

00521  
71



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

FACULTAD DE QUÍMICA

"ESTUDIO DEL EFECTO DEL NIOBIO  
EN TRAMPAS DE VANADIO Y REDUCTORES DE SOX  
PARA EL PROCESO FCC"

TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE  
INGENIERO QUÍMICO

P R E S E N T A :

ENRIQUE HUERTA CEDILLO

UNAM a difundir en formato electrónico  
el contenido de esta tesis.  
NOMBRE: Enrique Huerta  
Cedillo  
FECHA: 10 Julio 2003



MÉXICO, D.F.

2003.



EXAMENES PROFESIONALES  
FAC. DE QUÍMICA



Universidad Nacional  
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

**Biblioteca Central**



**UNAM – Dirección General de Bibliotecas**  
**Tesis Digitales**  
**Restricciones de uso**

**DERECHOS RESERVADOS ©**  
**PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL**

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

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

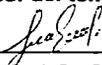
**Jurado asignado:**

**Presidente:** Prof. Luis Cedeño Caero  
**Vocal:** Prof. Rogelio Cuevas García  
**Secretario:** Profra. María Rafaela Gutiérrez Lara  
**1er. Suplente:** Prof. Rodolfo Ruiz Trejo  
**2do. Suplente:** Prof. Juvenal Flores de la Rosa

**Sitio donde se desarrolló el tema:**

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

**Asesor del tema:**



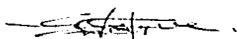
Dr. Luis Cedeño Caero.

**Supervisor técnico:**



M. en I. Luis Carlos Ordoñez López.

**Sustentante:**



Huerta Cedillo Enrique.

**TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN**

## AGRADECIMIENTOS

A mi mamá, Sra. Graciela Cedillo, por darme la oportunidad de realizar este sueño, por el gran esfuerzo que ha hecho para juntos estemos en este momento, por apoyarme y confiar siempre en mí, muchas gracias.

A mis hermanos Alvaro, Consuelo y Vanessa por todos los momentos que hemos vivido, por su apoyo brindado, por su espera, muchas gracias.

Al Sr. Jorge Barrera por el apoyo y cariño brindado a mi mamá, a mi familia y a mí.

Al Dr. Luis Cedeño Caero, director de esta tesis, le agradezco por haberme dado la oportunidad de pertenecer a su grupo y a este proyecto, por su amistad, sus comentarios, sus sugerencias y por sus conocimientos compartidos, muchas gracias.

Al M. en I. Luis Carlos Ordóñez López, por su amistad, por sus comentarios, recomendaciones y consejos, por su apoyo total en el trabajo experimental a lo largo de mi permanencia en la UNICAT, muchas gracias.

A los profesores del jurado:

Dr. Luis Cedeño Caero  
M. en C. Rogelio Cuevas García  
I.Q. María Rafaela Gutiérrez Lara  
I.Q. Rodolfo Ruiz Trejo  
I.Q. Juvenal Flores de la Rosa.

por su colaboración y apoyo a este trabajo, por la revisión y comentarios al mismo.

Al grupo de profesores e investigadores de la UNICAT, Dr. Jorge Ramírez, Dra. Aída Gutiérrez, M. en C. Rogelio Cuevas e I.Q. Perla Castillo; por los comentarios realizados a este proyecto y por la amistad y apoyo brindado en mi estancia en la UNICAT.

A la Q. I. María Cecilia Salcedo Luna, de la Unidad de Servicios y Apoyo a la Investigación (USAI) por la realización de las pruebas de DRX.

Al M. en C. Rogelio Cuevas García, por la realización de las pruebas de DTA-TGA y DeSOx.

Al Q. Iván Puente, por la realización de las pruebas de SEM-EDX.

Al Instituto Mexicano del Petróleo (IMP), a través del Proyecto D1020, por la facilidad y apoyo a este trabajo.

A mis tíos, primos y familiares; que en algún momento me brindaron su apoyo y confianza, gracias.

A mis amigos de la facultad y de la alberca, que me brindaron su amistad, confianza y apoyo, ellos saben quienes son.

Al Prof. Raúl Porta, por su apoyo, su amistad y su confianza hacia mí, gracias.

Al Psicolog. Francisco J. G. Soriano, por su amistad y sus bien intencionados consejos.

A mis amigos Armando Velázquez, Fabricio, Oscar, Héctor, Mario, Juan Antonio y Emiliano; por su amistad a lo largo de mi formación dentro de la universidad.

A los compañeros tesisistas, miembros y trabajadores de la UNICAT, por brindarme su amistad, apoyo y las facilidades para la realización de esta tesis.

En especial, GRACIAS a Eric Ramírez, Erika Almeraya y Erik Aguirre, por su ayuda en los trámites de esta tesis, por su valiosa amistad y cariño.

Y a esa persona tan especial, con la que comparto grandes momentos, por su apoyo incondicional, por sus palabras de motivación, cariño, razonamiento y de coraje, por estar en estos momentos conmigo, por soportarme, por ser un verdadero ángel, a ti, muchas gracias.

EHC

7

**Dedicado:**

A ti, mamá, por que mereces ser reconocida como esa gran mujer, fuerte y trabajadora, que supo sacarnos adelante a mis hermanos y a mí, por que eres lo más hermoso que tenemos, con todo mi corazón, para ti.

A mis hermanos Alvaro, Consuelo y Vanessa y a esas dos chiquitas Valeria y Arizbeth por que esperamos juntos éste momento por que hemos soportado mucho.

A ti,  
por que, de ti, he aprendido mucho,  
por que eres parte de esto,  
por que eres parte de mí,  
por que estás conmigo,  
con todo mi corazón.

Por que los quiero y los amo,  
y por que hemos vivido momentos difíciles, para todos ustedes.

**EHC.**

# PAGINACION

# DISCONTINUA

# ÍNDICE

<b>ÍNDICE</b>	
<b>CAPÍTULO 1. <u>Introducción.</u></b>	<b>1</b>
<b>CAPÍTULO 2. <u>Antecedentes.</u></b>	<b>5</b>
2.1. El proceso de desintegración catalítica y su desarrollo.	6
2.2. El catalizador FCC.	9
2.3. Contaminación en el proceso FCC.	11
2.3.1. Contaminación por emisión de gases (SOx).	11
2.3.2. Contaminación metálica.	13
2.4. Desarrollo de óxidos ternarios de Ti-Al-Mg.	14
2.5. Objetivos.	17
Referencias bibliográficas.	18
<b>CAPÍTULO 3. <u>Trabajo experimental.</u></b>	<b>19</b>
3.1. Síntesis de los materiales.	20
3.1.1. Síntesis de los materiales por el método sol-gel.	21
3.2. Caracterizaciones de los materiales preparados.	23
3.2.1. Determinación de área BET, tamaño y distribución de poros.	23
3.2.2. Determinación de propiedades ácido-base por Espectroscopía de infrarrojo por piridina adsorbida.	24
3.2.3. Difracción de Rayos X (DRX).	27
3.2.4. Caracterización por Análisis Térmico Diferencial (DTA) y Análisis Termogravimétrico (TGA).	28
3.3. Pruebas para determinar la capacidad de captura de contaminantes (SOx) y de vanadio.	29
3.3.1. Adsorción-desorción y efecto de los SOx en la captura de vanadio.	30
3.3.2. Prueba hidrotérmica para la captura de vanadio y su efecto en la remoción de SOx.	32
3.3.3. Adsorción atómica.	35
Referencias bibliográficas.	36
<b>CAPÍTULO 4. <u>Resultados y discusión.</u></b>	<b>37</b>
4.1. Propiedades texturales.	38
4.2. Propiedades ácido-base por espectroscopía de infrarrojo por piridina adsorbida.	41

4.3. Propiedades estructurales (DRX).	44
4.4. Análisis térmico diferencial y análisis termogravimétrico (DTA-TGA).	50
4.5. Pruebas de adsorción-desorción de SOx.	55
4.5.1. Remoción de SOx de óxidos ternarios sin dopar y dopados con niobio.	55
4.5.2. Influencia del vanadio capturado en la remoción de SOx por óxidos ternarios dopados con niobio.	59
4.6. Determinación de la captura de vanadio por absorción atómica (AA).	63
4.6.1. Determinación de la captura de V por absorción atómica en muestras sin adsorción de SOx.	63
4.6.2. Influencia de los SOx en la captura de vanadio	67
Referencias bibliográficas	70
CONCLUSIONES.	72
APÉNDICE A.	76
Cálculo sobre la composición de los óxidos ternarios dopados con niobio.	
APÉNDICE B.	82
Cálculo de las cantidades de remoción y velocidades de adsorción y desorción de SOx.	
APÉNDICE C.	85
Cálculo de los porcentajes de captura de vanadio.	
ANEXO 1.	88
Isotermas de adsorción-desorción de N <sub>2</sub> y distribución de tamaño promedio de poros.	
ANEXO 2.	95
Espectros de IR por piridina adsorbida.	
ANEXO 3.	100
Termogramas obtenidos por DTA-TGA.	

*CAPÍTULO 1*

**INTRODUCCIÓN**

## **1. INTRODUCCIÓN.**

Dada la problemática por los diferentes tipos de contaminación que se presenta en las unidades de desintegración catalítica (FCC), y las regulaciones ambientales que tiene que cumplir, PEMEX-Refinación se ha visto en la necesidad de dar seguimiento al desarrollo de nuevos materiales o aditivos catalíticos capaces de reducir estos diferentes tipos de contaminación.

Los tipos de contaminación que existen en las unidades FCC son muchos, entre los cuales, los dos de gran interés son:

- Contaminación por emisión de gases. Actualmente, el aumento de crudo maya en la carga de alimentación al proceso FCC, propicia un aumento en las emisiones de óxidos de azufre al medio ambiente, debido al gran contenido de azufre presente en la carga.
- Contaminación metálica. Así como el azufre, la carga de crudo alimentado al proceso FCC también contiene una gran cantidad de metales como el níquel, hierro, sodio y vanadio, teniendo éstos un gran impacto dañino en la actividad catalítica del catalizador FCC.

