulfatos en presencia de hidrógeno a 550 °C.

Aditivo	% Zn	Absorción (% peso)	Reducción (% peso) 550°C	Reducción (% peso) 650 °C
AD(Mg:0,Zn:6)	46.12	69.56	63.32	11.65
AD(Mg:2,Zn:4)	34.03	76.00	33.75	29.93
AD(Mg:3,Zn:3)	26.96	80.13	31.14	39.59
AD(Mg:4,Zn:2)	19.08	89.04	27.66	53.88
AD(Mg:6,Zn:0)	0	127.09	10.19	113.51

Tabla 3.3. Resultados de las pruebas TGA-SO_x para los diversos aditivos preparados.

En el caso del aditivo AD(Mg:0,Zn:6), presenta una absorción del 69.5 % en peso. En contraste, la muestra AD(Mg:6,Zn:0) observó un aumento del 127% en el peso, lo cual indica que el óxido de magnesio posee una mayor capacidad másica de absorción hacia el SO_x, en comparación con el óxido de cinc.

Los aditivos con composiciones intermedias, AD(Mg:2,Zn:4), AD(Mg:3,Zn:3) y AD(Mg:4,Zn:2), presentan valores de absorción entre los pesos de los aditivos AD(Mg:0,Zn:6) y AD(Mg:6,Zn:0). Cuando la absorción se reporta como % en peso ganado, la capacidad de absorción del SO_x aumenta en

función del contenido de magnesio (tal vez como periclasa). Este era un resultado que se esperaba, ya que se ha reportado en la literatura que el óxido de magnesio por sus propiedades básicas presenta una buena reactividad hacia el SOx [3]. En contraste, el óxido de cinc (zincita) es un material que presenta, con relación al peso ganado, una reactividad moderada, medida en % en peso ganado, hacia el SOx.

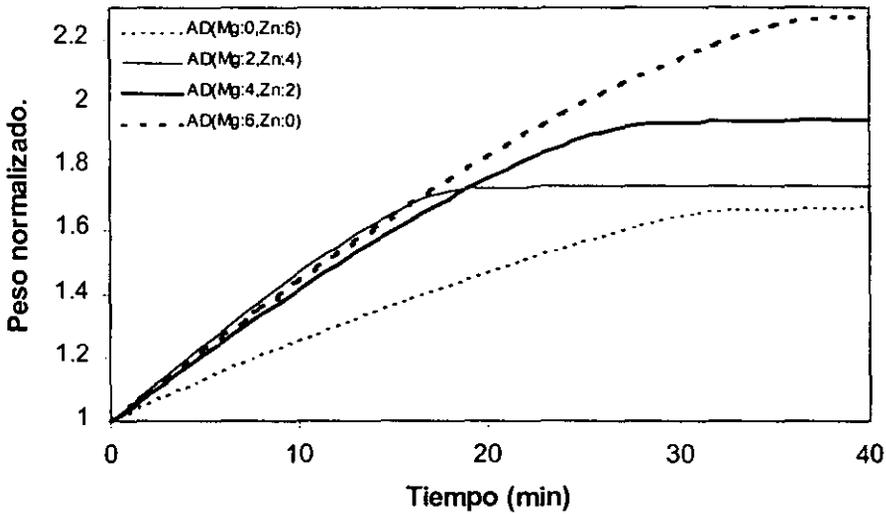


Figura 3.6. Curvas de absorción de la prueba TGA-SOx, para cada uno de los aditivos preparados.

En la figura 3.6 se presentan las curvas de absorción del SOx, para los aditivos preparados. En ella se observa que, la muestra AD(Mg:2,Zn:4) presenta la mayor pendiente, siendo entonces el aditivo que presenta la mayor velocidad de absorción hacia el SO₂, no obstante su capacidad de absorción es de las menores pues presenta el menor aumento en peso. En cuanto las muestras AD(Mg:4,Zn:2) y AD(Mg:6,Zn:0) presentan velocidades de absorción muy parecidas al aditivo AD(Mg:2,Zn:4). Pero, sus capacidades de absorción son mayores. Finalmente, el aditivo

AD(Mg:0,Zn:6) presenta la menor velocidad de absorción en comparación con los otros materiales preparados. En la tabla 3.4 se presentan las velocidades de absorción obtenidas a partir de las pruebas de actividad catalítica.