Por lo que, ambos tipos de contaminación han promovido investigaciones en el desarrollo de nuevos aditivos capaces de disminuir el impacto ambiental y económico que se generan.

De los reductores de emisiones contaminantes, se espera que cumplan con la normatividad ambiental con un mínimo de impacto en la rentabilidad de producción de la unidad FCC. Referente a las características que éstos materiales deben presentar, son: no afectar la actividad catalítica del catalizador, mayor eficiencia, durabilidad y

capacidad de reducir óxidos de azufre. Por lo que se buscan ventajas y beneficios en su aplicación industrial, abatiendo costos de aditivación y flexibilidad en la operación de la unidad FCC.

La contaminación metálica, específicamente por vanadio, ha sido reducida mediante el uso de aditivos llamados "trampas de vanadio", los cuales han presentado buenas características de captura del metal, usando óxidos inorgánicos como la titania.

El costo económico y el descenso de la rentabilidad que se generan por dicha contaminación, son muy significativos, ya que se pierde una gran cantidad de catalizador por su desactivación. Así pues, en la regeneración de éste, es necesaria la alimentación de catalizador fresco, presentándose pérdidas económicas. Por lo que las soluciones que se buscan deben de ser rentables y prácticas.

En base a lo anterior, el presente trabajo se enfoca al desarrollo de nuevos materiales capaces de reducir la problemática de contaminación, usando óxidos ternarios de Ti-Al-Mg.

Los estudios realizados a los óxidos ternarios han mostrado que son capaces de reducir los efectos de los dos tipos de contaminación simultáneamente, incluso se ha determinado un rango de concentraciones de sus componentes, pero con la necesidad de darles una mejor estabilidad y lograr mejores características texturales, cristalográficas y de captación de contaminantes, se doparon con óxido de niobio. El cual, se creó puede propiciar en el sistema ternario una mejoría en sus cualidades. Por lo que, en el presente trabajo se estudia el efecto del niobio sobre los óxidos ternarios. La preparación de los materiales se llevó a cabo por

el método sol-gel, mediante el cual permite obtener óxidos con buenas características texturales.

Se evaluaron las propiedades texturales de los materiales como son: el área superficial y porosidad mediante el método BET y BJH respectivamente. Se determinaron sus propiedades ácido-base por espectroscopia de infrarrojo por piridina adsorbida (FTIR-PyD). Se realizaron estudios por difracción de rayos X (DRX), así como un análisis térmico y termogravimétrico (DTA-TGA). La capacidad de remoción de óxidos de azufre se llevó a cabo mediante la adsorción-desorción de éstos en una pequeña cantidad de muestra, también se determinaron las velocidades de adsorción y desorción con la que los aditivos retienen los SOx contaminantes. La capacidad de captura de vanadio se llevó a cabo mediante tratamientos hidrotérmicos, en los cuales se mezclaron muestras de aditivos con un catalizador FCC contaminado en una relación 20/80 % peso, donde el aditivo llevaba a cabo su función de captura y por un análisis de absorción atómica se determinó la cantidad de vanadio en él. Se realizaron pruebas de remoción de SOx y el efecto de éstos en la captura de vanadio, y viceversa, la captura de vanadio y el efecto en la remoción de SOx.

Por lo que, el objetivo del presente trabajo es estudiar el efecto de incorporar el óxido de niobio en óxidos ternarios de Ti-Al-Mg, con diferentes contenidos de titanio y magnesio. Se espera obtener mejores resultados de remoción y captura de contaminantes ambientales y metálicos. Consecuentemente, se seleccionaran las cantidades óptimas de cada material, para optimizar el uso eficiente y práctico de éstos aditivos.

*CAPÍTULO 2*

**ANTECEDENTES**

## **2. ANTECEDENTES.**

El desarrollo de la industria de la refinación se ha visto incrementada en los últimos años, debido a la demanda de productos petrolíferos de mayor valor comercial, obtenidos a partir de la transformación de fracciones intermedias y pesadas del petróleo. La obtención de dichos productos se ha llevado a cabo a través de la utilización de diferentes procesos, que con el paso del tiempo se han desarrollado y mejorado, específicamente en las condiciones de operación y en el desarrollo de catalizadores y materiales para su utilización. Respecto a la desintegración, los procesos han cambiado, desde la desintegración térmica hasta el proceso más actual, como lo son las unidades de desintegración catalítica en lecho fluidizado.

### **2.1. El proceso de desintegración catalítica y su desarrollo.**

La desintegración en la industria del petróleo es una operación muy importante, ya que se utiliza para la conversión de hidrocarburos pesados a productos más ligeros y de mayor valor comercial. En un principio, la obtención de productos petrolíferos se llevó a cabo mediante la utilización de un proceso de craqueo térmico que requería de la destilación del crudo y un calentamiento de las fracciones pesadas, dicho proceso implicaba la ausencia de catalizadores y dependía del calor para promover las reacciones. Debido a que los rendimientos de gasolina sólo alcanzaban un 20% del volumen de carga y que el octanaje alcanzado era de 50 a 55, se introdujeron al proceso catalizadores como el tetraetilo de plomo, teniendo en el proceso un rendimiento de gasolina del 60% y un octanaje de 79, pero este catalizador originó defectos en las gasolinas obtenidas.

Otro catalizador usado fue el cloruro de aluminio, el cual presentó la desventaja de su difícil recuperación del residuo, y se tenían pérdidas económicas, ya que dicho catalizador es de un alto costo económico.

Posteriormente apareció el proceso de lecho fijo (Unidad Houdry) que usaba una arcilla activada, con la implementación del proceso se descubrió que el carbón depositado en la arcilla que se formaba durante la reacción podía ser quemado y así regenerar el catalizador y restaurarle su actividad catalítica. El proceso era cíclico y comprendía un ciclo de reacción de 10 minutos, otros 10 minutos para cambio de válvulas de purga y otros 10 a 20 minutos para la regeneración del catalizador.

También aparecieron otros procesos como el proceso T.C.C. (Proceso Termoform de Craqueo Catalítico) que usaba un lecho móvil de catalizador que bajaba por gravedad a través de la zona de reacción y subía por un elevador, pasaba a un horno donde caía por gravedad donde se quemaba el carbón depositado y volvía a subir en unos cubos para su rehuso. El catalizador que utilizaba era granular tamaño malla 8 y después se usó un catalizador de esferas de arcilla.

En su momento, las unidades de craqueo catalítico en lecho móvil fueron el mayor avance de la refinación, debido a los dispositivos y sistemas que se inventaron para hacer frente a la problemática de desplazamiento del catalizador, de termopemuta y de erosión o atrición; pero fueron éstos los que propiciaron el desarrollo de nuevas tecnologías y promovieron el estudio de nuevos sistemas de fase mixta (vapores y sólidos), que a su vez desembocaron en el proceso más importante en la refinación del petróleo, el proceso de desintegración

catalítica en lecho fluidizado o Fluid Catalytic Cracking (FCC), véase Figura 2.1.

Una unidad FCC o de desintegración catalítica en lecho fluidizado consiste de dos partes importantes, una que corresponde al reactor o "riser"; y de un regenerador. En el reactor se lleva a cabo el craqueo o reacción de desintegración de las fracciones del petróleo, y en el regenerador se lleva a cabo la calcinación y la separación del coque que se deposita en la superficie del catalizador durante el cracking. El coque que se deposita en el catalizador implica una desactivación en la actividad catalítica.

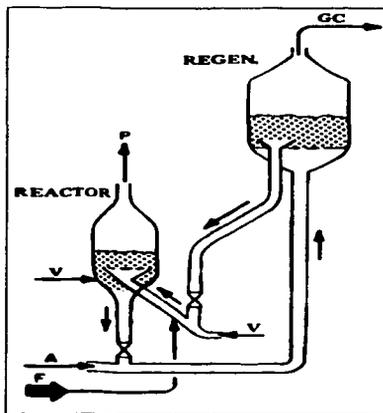


Figura 2.1. Unidad típica de un proceso de desintegración catalítica.

En la figura 2.1, se alimenta al reactor, la corriente F que es la carga de crudo, también es alimentada una corriente V de vapor, llevándose a cabo el craqueo. De este reactor salen dos corrientes, una corriente P que contiene los productos obtenidos y otra corriente que sale por el fondo, de esta última, parte de la carga es catalizador FCC desactivado, que es transportado mediante una corriente A de aire que fluye hacia el regenerador.

TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN

Dentro del regenerador, se reactiva el catalizador, quemando el coque depositado en él, después sale por el fondo y es recirculado hacia el reactor; además, del regenerador sale una corriente GC de gases de combustión.

En el proceso, los vapores y flujos alimentados fluyen conjuntamente con el catalizador a través del reactor, durante ese tiempo de fluidización se lleva a cabo el cracking y el catalizador es desactivado por el coque y por metales dentro de la alimentación. El tiempo de residencia dentro del reactor está en el rango de 2 a 10 segundos y las temperaturas que éste alcanza van desde los 480°C hasta 570°C. Los productos craqueados son separados del catalizador desactivado mediante ciclones, que se encuentran en la parte alta del reactor y dichos productos son enviados posteriormente para su hidrotratamiento. Mientras que el catalizador desactivado y otros hidrocarburos volátiles son enviados al regenerador mediante un "stripping" con vapor.

La regeneración se realiza a temperaturas que están en el rango de 675°C a 760°C, y el tiempo de residencia dentro del regenerador es de 5 a 15 minutos [1].

## **2.2. Catalizador FCC.**

En un principio, la utilización de arcillas activadas dentro del proceso de desintegración catalítica fue la alternativa que la industria de la refinación empleó como catalizador para aumentar la eficiencia del proceso FCC y así obtener productos de mejor calidad, posteriormente la aparición de catalizadores que contenían conjuntamente sílice/alúmina o

silice/magnesia presentaron mejores características, estas reflejadas sobre todo en el contenido de sitios ácidos muy fuertes, debidos a la silice.