Aditivo	Velocidad (mg SO ₃ /mgcat min)
AD(Mg:0,Zn:6)	0.0217
AD(Mg:2,Zn:4)	0.0436
AD(Mg:4,Zn:2)	0.0363
AD(Mg:6,Zn:0)	0.0381

Tabla 3.4. Velocidades de absorción del SO₃, obtenidas a partir de las pruebas TGA-SOx.

Los datos experimentales indican que no existe una relación entre la velocidad de absorción y la ganancia en peso (ver tabla 3.3) que presentan los aditivos al estar expuestos a una corriente de SO₂-aire. Sin embargo, se debe tener en consideración que en el regenerador de la unidad FCC, donde se efectúa la absorción del SO₂, el catalizador permanece un tiempo promedio de 20 min, lo cual obliga a que tanto la velocidad y la capacidad de absorción sean elevadas.

Como ya se indicó, se observa que al aumentar la cantidad de magnesio en las hidrotalcitas, también aumenta la capacidad de absorción en los materiales. Para investigar el tipo de relación entre la absorción y la presencia del MgO (o en su caso el ZnO) se presenta la figura 3.17. Partiendo de la hipótesis de que los únicos materiales que absorben son los óxidos de Mg y Zn. En dicha gráfica se muestra en el eje de las abscisas, el % molar de óxido de Mg respecto a esos materiales. Para las ordenadas se tienen las moles de SO₃ absorbidas por gramo de aditivo. Como guía

adicional se presentan dos líneas. La inferior representa el caso en que se considera que solamente el óxido de magnesio es el responsable de la absorción del SO_3 . La línea superior representa el caso donde se considera que en la absorción participan los dos óxidos ($\text{MgO} + \text{ZnO}$). Ambas tendencias lineales representan entonces, la absorción teórica de los aditivos. En principio se esperaría que todos los materiales que se evaluaran estuvieran dentro de esos casos límite. Si bien, la mayoría de los materiales siguen ese comportamiento. Destaca el aditivo que contiene únicamente Zn, pues tiene una absorción molar mayor que la absorción máxima teórica (absorción de una mol de SO_2 por mol de $(\text{MgO} + \text{ZnO})$). Lo cual sugiere la posibilidad de que la alúmina o un compuesto tipo espínela Zn-Al, formada posiblemente durante la calcinación, este participando en el proceso de absorción.

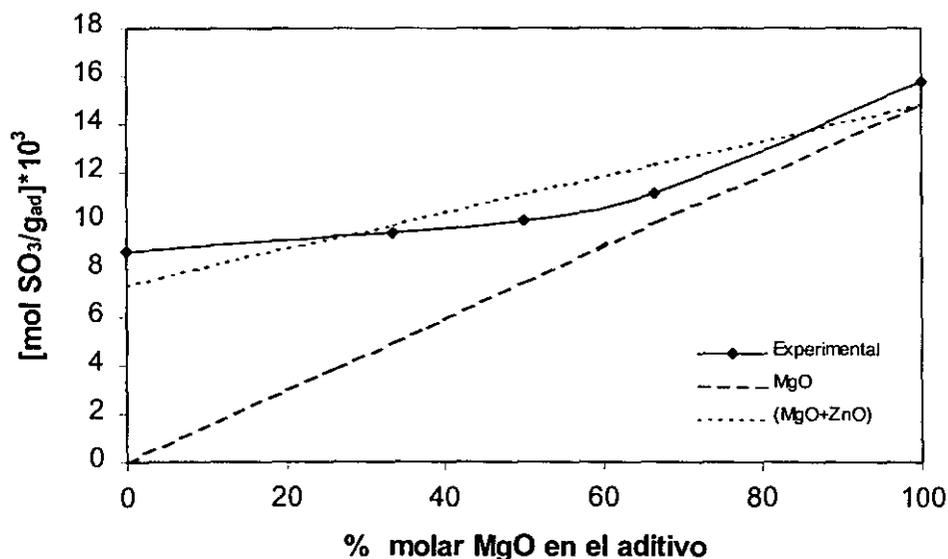


Figura 3.7. Absorción del SO_3 en relación con la cantidad de MgO presente en los aditivos.