La necesidad de contar con mejores catalizadores, debido al efecto perjudicial que ocasionaban los metales presentes en la carga de crudo y el mejorar la actividad del catalizador, propicio la aparición de catalizadores que contenían zeolitas (aluminio-silicatos cristalinos con masa tridimensional de tetraedros de silice-alúmina). El arreglo cristalino que estos materiales presentaron fue la formación de poros de aproximadamente 10 amstrongs, dando entrada y salida a cavidades de 14 amstrongs, siendo éstos lo suficientemente grandes para dar acceso a casi todas las moléculas de hidrocarburos, además los tetraedros formados de  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  son fuentes de fuertes sitios ácidos en donde se inicia la secuencia de craqueo de iones carbonio [1].

Actualmente, el catalizador FCC comercial más usado es la faujasita (o zeolita tipo Y), dispersa en una matriz de óxidos inorgánicos. Ambos, catalizador y matriz, forman microesferas de tamaño de 70-90  $\mu$ , con las propiedades físicas necesarias para soportar las condiciones dentro del reactor [2].

La matriz puede reaccionar con los metales presentes en la carga de crudo para evitar un envenenamiento de la zeolita [3], además de que, sus sitios ácidos pueden contribuir con la actividad catalítica, también sirve como medio de difusión de moléculas de productos y reactivos, facilita el intercambio térmico en la reacción y en la regeneración y proporciona resistencia física suficiente. Entre las características que ambos deben presentar son buena estabilidad térmica, áreas específicas

y poros grandes y así cumplir con la actividad, selectividad, durabilidad y resistencia a la atrición, dando los mejores resultados en la obtención de productos de mayor valor comercial.

Conjuntamente con el catalizador FCC y su matriz, se pueden introducir al reactor aditivos que cumplan con otras funciones como de selectividad o beneficios ambientales y económicos, sin afectar las propiedades del catalizador FCC.

### **2.3. Contaminación en el proceso FCC.**

Los tipos de contaminación que se presentan en el proceso FCC son principalmente la contaminación metálica y la contaminación al medio ambiente por emisión de gases SOx. Lo que implica que la industria de la refinación se vea en la necesidad de solucionar esta problemática mediante el desarrollo de nuevos materiales o aditivos que reduzcan esta problemática.

#### **2.3.1. Contaminación por emisión de gases (SOx).**

Las altas emisiones de gases (NOx, SOx, CO y CO<sub>2</sub>) del regenerador FCC al medio ambiente están asociadas principalmente al coque en el catalizador. Las concentraciones de estos gases a la salida del regenerador son: para NOx de 50 a 200 ppm, de 300 a 600 ppm para SOx, de 0-5 %vol. para CO y de 5-10 %vol. para CO<sub>2</sub>. Cada uno de los anteriores gases con diferentes impactos al medio ambiente.

Específicamente, los óxidos de azufre (SOx = SO<sub>2</sub>+SO<sub>3</sub>) van en aumento y se cree que una unidad FCC emite cerca de 4 Ton/día de

éstos contaminantes, con concentraciones de gases de combustión de 2000 ppm. Estas partículas contaminantes son las precursoras de la lluvia ácida, que tiene una repercusión muy importante, generando pérdidas económicas y daños ambientales. Por lo que, por razones de normatividad ambiental, PEMEX-Refinación se ha visto obligado a mantener un mínimo de emisiones. Actualmente, el incremento en la proporción del crudo maya en las operaciones de refinación repercutirá en un aumento en la concentración de azufre y por ende el aumento de emisiones de óxidos de azufre. Estudios realizados por Bhattacharyya [4] han mostrado que de 45 a 55% del azufre de la carga alimentada se convierte en  $H_2S$  dentro del reactor, 35 a 45% se concentra en productos líquidos y cerca del 10 % se deposita en el catalizador asociado al coque. El azufre depositado en el catalizador, bajo las condiciones de regeneración, es oxidado produciendo una mezcla de aproximadamente 90 % de  $SO_2$  y 10 % de  $SO_3$  y estos se emiten al medio ambiente.

Se han utilizado diversas alternativas para abatir estas emisiones, se busca un aditivo capaz de oxidar el  $SO_2$  a  $SO_3$  y reaccionar con este último para formar un sulfato metálico estable en el regenerador. Dentro del reactor, el sulfato se debe reducir a  $H_2S$  en presencia de  $H_2$  para evitar una desactivación progresiva del aditivo. Se han propuesto los aluminatos de magnesio promovidos por diferentes metales como el Ce o el V [5], siendo esta una de las mejores alternativas. Los estudios realizados por Cuevas y colaboradores han mostrado que el uso de un aditivo de Mg-Al, con exceso de magnesio, ha sido el mejor aditivo. En estos estudios, debido a que estos materiales presentan tiempos de regeneración superiores al tiempo de residencia del catalizador se modificaron los aditivos con metales como Ce y V como posibles promotores para aumentar la velocidad de reducción de

los sulfatos en el reactor. Siendo, el vanadio el que presentó mejores resultados de velocidad de reducción de sulfatos.

### 2.3.2. Contaminación metálica.

La presencia de metales en la carga de crudo para un proceso FCC, como lo son Ni, Fe, Na y V provocan una pérdida de actividad catalítica y cambios en la selectividad [6]. Para el caso del níquel, éste se deposita en el catalizador, formándose níquel metálico y actuando como catalizador de deshidrogenación dentro del reactor, también, incrementa la selectividad a coque y gas seco. Por lo que se han desarrollado aditivos especiales para este problema.

El metal que afecta directamente la actividad catalítica es el vanadio, ya que, durante la reacción, este metal que presenta un estado de oxidación  $V^{4+}$ , se deposita en la superficie del catalizador asociado al coque. Cuando el catalizador es sometido a regeneración el estado de oxidación del vanadio pasa a  $V^{5+}$  formando  $V_2O_5$ . Este óxido reacciona con el vapor de agua del regenerador formando el ácido vanádico, el cual es volátil y muy corrosivo [7]. Entonces dicho ácido es capaz de destruir la red zeolítica del catalizador, ya que, por tanto, éste es sensible a la hidrólisis catalizada por ácidos; disminuyendo la actividad catalítica y aumentando la producción de coque e hidrógeno.

Muchos han sido los estudios realizados para entender la destrucción de la red zeolítica del catalizador, entre los cuales se ha

sugerido que la destrucción de la zeolita REY (zeolita Y intercambiada con tierras raras) se debe a la formación de vanadatos de tierras raras [7]. En contraste, Occelli [8], propone que la zeolita es destruida por el ácido vanádico ( $H_4V_2O_7$ ) que se forma.

En los estudios presentados por Trujillo [9], se concluyó que el vanadio se deposita en la superficie externa de la zeolita Y, este migra y neutraliza los sitios ácidos.

Las alternativas utilizadas para disminuir la contaminación por vanadio han sido el empleo de trampas de vanadio. Estos aditivos tienen en su formulación metales capaces de formar compuestos estables con el vanadio, tales como el óxido de calcio, magnesio o tierras raras. Los mejores resultados los han presentado la sepiolita [10] y el óxido de titanio en su fase anatasa [11]. El óxido de titanio reduce el  $V^{5+}$  fijándolo en su superficie y forma compuestos del tipo  $V_xTi_{1-x}O_2$  [11].

Se han realizado estudios sobre las propiedades de la titania para la captación de vanadio [12], en donde los resultados muestran que el método de síntesis de la titania influye fuertemente en la captura del vanadio, además de los precursores de ésta. Con respecto a los datos de captura en [12] se determinó que muestras comerciales proporcionadas por las compañías Sachleben Chemie y UNITI capturaron 25 y 22% del vanadio en el catalizador respectivamente, mientras que muestras sintetizadas por precipitación con precursores como  $TiCl_3$  y  $TiOSO_4$  y muestras sintetizadas por el método sol-gel utilizando como precursor el n-butóxido de titanio [12] capturaron alrededor de 30, 20 y 29 % respectivamente. Siendo mejor la

captura del material preparado por precipitación a partir de  $TiCl_3$  y por muy poco por el método sol-gel, utilizando n-butóxido de titanio.

#### **2.4. Desarrollo de óxidos ternarios de Ti-Al-Mg.**

Entre lo más reciente para cumplir con las necesidades que PEMEX –Refinación, se encuentra el desarrollo de aditivos que cumplen con una bifuncionalidad con respecto a los dos tipos de contaminación mencionados previamente. Estos aditivos son los denominados óxidos ternarios.

Cedeño y colaboradores [13] han desarrollado óxidos ternarios con compuestos inorgánicos, con la finalidad de resolver los dos tipos de contaminación, por un lado el uso del óxido de magnesio ( $MgO$ ) como un aditivo capaz de retener en su superficie los gases de combustión ( $SO_x$ ) originados en la regeneración del catalizador de FCC, y por el otro incorporando el óxido de titanio como trampa de vanadio.

Estudios realizados [15, 2] sobre aditivos de Mg-Al dopados con cerio o vanadio, han arrojado buenos resultados de remoción de  $SO_x$ , por lo que, en la formulación de óxidos ternarios, se espera que el vanadio capturado por la titania puede tener algún efecto simultáneo para remover el  $SO_x$  generado.

Cedeño y colaboradores [13] utilizaron la alúmina dentro de la formulación de estos materiales, debido a sus notables propiedades texturales, mecánicas y a un relativo bajo costo. Estos estudios mostraron que los óxidos ternarios de Ti-Al-Mg presentaron la bifuncionalidad buscada, además determinaron que a bajos contenidos de

titania (10-30% mol) se lograba una buena retención de SO<sub>x</sub> y de vanadio. Comparando los resultados obtenidos por Pedraza [12] con los presentados por Cedeño, éstos últimos son superiores, reteniendo el vanadio en un rango de 30 a 50% de un catalizador FCC contaminado.

Además, Cedeño y colaboradores [13] mostraron mediante un análisis por difracción de rayos X (DRX) que la titania calcinada a 600°C presentó pequeños indicios de la fase rutilo, esto es corroborado con los estudios realizados por Pedraza y colaboradores [12], donde la titania obtenida por el método sol-gel sometida a un tratamiento a 600°C, presentó una mezcla de las fases anatasa y rutilo. Posteriormente, la misma titania fue sometida a un tratamiento hidrotérmico a 800°C, con el cual sufrió una transición casi del 89% de la fase anatasa a la fase rutilo, lo que causó una reducción en los valores de las propiedades texturales principalmente, las cuales están directamente relacionadas con la captura de vanadio [12].

De acuerdo a los resultados de Martínez [14], donde se comparó un óxido de titanio en fase rutilo contra uno en fase anatasa, se concluyó que la fase anatasa es mejor agente pasivador de vanadio que la fase rutilo. Por lo tanto y debido a los requerimientos en las propiedades texturales, la titania tiene que estar estabilizada en su fase anatasa, o bien, retardar la transformación anatasa a rutilo. Una alternativa para retardar la transformación anatasa-rutilo, fue propuesta por Martínez y colaboradores [14], donde se concluye que la titania puede ser estabilizada con fosfuros, sulfatos, óxido de niobio o con mezclas de ellos, formando óxidos del tipo TiO<sub>2</sub>-P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, TiO<sub>2</sub>/SO<sub>4</sub> y TiO<sub>2</sub>/Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>. Esta idea se corrobora con los resultados de Pedraza [12], donde la muestra obtenida a partir de TiOSO<sub>4</sub> no presentó cambios de fase anatasa a rutilo bajo un tratamiento a 800°C.

## **2.5. Objetivos.**

De acuerdo a los antecedentes presentados anteriormente, la problemática de contaminación por metales y por gases emitidos puede ser reducida mediante el desarrollo de nuevos materiales con las características requeridas, por lo que, el presente trabajo propone los siguientes objetivos:

- Sintetizar óxidos ternarios de Ti-Al-Mg dopados con niobio, con diferentes contenidos de estos componentes, mediante el método sol-gel.
- Caracterizar los aditivos sintetizados para determinar sus propiedades texturales, ácido-base, así como las fases presentes en cada caso.
- Estudiar el efecto que tiene, en los óxidos ternarios, la presencia del niobio en las propiedades texturales, ácido-base y estructurales, con respecto a casos de referencia.
- Estudiar las fases cristalinas que los aditivos presentan con la presencia del niobio, específicamente el comportamiento de la titania presente.
- Evaluar la capacidad y velocidad de remoción de óxidos de azufre que los aditivos presentan con la presencia del niobio y comparar los resultados obtenidos con casos de referencia.
- Evaluar la capacidad de captura de vanadio que los aditivos presentan con la presencia del niobio y comparar los resultados obtenidos con casos de referencia.
- Determinar el efecto que tienen los óxidos de azufre removidos en la captura de vanadio y viceversa, el efecto del vanadio capturado en la remoción de óxidos de azufre.

**Referencias bibliográficas.**

- [1] J. J. Blazek, *Catalagram*, p. 3-46, (1973).
- [2] W. C. Cheng, G. Kim, A. W. Peters, X. Zhao, K. Rajagopalan, *Environmental fluid catalytic cracking technology*, Catal. Rev.-Sci. Eng., 40, (182), p. 39-79, (1998).
- [3] C. J. Plank, in *Heterogeneous Catalysis-Selected American Histories* (B. H. Davis and W. P. Hettinger, Jr., eds.), ACS Symp. Ser. 222, American Chemical Society, Washington, DC, 1983.
- [4] Bhattacharyya A. A., Yoo J. S., *Studies in surface science and catalysis*, Fluid Catalytic Cracking : Science and Technology (J. S. Magee and M. M. Mitchell, Jr, edit.), Vol. 76, 531, (1993).
- [5]. Cuevas R., Pedraza F., Bueno T., Actas XVII Simposio Iberoamericano de Catalisis, Porto, Portugal, 607, (2000).
- [6]. Spononello B. K., Reagan W. J., *Test measures FCC catalyst deactivation by Ni, V, Oil & Gas J.*, Jan. 30, 139-143, (1984).
- [7]. Pompe R., Jara S., Vannerberg N. G., *Apl. Cat.*, 13, p.171-179, (1984).
- [8]. Occelli M. L., *Catal. Rev., Sci. and Eng.*, 33, p.241, (1991).
- [9]. Trujillo C. A., Navarro U., Knops-Gemits P-P., Oviedo L., *Catal.*, 168, p.1-15, (1997).
- [10]. Nielsen R. H., Doolin P. K., *Fluid catalytic cracking : Science and technology.*, *Estudios in surface science an catalysis*, Vol 76, Magee J. S., Mitchell M. M., Ed. Elsevier Science Publisher, p.339-384, (1993).
- [11]. N. P. Martínez, San A. de los Altos, J. R. Velasques, J. A. Lujano, U. S. Patent, 4,704,375, (1987).
- [12]. Pedraza F., Rodríguez A., Salmones J., Hernández F., *Propiedades del TiO<sub>2</sub> en la captura y desactivación de vanadio en el proceso FCC*, Actas del Simposio Iberoamericano de Catalisis Venezuela 2002.
- [13]. Cedeño L., Ordoñez L., Hernández F., Pedraza F., *Characterization of Ti-Al-Mg oxides obtained by the sol-gel method*, Sol-gel science and technology materials, Kluwer Academic Publisher, in press, 2003.
- [14]. N. P. Martínez, San A. de los Altos, J. R. Velasques, J. A. Lujano, U. S. Patent, 4,816,135, (1989).
- [15]. García López A. J., *Aditivos para la remoción de SO<sub>x</sub> a partir de hidrotalcitas Mg-Al soportadas en titanio y modificadas con Ce y V*, Tesis de licenciatura, Facultad de Química, UNAM, México, D. F., 2001.

*CAPÍTULO 3*  
**TRABAJO**  
**EXPERIMENTAL**

### **3. TRABAJO EXPERIMENTAL.**

En este capítulo se presenta el trabajo experimental realizado para esta investigación, desde el método de síntesis de los materiales, incluyendo una descripción de cada una de las diferentes técnicas de caracterización aplicadas. Se finaliza con la descripción de las pruebas térmicas y de captura de vanadio realizadas a cada uno de los materiales obtenidos.

#### **3.1. Síntesis de los materiales.**

Como se presentó en los antecedentes, ya se ha estimado una cantidad óptima de titanio y magnesio presente en los óxidos ternarios, misma que presenta buenos resultados de retención de contaminantes. Por lo que, se decidió tomar los intervalos de contenidos óptimos, que variaron entre 10 a 30 % mol de titanio. De acuerdo a la formulación  $Ti(X)Al(2O)Mg(80-X)$ , donde X representa el porcentaje en mol de Ti y la cantidad entre paréntesis representa el contenido en porcentaje de cada metal (X= 10, 20 y 30).

En la literatura [1] se reporta que la cantidad del agente dopante (Nb) debe estar entre los valores de las relaciones de 5:1 y 20:1 %peso con respecto al aditivo. Por lo que se decidió preparar las muestras que se presentan en la tabla 3.1.

A partir de isopropóxido de aluminio (Aldrich, 98%), butóxido de titanio (Aldrich, 98%), etóxido de magnesio (Aldrich, 98%) y etóxido de niobio (Aldrich, 99%) como precursores; y etanol como disolvente, se obtuvieron las siguientes series de materiales:

S1. Óxidos ternarios sin niobio ( $TiX = Ti10, Ti20, Ti30$ ).

S2. El titanio es constante y el niobio varía,  $Ti20Nb5, Ti20Nb10, Ti20Nb20$ ).

S3. El titanio presente varía y el niobio está constante,  $TiXNb10$  ( $Ti10Nb10, Ti20Nb10, Ti30Nb10$ ).

Muestra	% mol	% mol	% mol	% peso
	Ti	Al	Mg	Nb
Ti10	10	20	70	0
Ti20	20	20	60	0
Ti30	30	20	50	0
Ti20Nb5	20	20	60	5
Ti20Nb10	20	20	60	10
Ti20Nb20	20	20	60	20
Ti10Nb10	10	20	70	10
Ti30Nb10	30	20	50	10

Tabla 3.1. Porcentajes en mol y en peso para cada una de las muestras sintetizadas.

### 3.1.1. Síntesis de los materiales por el método sol-gel.

Dado que el sistema de óxidos ternarios es un sistema complejo por el número de componentes presentes, y con la adición del óxido de niobio aún más, el método de síntesis adecuado es el conocido como sol-gel. En este método, se prepara una disolución utilizando un disolvente orgánico, en donde los alcóxidos metálicos son hidrolizados.

Las reacciones de hidrólisis son catalizadas con ácidos o bases. Cuando se forman los intermediarios hidroxilo o alcoxi, se presentan las reacciones de polimerización hasta formar el gel [2,3].

La preparación de los materiales se llevó a cabo en un sistema con reflujo, temperatura constante (80°C) y agitación constante, en el cual se realizó la disolución de los alcóxidos con el solvente. Se añadió la cantidad de aluminio necesaria (ver Apéndice A), de acuerdo a la formulación deseada (ver Tabla 3.1.) y así con los otros alcóxidos teniendo el siguiente orden de adición: Al, Ti, Nb y Mg. Se mantuvo este sistema durante 3 horas.

Antes de adicionar el magnesio, se agregó a la disolución, como catalizador de hidrólisis, ácido nítrico 3M.

El magnesio fue previamente disuelto en la menor cantidad de agua desionizada o destilada (aproximadamente 40-60 ml.), siendo ésta la causante de formar el gel. Después de mezclar ambas disoluciones se suspendió la agitación y se enfrió el sistema de 80°C a temperatura ambiente.