3.2.3.2 Reducción.

Se espera que cuando los sulfatos de este tipo de materiales se expongan a una atmósfera reductora; se regeneren dando lugar al óxido respectivo y ácido sulfhídrico. Esta es la razón de la pérdida de peso en las figura 3.8. Para simular las condiciones industriales, la reducción de los sulfatos se llevó a cabo en presencia de hidrógeno, a una temperatura de 550 °C.

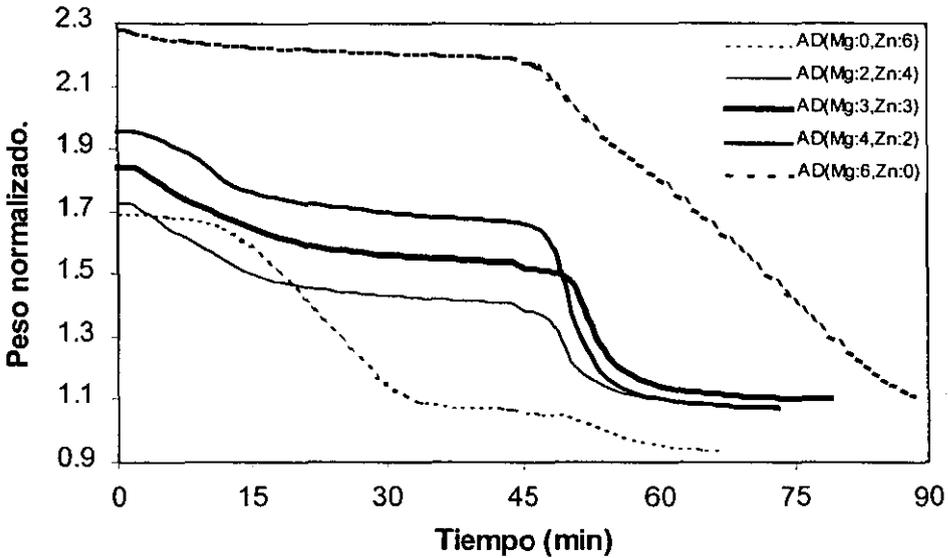


Figura 3.8. Curvas de reducción de los sulfatos formados. Obtenidas a partir de las pruebas TGA-SO_x realizadas.

De las curvas de reducción de los sulfatos respectivos, el aditivo AD(Mg:0,Zn:6) demostró un comportamiento curioso. Además de que fue el aditivo que exhibió una saturación molar mayor a la estequiométrica, por otra parte presentó la mayor reducción (a 550 °C, 63.32 %), de los aditivos preparados. Siendo un aditivo con Zn, este resultado es contrario a lo reportado por A. Corma [2]. Sin embargo, existe un cierto periodo de

tiempo (aprox. 12 min.) donde a pesar de la presencia de hidrógeno no inicia la regeneración.

El segundo descenso pronunciado, que se observa en todas las curvas, corresponde al aumento de la temperatura de regeneración a 650°C. Con esta temperatura el aditivo basado únicamente en Zn. También es el que mejor se regenera y se regenera más allá del peso original. Lo cual podría explicarse considerando que con la reducción parte del ZnO llega hasta el Zn metálico.

El comportamiento curioso del aditivo AD(Mg:0,Zn:6) puede explicarse considerando que se requiere un periodo de inducción, durante el cual se generan especies que participan activamente en la reducción. Se puede teorizar que son las especies reducidas del cinc (oxisulfuros, óxidos no estequiométricos o incluso quizá el metal mismo) los posibles centros iniciadores de la regeneración.

Comparando la reducción alcanzada por el aditivo de referencia AD(Mg:6,Zn:0) con la que logran los aditivos donde está presente el Zn como lo son AD(Mg:2,Zn:4), AD(Mg:3,Zn:3) y AD(Mg:4,Zn:2), se observa una mayor regeneración de estos últimos, y cuyas pérdidas en peso fueron de 33.75, 31.14 y 27.66 % respectivamente a 550°C. Mientras que la muestra AD(Mg:6,Zn:0), presentó una pérdida en peso de solamente 10.19 %. Se concluye entonces que la presencia del cinc ayudó a la reducción de los materiales. Adicionalmente, no se puede descartar la existencia de interacciones entre el cinc y el magnesio que eviten una regeneración más completa en los materiales. Hay que destacar que los aditivos empleados en el presente trabajo, y en especial los que contienen cinc, presentan una

reducibilidad superior a aquellos materiales que fueron probados con anterioridad en otros estudios [2, 3], como lo fueron el MgO puro y las espinelas Mg-Al.