A la solución anterior, se dejó afejar durante 24 horas para lograr la gelación adecuada. El gel obtenido se secó a 100°C por 6 horas o hasta eliminar el alcohol y el agua presente en el material sólido obtenido. De este material obtenido, se separó aproximadamente un gramo para el análisis por DTA-TGA. La cantidad restante se calcinó a 650°C durante 4 horas con una velocidad de calentamiento de 2°C/min. para su posterior caracterización y evaluación en la captura de contaminantes (ver figura 3.1.1)

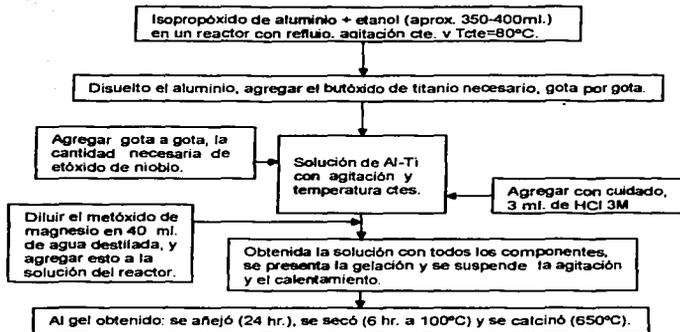


Figura 3.1.1. Esquema general de la preparación de los aditivos por sol-gel.

### 3.2. Caracterizaciones de los materiales preparados.

#### 3.2.1. **Determinación de área BET, tamaño y distribución de poros.**

La determinación de propiedades texturales, como el área superficial, el tamaño y distribución de poros, proporciona datos muy relevantes del material estudiado, esto implica que se pueda predecir con que facilidad las moléculas de alguna sustancia pueden acceder a los centros activos del material.

El método de medición de las áreas específicas se basó en la adsorción física de nitrógeno en la superficie del material descrita por Brunauer-Emmett-Teller [4], donde suponen que la adsorción se da en multicapas, presentándose un equilibrio de fuerzas de interacción del gas con las fuerzas responsables de la condensación de vapores; mientras que, con la cantidad de nitrógeno adsorbido se determina el volumen de poro.

Dichas mediciones se realizaron en un equipo ASAP 2000 Micromeritics. El procedimiento consiste en la limpieza y desgasificación de una pequeña muestra del material (aproximadamente 0.05 gramos) a presiones menores a 10 mmHg y 270°C, una vez desgasificada la muestra, se adsorbe y desorbe el nitrógeno a presiones inferiores a la presión de saturación del N<sub>2</sub> y a la temperatura de -195°C.

Por el método BET se calculó el área específica, el tamaño y volumen de poro y por el método BJH (Barret-Joiner-Halenda) se determinó la distribución de los poros.

Mediante esta técnica se podrá observar el efecto que el niobio ocasiona en las propiedades texturales, comparando éstas con materiales de referencia.

### **3.2.2. Determinación de propiedades ácido-base por Espectroscopía de Infrarrojo por piridina adsorbida.**

La importancia de las propiedades ácido-base de un material es fundamental para el entendimiento de la naturaleza de los enlaces

formados entre las moléculas adsorbidas y la superficie, mediante espectroscopía de infrarrojo se pueden determinar el tipo de sitio ácido (Lewis o Brønsted), por adsorción de moléculas sonda, por ejemplo piridina, en la superficie de un material, ya que las vibraciones superficiales de la piridina en los sitios ácidos de un material están identificadas en la literatura [5].

Las determinaciones de infrarrojo se llevaron a cabo mediante un equipo experimental llamado fue la "línea de alto vacío" (ver figura 3.2.2.1.), donde se realizó el tratamiento térmico de las muestras y un espectrofotómetro de infrarrojo NICOLET-FTIR 510, con el cual se obtuvieron los espectros correspondientes.

El procedimiento experimental se basó en el utilizado por Barrera [9], el cual consiste de (1) encendido de la "Línea de alto vacío" (ver figura 3.2.2.1), en este primer paso, se espera que el equipo alcance una presión de vacío de  $4 \times 10^{-5}$  mmHg, (2) se preparó una pastilla de muestra, con aproximadamente 0.025 gramos de aditivo, (3) pretratamiento de la pastilla, mediante un calentamiento a una temperatura de 450°C, eliminando impurezas con una corriente de oxígeno y posteriormente se continúa desorbiendo impurezas en la superficie con presión de vacío, (4) se incorporó el pulso de piridina, para que está se adsorbiera en la superficie de la muestra y (5) se desorbió la piridina retenida por la muestra a diferentes temperaturas (25, 150, 250, 350 y 450°C), obteniendo el espectro de infrarrojo para cada desorción y muestra.

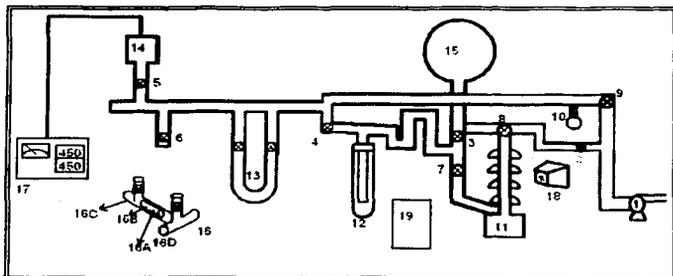


Figura 3.2.2.1. "Línea de alto vacío para la adsorción-desorción de piridina en materiales".

Nomenclatura de la figura 3.2.2.1.

- |   |  |
|---|--|
| 1. Bomba mecánica.  | 13. Manómetro de mercurio.                           |
| 2. Válvula de entrada a zona de alto vacío.                     | 14. Medidor de presión.                              |
| 3. "Bypass".  | 15. Balón de reserva.                                |
| 4. Válvula de zona de alto vacío y zona del medidor de presión. | 16. Celda de análisis.                               |
| 5. Válvula del medidor de presión.                              | 16.A. Portamuestras.                                 |
| 6. Válvula que comunica celda y línea de alto vacío.            | 16.B. Muestra o pastilla.                            |
| 7. Válvula de entrada de bomba difusora.                        | 16.C. Cuerpo de la celda o de tratamientos térmicos. |
| 8. Válvula de salida de bomba difusora.                         | 16.D. Ventanas CaF <sub>2</sub> .                    |
| 9. Válvula de entrada de zona de gases.                         | 17. Controlador de P y T.                            |
| 10. Válvula y balón de piridina.                                | 18. Ventilador.                                      |
| 11. Bomba difusora.   | 19. Dewar con nitrógeno líquido.                     |
| 12. Dedo frío.  |  |

TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN

### 3.2.3. Difracción de Rayos X (DRX).

La difracción de rayos X es una técnica que identifica cualitativamente las fases cristalinas de un material. Dado que los átomos de un cristal dispersan los rayos X incidentes en varias direcciones, formando estructuras cristalinas ordenadas de forma regular y repetitiva.

La determinación de las fases cristalinas del material se lleva a cabo a través de la identificación de la posición de los picos y las intensidades relativas, éstas características de cada cristal, lo que permite la identificación de las fases cristalinas del material. Mediante este análisis se obtienen difractogramas, que se obtienen al hacer incidir un haz de rayos X a la muestra, este haz apunta sobre la muestra en diferentes ángulos de inclinación (de 0° a 90°). El equipo empleado cuenta con un software y una base de datos, con las tarjetas de la American Society for Testing Materials (ASTM), que son características de cada material. Cuando el haz de rayos X es incidido a un determinado ángulo, se detecta un cambio característico, entonces con el software se analiza la señal y con las tarjetas ASTM se determina que compuesto es y a que fase cristalina corresponde señal detectada. La determinación de las fases cristalinas de los materiales se llevó a cabo en el laboratorio de Rayos X de la Unidad de Servicios y Apoyo a la Investigación (USAI) de la Facultad de Química, con un equipo Siemens D-500 con radiación de  $\text{CuK}$  ( $\lambda=1.5406 \text{ \AA}$ ) con una rapidez de giro de 2°/min.

Los materiales que se caracterizaron por esta técnica son muestras calcinadas a 600°C, por lo que las fases cristalinas que se encuentren serán a dichas temperaturas, esperando ver que fases predominan en las muestras con la presencia del niobio.

### **3.2.4. Caracterización por Análisis Térmico Diferencial (DTA) y Análisis Termogravimétrico (TGA).**

Esta caracterización consiste en someter a los materiales a un calentamiento de tipo lineal a temperaturas muy elevadas (1000°C), donde se presentan transiciones físicas y químicas, conforme avanza el calentamiento y así observar los cambios de energía y de peso involucrados en dichas transiciones. En el DTA se miden las temperaturas de la muestra y de un material de referencia que es térmicamente inerte ( $\alpha$ -alúmina) en función de un programa de temperatura.

A una cantidad aproximada de 45 microgramos de muestra es colocada en un crisol especial de platino y es sometida a las siguientes condiciones: calentamiento con flujo combinado de aire de 25 cm<sup>3</sup>/min y N<sub>2</sub> a 75 cm<sup>3</sup>/min hasta 1000°C, con una velocidad de calentamiento de 10°C/min. A continuación es enfriada a temperatura ambiente a la misma velocidad.

El equipo experimental empleado para la medición de los cambios de temperatura fue un equipo SDT 2960 Simultaneous DSC-TGA, el cual registra todos los cambios de temperatura y peso durante el calentamiento, se obtiene una serie de datos y se les representa mediante gráficas que se llaman termogramas.

Mediante éstos termogramas se esperará observar si se presentan los cambios físicos y químicos referentes a la titanía en sus diferentes fases, además de los cambios debidos a los otros componentes de la muestra.

### **3.3. Pruebas para determinar la capacidad de captura de contaminantes (SOx) y de vanadio.**

Estas pruebas son muy importantes y decisivas para la evaluación de los materiales con niobio en la captura de contaminantes, éstas consistieron en la adsorción-desorción de óxidos de azufre en los materiales obtenidos. Además, se presentan las pruebas hidrotérmicas, para evaluar la capacidad de los materiales en la captura del vanadio contenido en un catalizador FCC. Debido a que la contaminación se da de manera simultánea y no se sabe, de que manera pueden influir los SOx retenidos en la muestra en la captura de vanadio; y tampoco la influencia del vanadio capturado en la remoción de SOx, los materiales fueron sometidos a tratamientos de acuerdo al procedimiento descrito en la figura 3.3.

En la figura 3.3. se pueden observar tres rutas para determinar la remoción y captura de SOx y vanadio. Por la ruta (I), el aditivo realiza su función de remover el SOx, sin ningún impedimento; por la ruta (II) el aditivo también realiza su función sin ningún impedimento en la captura de vanadio, pero este aditivo con vanadio capturado es aprovechado para ver el efecto en la captura de SOx; por la ruta (III) primero se sulfata la muestra y después se realiza la captura de vanadio, para ver el efecto de los SOx en la captura del metal.

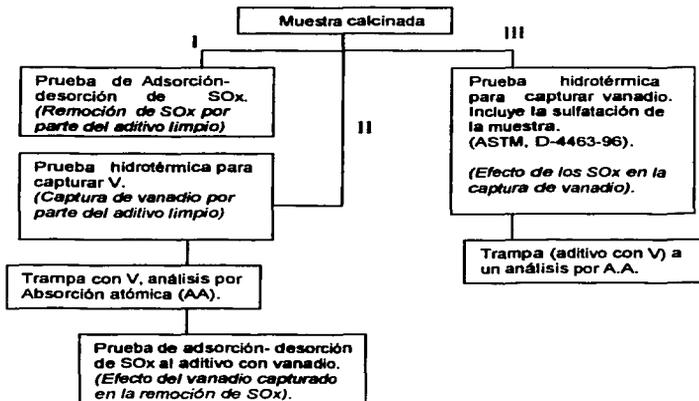


Figura 3.3. Diagrama de pruebas de remoción de SOx y captura de vanadio y sus efectos de uno en la captura del otro y viceversa.

### 3.3.1. Adsorción-desorción y efecto de los SOx en la captura de vanadio.

A una muestra calcinada de material se le realizó la prueba de adsorción-desorción de SOx, la cual consistió en:

(A) se colocó la muestra en una microbalanza para ser limpiada y estabilizada a 600°C con un flujo de aire-N<sub>2</sub>, durante una hora.

(B) se llevó a cabo la adsorción de SO<sub>x</sub>, en la que a cada muestra se le hizo pasar una mezcla de SO<sub>x</sub>-aire a 1.5 % v/v (a 520°C), donde se presenta un aumento en el peso de la muestra debido a la cantidad de SO<sub>2</sub> adsorbido, el flujo se dejó por 600 minutos o hasta que no hubiera un cambio en el peso de la muestra.

(C) en este paso se estabilizó el sulfato formado, por lo que se suspende el flujo de SO<sub>x</sub> y se fluye sobre la muestra sólo N<sub>2</sub>,

(D) se realizó la desorción o reducción de SO<sub>x</sub>, fluyendo a través de la muestra una mezcla de H<sub>2</sub>-Ar(70/30) y N<sub>2</sub>, a 550°C, durante 400 min. ó hasta que no se presentará un cambio en el peso de la muestra, finalmente se realizó un segundo ciclo de adsorción-desorción para observar el efecto o desgaste de los materiales.

En la figura 3.3.1.1. se muestra el proceso completo; la limpieza de la muestra (A), la adsorción (B), la estabilización del sulfato (C) y la desorción (D) de SO<sub>x</sub>, para dos ciclos.

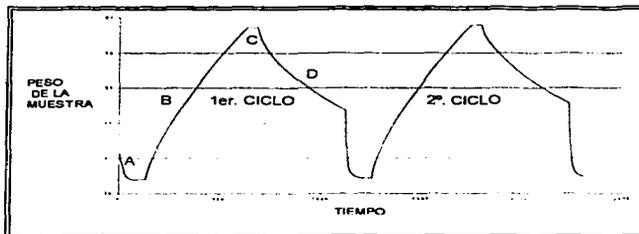


Figura 3.3.1.1. Gráfico demostrativo de la adsorción y desorción de SO<sub>x</sub>.

El equipo empleado también fue el equipo SDT 2960 Simultaneous DSC-TGA, además del uso de diferentes corrientes de gases empleados, los cuales fueron: nitrógeno, aire comprimido, y las mezclas especiales H<sub>2</sub>-Ar (70:30) y SO<sub>2</sub>-aire (1.52% v/v) grado certificado, todos de la UAP de Praxair.

Después de realizar la prueba de adsorción-desorción de SO<sub>x</sub>, el material fue sometido a una prueba hidrotérmica (ver punto 3.3.2.) para que realizará su función como trampa de vanadio y así observar, de que manera influyen los SO<sub>x</sub> presentes.

Las muestras que se sometieron a prueba de adsorción-desorción de SO<sub>x</sub> y su posterior tratamiento hidrotérmico para capturar vanadio, fueron sólo las muestras que contienen niobio, ya que a las muestras sin niobio ya se les conocen sus propiedades, dado que fueron evaluadas con anterioridad [6].

### **3.3.2. Prueba hidrotérmica para la captura de vanadio y su efecto en la remoción de SO<sub>x</sub>.**

Esta prueba consistió en la sulfatación del material y su evaluación como trampa de vanadio. Esto se realizó mezclando el aditivo con un catalizador FCC, previamente contaminado con 3450 ppm. Terminado el tratamiento, los materiales se analizarán por absorción atómica (AA) y se determinó la cantidad capturada de vanadio, en % peso.

La prueba hidrotérmica, que está fundamentada en la norma ASTM International D4463-96 [7], consistió en:

1ª. Parte. Limpieza y acondicionamiento de la trampa.

- Se colocó en el reactor, la cantidad de 2 gramos de la trampa a evaluar.
- Se conectó la línea de gas nitrógeno con la parte inferior del reactor.
- Se conectó la parte superior del reactor a la descarga de gases.
- Se inició el flujo de nitrógeno a través de la trampa para iniciar la limpieza de ésta.
- Se encendió el reóstato a 120V y el controlador de temperatura para llegar a la temperatura de 520°C a una velocidad de 10°C/min.
- Una vez alcanzados los 520°C, se cambió el flujo de gases a través de la trampa, de nitrógeno a SOx-aire y se mantuvo a esa temperatura durante 4 horas.
- Pasadas las 4 horas, se volvió a cambiar de gases (SOx-aire por nitrógeno) y se dejó enfriar a temperatura ambiente.
- Llegada la temperatura a la del ambiente, se apagaron el controlador de temperatura, el controlador de flujo másico y el reóstato. Por último se suspendió el paso de cualquier gas a través de la muestra.

2ª. Parte. Prueba SOx-PH a la trampa con catalizador.

- Una vez sulfatada la muestra, se adicionaron 8 gramos de catalizador contaminado con vanadio (3450 ppm), para tener una relación trampa-catalizador de 20-80% peso, similar a un proceso real de FCC.

- Se desconectó la línea de flujo de gases y se conectó la línea que dió paso al vapor de agua, para tener una atmósfera 100% de éste, el cual pasó a través de la trampa-catalizador.
- Se encendió el reóstato y el controlador de temperatura para llegar a 788°C a una velocidad de 4.5°C/min y se mantuvo durante 10 horas.
- Pasadas las 10 horas de calentamiento, se dejó enfriar a temperatura ambiente.
- Finalizado el enfriamiento, se suspendió el paso de vapor de agua y se apagó el controlador de temperatura.
- Se retiró la mezcla trampa-catalizador del reactor para un posterior análisis, y se lavó el reactor.

Ya retirada la mezcla trampa-catalizador del reactor, se separaron el catalizador y la trampa mediante la siguiente técnica: (a) en tubos de ensayo se colocó la mezcla sólida, a la cual se le adicionó la cantidad de una disolución de diiodometano (Fluka, 98%) y acetona, necesaria para cubrir el sólido, (b) se llevó a centrifugación a 1000 RPM durante 15 minutos. La separación se realizó mediante una diferencia de densidades, (c) en caso de no observarse la separación, se añadió una pequeña cantidad adicional de acetona para diluir el diiodometano y lograr una mejor separación, quedando en la parte superior el catalizador FCC, en medio una fase líquida correspondiente al diiodometano-acetona y en el fondo la trampa.

Después de la prueba hidrotérmica, la muestra fue enviada al análisis elemental por absorción atómica.

### **3.3.3 Absorción Atómica.**

Esta técnica de carácter cuantitativo, permitió determinar que cantidad, en % peso, de vanadio fue capturada por los aditivos, así como la composición de los otros metales componentes de los aditivos.

La absorción atómica se basa en que los átomos individuales de un elemento absorben radiación, la muestra a analizar es sometida a una fuente de energía radiante emitida, comúnmente, por vapor de mercurio, el elemento en forma de aerosol es expuesto a la flama donde se forman pequeñas partículas y se disocia, para producir los átomos del metal, que finalmente absorben la radiación electromagnética [8].

Esta técnica es una herramienta primordial para estudios en donde se determina la presencia de metales. Es deseable que la muestra contenga un nivel elevado de metal, aunque pueden analizarse cantidades muy pequeñas de muestra.