Tomando en consideración que el gas a absorber es un gas ácido (SO_2), se piensa que la basicidad del material absorbente es una característica importante. En la figura 3.7 se muestra que los aditivos preparados presentan una muy buena absorción, prácticamente hasta una saturación estequiométrica, pues todos los materiales empleados en este trabajo son muy básicos. En especial en el caso del cinc se debe tener en consideración, adicionalmente, su avidez por los compuestos de azufre¹. Por tanto en igualdad de condiciones en los materiales, los compuestos con cinc podrían presentar otra propiedad adicional para explicar la elevada capacidad que tienen los aditivos de cinc para absorber el SO_3 .

Por otra parte, se reconoce la importancia de la estructura cristalina superficial. Y una mejor explicación y/o una explicación más completa se obtiene al usar técnicas superficiales. Por ejemplo, se debe realizar trabajo para identificar cuales son las especies de zinc reducidas que se sospecha participan en la regeneración. No se debe descartar la posibilidad de la formación de una solución sólida de $\text{Mg-Zn/Al}_2\text{O}_3$ y que esa solución sólida participe en los mecanismos de regeneración. Otra cuestión sin resolver se refiere a la localización y posible participación del aluminio en este tipo de compuestos (se debe recordar que todos los aditivos preparados se regeneran mejor que el óxido de magnesio por si mismo, o que las espinelas Mg-Al), pues, en las pruebas DRX no se observa alguna fase

¹ Es importante mencionar que el óxido de cinc es empleado como guardas de azufre antes de enviar el combustible a reformación catalítica, por ello se considera que este óxido de cinc es un compuesto que permite eliminar con facilidad el azufre.

cristalina correspondiente al aluminio. Sin embargo, en IR-CO₂ se observa claramente una banda que podría asignarse a sitios ácidos de Lewis sobre aluminios no saturados.

Por lo tanto, es necesario realizar un estudio más profundo del sistema en cuestión, para explicar y en su momento mejorar el desempeño de estos aditivos.

CONCLUSIONES

*Lo más importante en la vida,
no es darse jamás por satisfecho de sí mismo,
o de sus conocimientos,
o de las pequeñas victorias,
sino apuntar cada día a mejores triunfos,
a valores más duraderos.*

CONCLUSIONES

Se determinó que existen dos factores que influyen en forma directa sobre la síntesis de las hidrotalcitas, la velocidad de goteo y el pH de coprecipitación. El estudio de solubilidad permitió determinar los valores de pH requeridos para la síntesis de las hidrotalcitas ternarias, los cuales fueron los siguientes:

COMPUESTO	pH DE SÍNTESIS
HT(Mg:0,Zn:6)	7.5
HT(Mg:2,Zn:4)	7.5
HT(Mg:3,Zn:3)	7.5
HT(Mg:4,Zn:2)	8.5
HT(Mg:6,Zn:0)	9.5

Donde se destaca que para la síntesis de hidrotalcitas ternarias con altos contenidos de Zn, el pH de síntesis debe de ser menor que el de la hidrotalcita Mg-Al.

Respecto a la estructura de las hidrotalcitas ternarias, es difícil establecer la posición del cinc. Existe un desplazamiento mínimo de los picos en los espectros XRD lo que sugiere la sustitución del Mg por el Zn en la estructura cristalina. Por otra parte, dado que los radios atómicos son muy parecidos, difícilmente se podría esperar una variación en la constante de celda.

Los difractogramas de los productos de la calcinación de las hidrotalcitas, presentaron solo dos fases cristalinas, la zincita (ZnO) y la periclasa (MgO). Se debe destacar que por DRX no se observan algún tipo de compuestos de aluminio. Lo que nos podría indicar que se formó únicamente una mezcla de los dos óxidos referidos. El problema del tamaño similar de los iones de Zn y Mg también se refleja en estos compuestos por lo cual es difícil la observación de una posible solución sólida.

La evaluación de los aditivos por la técnica TGA-SO_x, determinó que la presencia del óxido de magnesio incrementa el porcentaje de absorción másico que presentan los materiales. En contraste la absorción molar es buena para todos los aditivos estudiados.