**Referencias bibliográficas.**

- [1]. Martínez N. P., Velasques J. R., Lujano J. A., *U.S. Patent*, 4,816,135, 1989.
- [2]. López, T., García-Cruz, I., Gómez, R., *J. Catal.*, 127 (1991) 75.
- [3]. Bullot, O., Gallais, M., Livage, J., *J. Appl. Phys. Lett.*, 36 (1980) 986.
- [4]. Brunauer S., Emmett P.H. y Teller E., *J. Am. Chem. Soc.*, 60, 309 (1938).
- [5]. Kline C. H. and Turkevich V., *J. Chem. Phys.*, Num.7,12, (1944), 300.
- [6]. Cedeño L., Ordoñez L., Hernández F., Pedraza F., *Characterization of Ti-Al-Mg oxides obtained by the sol-gel method*, Sol-gel science and technology materials, Kluwer Academic Publisher, in press, 2003
- [7]. Annual Book of ASTM Standards, *Standard guide for metals free steam desactivation of fresh fluid cracking catalysts*, Designation: D 4463-96 (Reapproved 2001).
- [8]. Day R. A., Underwood A. L., *Química analítica cuantitativa*, Prentice Hall, 5ª edición, p.506-518.
- [9]. Barrera Balderas Laura Trixie, "Caracterización de catalizadores para hidrotatamiento por espectroscopia de infrarrojo de pindina adsorbida", Tesis de licenciatura, FES Cuautitlán, UNAM, 1998.

*CAPÍTULO 4*

**RESULTADOS Y**  
**DISCUSIÓN.**

#### **4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN.**

En este capítulo se presentan los resultados de las diferentes técnicas de caracterización y de las pruebas de captura de  $\text{SO}_2$  y de vanadio, aplicadas a los aditivos obtenidos. Además, su discusión y la comparación de su desempeño con los casos de referencia antes reportados.

##### **4.1. Área BET, diámetro de poros y volumen de poros.**

Los resultados de área BET, de diámetro de poros y de volumen de poros que se obtuvieron se presentan en la tabla 4.1.1., la cual se dividió en tres partes, cada una correspondiente a cada una de las series antes mencionadas. Estos resultados cuantitativos se obtuvieron a partir de las isothermas de adsorción que se presentan en el Anexo 1.

En la primera sección de la tabla 4.1.1. se observa que los óxidos ternarios sin dopar con niobio, presentaron una caída en los valores de área específica, siendo de 244 para Ti10 y de 222 y 169  $\text{m}^2/\text{g}$  para Ti20 y Ti30, respectivamente; esta disminución de área, se debe a que los óxidos metálicos de aluminio y de magnesio, que aportan las propiedades texturales (área específica, tamaño y volumen de poro), van en disminución en su concentración dentro del aditivo, esto se corrobora, dado que las áreas específicas individuales de cada uno de los óxidos componentes de los aditivos presentan las siguientes área específicas:

Titania	$S_{BET} = 10-50 \text{ m}^2/\text{g}$ [2]
Alúmina	$S_{BET} = 200 \text{ m}^2/\text{g}$ [11]
Magnesia	$S_{BET} = 75-87 \text{ m}^2/\text{g}$ [8]

Cedeño y colaboradores [3] presentaron un estudio de óxidos ternarios con contenidos de titanio de 0 a 80 % mol, donde los resultados obtenidos tienen la misma tendencia que los aquí presentados. Con respecto al volumen y diámetro de poros en [3] fueron de 2 a 4 veces menores que los aquí presentados.

Tabla 4.1.1. Propiedades texturales para óxidos ternarios dopados con niobio.

Muestra	Área específica ( $\text{m}^2/\text{g}$ )	Volumen de poro ( $\text{cm}^3/\text{g}$ )	Diámetro promedio de poro (Å)
<b>SERIE 1</b>			
Ti10	244	1.46	210
Ti20	222	0.86	132
Ti30	169	1.06	217
<b>SERIE 2</b>			
Ti20Nb5	194	0.96	172
Ti20Nb10	298	1.48	166
Ti20Nb20	209	1.01	161
<b>SERIE 3</b>			
Ti10Nb10	180	0.94	180
Ti30Nb10	186	0.88	160

En la figura 4.1.1.a, donde se presenta el efecto del niobio a diferentes contenidos en el aditivo, se observa un máximo de área específica para contenidos de 10 % peso de niobio, y una disminución de área en muestras con 5 y 20% peso de niobio. Esta disminución quizá se debe a que las moléculas de niobio obstruyen poros de diámetros inferiores dentro de la estructura de los óxidos ternarios. Esta obstrucción del niobio se podría ver en la distribución del tamaño de poros (Anexo 1), donde se observa, en algunos casos como en la serie Ti<sub>20</sub>Nb<sub>x</sub> comparada a la muestra Ti<sub>20</sub>, que se presenta un desplazamiento de la gráfica de distribución tamaño de poros de 10 Å para Ti<sub>20</sub> a 40 Å para Ti<sub>20</sub>Nb<sub>x</sub>.

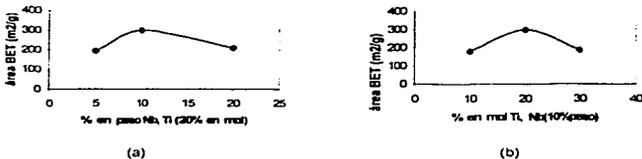


Figura 4.1.1. Área específica en función del contenido de niobio (a) y del contenido de titanio (b).

Para el caso de las muestras Ti<sub>10</sub>Nb<sub>10</sub> y Ti<sub>30</sub>Nb<sub>10</sub>, el área específica es parecida a las muestras respectivamente que no contienen niobio.

En cuanto a la porosidad de las muestras, éstas presentaron en todos los casos una distribución de tamaño de poros unimodal no simétrica (ver Anexo 1) y la existencia de mesoporos (132 a 210 Å).

TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN

#### **4.2. Propiedades ácido-base por espectroscopia de infrarrojo por piridina adsorbida.**

Mediante espectroscopia de infrarrojo de piridina adsorbida se determinó que todas las muestras analizadas presentaron las bandas características de acidez tipo Lewis (ver Anexo 2), de acuerdo a lo reportado en [5,12]. Además, se puede observar que los sitios ácidos de Lewis se deben a la titanía y a la alúmina, dado que son los componentes del aditivo que presentan bandas características a ciertas longitudes de onda [12]. Además, según lo reportado en [5] donde se presentan las longitudes de onda y tipos de enlazamiento, se puede decir a que óxido metálico se deben los sitios a diferentes temperaturas en las muestras.

En estudios anteriores, en la determinación de la acidez de la titanía y de la alúmina [6], se obtuvieron las bandas de adsorción de piridina para estos dos metales. Se determinó que la titanía presentó bandas de adsorción entre tres y cinco veces más intensas que la alúmina, lo que muestra que la titanía aporta notablemente en la acidez de los aditivos.

Con respecto a los aditivos aquí preparados, se determinó que las muestras sin dopar con niobio, presentaron una mayor acidez con el aumento en % mol de titanio en el aditivo, además de que el aluminio presente permanecía constante.

En cuanto a magnesio presente en el aditivo, se puede considerar que no tiene aporte en la acidez de los aditivos, ya que, Cedeño y colaboradores [3], presentaron una gráfica de las concentraciones de piridina adsorbida en los sitios ácidos de los óxidos ternarios e

Incluyeron las concentraciones adsorbidas en una prueba de FTIR-Py para la magnesia, las cuales fueron de seis u ocho veces menores que para los óxidos ternarios .

En cuanto a los espectros obtenidos para los óxidos dopados con niobio, en la figura 4.2.1. se pueden observar las bandas características de los enlaces que presenta la piridina en estos aditivos [5]. En el intervalo de 1444 a 1446  $\text{cm}^{-1}$  se presentan las primeras vibraciones de la piridina correspondientes a un sitio ácido de Lewis del tipo 19b, que es un enlace típico.

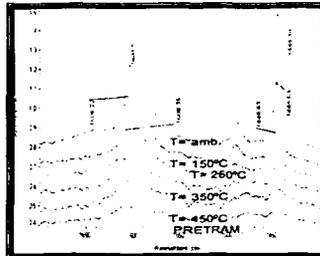


Figura 4.2.1. Espectros de IR en la zona de adsorción de piridina para Ti30Nb10.

La otra vibración importante que se presenta es la situada entre 1604-1608  $\text{cm}^{-1}$ , esta corresponde a un enlace de tipo 8a, enlace de la piridina con puentes de hidrógeno.

En la misma figura 4.2.1., se observa que la retención de la piridina por parte del aditivo va disminuyendo conforme aumenta la temperatura, debido al calentamiento y el tratamiento de desorción que se le dio. Estos tipos de espectros fueron obtenidos para cada muestra, los cuales presentaron los mismos resultados del tipo de acidez, pero con diferentes concentraciones.

En la tabla 4.2.1. se presentan las concentraciones de piridina adsorbida por cada una de los aditivos, de acuerdo a los resultados reportados por Cedeño y colaboradores [3] y lo observado hasta este momento, a mayores cantidades de titanía se presenta una cantidad de piridina retenida más alta, corroborando la contribución que hace la titanía en la acidez de los aditivos.

Tabla 4.2.1. Concentración de piridina adsorbida ( $\mu\text{mol/g}$ ) a diferentes temperaturas de desorción.

Temperatura de desorción	AMB.	150°C	250°C	350°C	450°C
Muestra	Concentr. de piridina adsorbida ( $\mu\text{mol/g}$ )				
Ti30	548.44	363.31	191.55	144.79	108.7
Ti30Nb10	354.99	220.08	120.28	59.89	50.07
Ti20	346.23	168.52	91.75	58.13	51.66
Ti20Nb20	281.18	174.95	97.18	54.88	47.25
Ti10Nb10	335.77	177.07	94.64	56.92	46.89
Ti10	270.16	135.04	83.06	48.94	45.55
Ti20Nb5	234.84	173.11	89.06	25.35	24.22
Ti20Nb10		114.35	92.88	31.07	18.93

Si bien, la mayor acidez se presenta en las muestras con mayor contenido de titanio; en las muestras dopadas con niobio la acidez del material es menor. Esto se ve claramente en los valores para Ti30 y Ti30Nb10, donde hay una caída de hasta un 30%. Lo mismo sucede en la serie de aditivos con 20% mol de Ti, donde Ti20Nb20 y Ti20Nb5 presentan una disminución en la cantidad retenida de piridina de entre 20 y 33% respectivamente. Para el caso de las muestras Ti10 y Ti10Nb10 no se presentó una caída de acidez, sino que fue lo contrario.