La presencia del cinc en los aditivos permitió que la regeneración de estos fuera mayor, en comparación con el proveniente de la hidrotalcita Mg-Al, bajo las condiciones del reactor de la unidad FCC.

Los productos de la calcinación de la hidrotalcitas sintetizadas presentan una elevada basicidad. Sin embargo, y respecto a la evaluación DESO_x, la propiedad de absorción de los compuestos de azufre por el cinc parece ser una de las propiedades más importantes.

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

*La felicidad es una mariposa que,
si la persigues,
siempre está justo más allá de tu alcance;
sin embargo, si te sentaras en silencio,
podría posarse sobre ti.*

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. Apaud. Cap. 18, Química de la troposfera.
2. Corma, A.; Palomares, A.E.; Rey, F.; Appl. Catal. B: Environmental, 4, 1994, 29-43.
3. Bhattacharya, A.A.; Woltermann, G.M.; Yoo, J.S.; Karch, J.A.; Cormier, W.E.; Ind. Eng. Chem. Res. 1988, 27, 1356-1360.
4. Apaud. Cap. 7, Proceso FCC.
5. Rueda R.,R.; Gaceta IMP. Segunda época, año II, 71, 1999.
6. Cheng, W. C.; Kim, G.; Peters, A.W.; Zaho, X.; Rajagolpalan, K.; Catal. Rev. Sci. Eng., 40, 1998, 39-79.
7. Yoo, J.S.; Bhattacharyya, A.A.; Raldowski, C.A.; Ind. Eng. Chem. Res. 30, 1991, 1444-1448.
8. Shen, J.; Kobe, J.M.; Chen, Y.; Dumesic, J.A.; Langmuir, 10, 1994, 3902-3908.
9. Cavani, F.; Trifiró, F.; Vaccari, A.; Catalysis Today, 11, 1991, 173-301.
10. Pedraza, F.L; Cuevas, R.; Salmones, J.; Ramírez, J. Trabajo no publicado.
11. Patente mexicana en trámite.
12. Cheng, W. C.; Kim, G.; Peters, A.W.; Zaho, X.; Rajagolpalan, K.; Catal. Rev. Sci. Eng., 40, 1998, 39-79.
13. Marchi, A.J.; Di Cosimo, J.I.; Apesteguía, CR.; XI Simposio Iberoamericano de Catálisis, Guanajuato México, 1988.
14. Corma, A.; Palomares, A.E.; Rey, F.; Márquez, F.; J. Catal. 170, 1997, 140-149.
15. Klopogge, J.T.; Frost, R.L.; Phys. Chem. Chem. Phys., 1, 1999, 1641-1647.

16. Scherrer, P.; *Göteborgs Nachrichten*, 2,98,1918.
17. Crespo, I.; Barriga, C.; Rives, V.; Ulibarri, M.A.; *Solid State Ionics*, 101-103, 1997, 729-735.
18. Charlot, *Química analítica general*, vol. 1, Edit. Alhambra, Madrid, España, 1977.
19. Sánchez Valente, J.; Figueras, F.; Gravelle, M.; López, J.; Besse, J.P.; *J. Catal.* 189, 2000, 370-381.
20. Sato, T.; Wakabayashi, T.; Shimada, M.; *Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev.* 25, 1,1986, 89-92.
21. López, T.; Ramos, E.; Bosch, P.; Asomoza, M.; Gómez, R.; *Materials letters*, 30, 1997, 279-282.
22. Klopogge, J.T.; Frost, R.L.; *J. Solid State Chem.* 146, 1999, 506-515.
23. Di Cosimo, J.I.; Díez, V.K.; Xu, M.; Iglesia, E.; Apesteguía, C.R.; *J. Catal.* 178, 1998, 499-510.
24. Morferra, C.; Magnacca, G.; *Catálisis Today*, 27, 1996, 497.
25. De Boer, J. H.; *J. Colloid & Interface Sci.*, Vol. 21, 1958, 405.
26. Smith, J.M.; *Ingeniería de la cinética química*, 3a ed., Edit. Compañía editorial continental, México D.F., 1991.
27. Béres, A.; Pálincó, I.; Kiricsi, I.; Nagy, J.B.; Kiyozumi, Y.; Mizukami, F.; *Appl. Catal. A: General*, 182, 1999, 237-247.