#### **4.3. Difracción de rayos X (DRX).**

En la tabla 4.3.1. se presentan las tarjetas de fases, ángulos de difracción, planos cristalinos e intensidades relativas de las fases cristalinas que se esperan se presenten en los materiales preparados en este trabajo, éstas tarjetas son publicadas por la American Society of Testing Materials (ASTM) y se presentan los ángulos a los que se localizan las fases esperadas de nuestros materiales.

Tabla 4.3.1. Fichas de fases, ángulos de difracción, planos cristalinos e intensidades relativas publicadas por la ASTM.

Cristal	Ficha	2 $\theta$ (°)	Intensidad	Plano h k l
$\gamma$ -alúmina	10-0425	37.60	80	311
		39.50	50	222
		45.86	100	400
		67.03	100	440
TiO <sub>2</sub> anatasa	21-1272	25.28	100	101
		24.02	35	200
		37.08	20	004
		47.88	35	200
		53.89	20	105
TiO <sub>2</sub> rutilo	21-1276	27.44	100	110
		38.08	50	101
		54.32	60	211
		69.00	20	301
MgO periclasa	43-1022	42.90	100	200
	4-829	62.28	51	220
		62.30	52	220
Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	18-911	23.02	100	101
		27.94	80	008
		46.48	80	200
		52.13	80	10 13
		37-1468	23.73	83
	24.42	100	405	
	25.51	79	402	

Los difractogramas que se obtuvieron para la serie TiX se presentan en la figura 4.3.1. En dicha figura se observa que a

contenidos bajos de titanio predomina la fase periclasa (+) correspondiente al óxido de magnesio, esto se presenta a un ángulo  $2\theta = 42.90$  y  $62.30^\circ$ , también se observa que a  $2\theta = 37.60^\circ$  aparece una línea de difracción que corresponde a la alúmina (x). En ninguna de las muestras se presentaron las fases anatasa o rutilo para la titania, esto se podría explicar debido al bajo contenido de titanio.

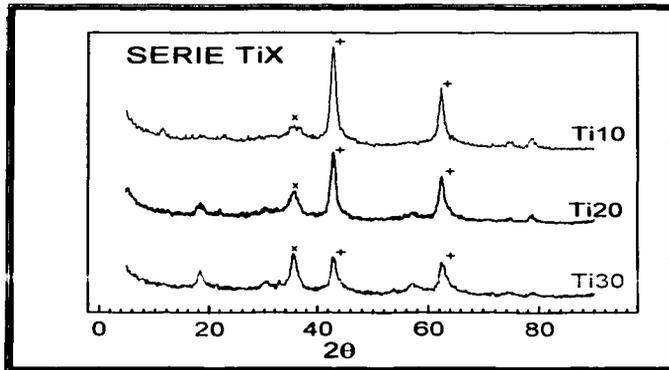


Figura 4.3.1. Difractogramas para la serie 1. (+) periclasa. (x)  $\gamma$ -alúmina.

En cuanto a esta serie (TiX), se puede concluir que el predominio de la fase periclasa es notorio y su intensidad disminuye con respecto al contenido de magnesio en el óxido ternario. También, se presentan trazas de las fases  $\gamma$ -alúmina. La presencia del titanio no es clara,

quizá a que éste está muy disperso en el material preparado, con cristales inferiores a 40 Å.

En la figura 4.3.2. se presentan los difractogramas para la serie Ti<sub>20</sub>Nb<sub>x</sub>.

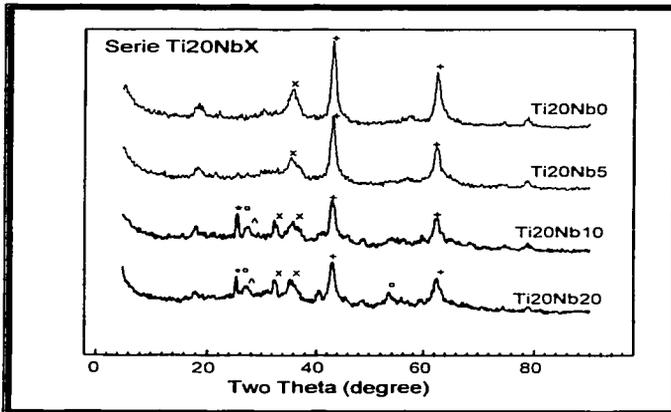


Figura 4.3.2. Difractogramas para la serie 2. (+) MgO, periclasa; (x)  $\gamma$ -alúmina; (•) TiO<sub>2</sub>, rutilo; (°) TiO<sub>2</sub>, anatasa; (°) Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>.

TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN

En el difractograma para la muestra Ti20Nb0, como se vio en la figura 4.3.1, sólo está presente la fase periclasa, alúmina.

Con la presencia del niobio, en los difractogramas para toda la serie 2, en la zona de  $2\theta = 20-36^\circ$ , a partir de 5 % peso de niobio se comienzan a formar una serie de líneas de difracción, los cuales mediante las tarjetas ASTM y en los difractogramas posteriores (Ti20Nb10 y Ti20Nb20) se determinó que corresponden a una contribución entre la alúmina (intensidad 80) y la anatasa (intensidad 20) para  $2\theta = 36^\circ$ . También se hace presente una pequeña línea de difracción de baja intensidad, correspondiente a la fase rutilo de la titania a  $2\theta = 27.44^\circ$  (intensidad 100) y por último para  $2\theta = 25.3^\circ$  se presenta una banda que se debe a la fase anatasa (intensidad 100) y al óxido de niobio (intensidad 80).

Con estos resultados, se puede decir que la presencia del niobio favoreció la presencia de las fases anatasa sobre la fase rutilo, donde la fase anatasa toma parte importante en dos bandas, mostrándose que la anatasa predomina con respecto a la fase rutilo.

De acuerdo a los estudios realizados por Rodríguez, y colaboradores [7], las muestras de TiO<sub>2</sub> que prepararon por sol-gel presentaron una mezcla de anatasa y rutilo. En este trabajo, donde se sintetizaron óxidos ternarios, al parecer se presenta un fenómeno similar, que permite la existencia de las dos fases a baja temperatura. Además, la fase anatasa también fue detectada a diferentes intensidades relativas a valores de  $2\theta = 37, 48, 54$  y  $63^\circ$ , mientras que para este trabajo, se observan trazas, o bien contribuciones conjuntas con la periclasa y la alúmina, las cuales presentan ángulos de difracción parecidos con la fase anatasa.

En la figura 4.3.3. se presentan los difractogramas para la serie Ti10NbX de los aditivos preparados. La muestra Ti20Nb10 ya se ha analizado en la serie anterior, en donde se observan las fases periclasa, alúmina, rutilo y anatasa.

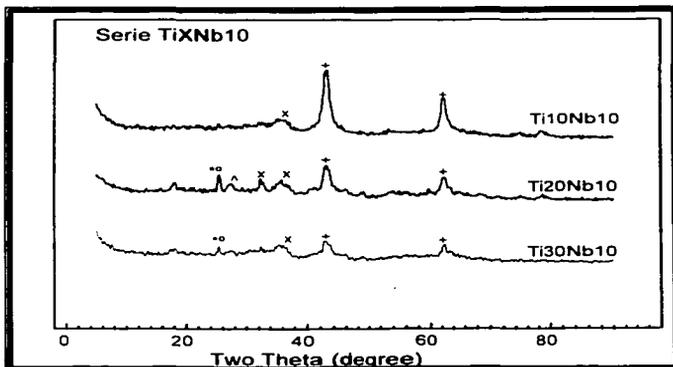


Figura 4.3.3. Difractogramas para la serie 3. (+) MgO, periclasa; (x)  $\gamma$ -alúmina; (°)  $\text{TiO}_2$ , rutilo; (\*)  $\text{TiO}_2$ , anatasa; (°)  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ .

Para el caso de la muestra Ti10Nb10, sólo se observan tres fases muy claras, como lo son la periclasa a  $2\theta = 42.90$  y  $62.30^\circ$ , y una pequeña banda no muy bien definida correspondiente a una contribución de la alúmina y de la fase anatasa de la titania (intensidad 20) en el intervalo de  $2\theta = 34$  a  $37^\circ$ ; lo mismo ocurre para la muestra de

Ti3ONb10, con la presencia de una pequeña banda de baja intensidad, quizá debida a la fase anatasa (intensidad 100) y al óxido de niobio (intensidad 80), los cuales presentan los valores de  $2\theta = 25.28$  y  $25.51^\circ$  respectivamente.

De acuerdo a los difractogramas se puede observar que las muestras sin niobio sólo presentan las fases periclasa y la  $\gamma$ -alúmina. Con la presencia del niobio se favorecen o se hacen presentes las fases de la titanía (anatasa y rutilo), así como contribuciones entre ellas. Para el caso específico de la muestra Ti10Nb10 se presentaron fases predominantes como la periclasa y la alúmina, pero mediante el análisis por DRX se observó que es un material, en su mayor parte, amorfo.

#### **4.4. Análisis Térmico Diferencial y Termogravimétrico (DTA-TGA):**

Mediante el análisis térmico diferencial se pretende observar que tipo de cambios térmicos se presentan en el material, al ser sometido a un tratamiento en un programa de temperatura. Simultáneamente, se realizó un análisis termogravimétrico en el cual se determinan los cambios de peso (pérdidas o ganancias) debido a los cambios térmicos antes mencionados. Estas transiciones físicas y químicas se pueden observar mediante termogramas.

Los termogramas obtenidos se presentan en el Anexo 3. En la figura 4.4.1, se reporta el termograma obtenido para la muestra Ti20 de la serie 1 (TiX). En esta figura se presentan dos curvas, la que se encuentra en la parte superior corresponde al análisis térmico

diferencial (DTA) y la que se encuentra en la parte inferior corresponde al análisis termogravimétrico diferencial (TGA).

El análisis térmico diferencial, como el termogravimétrico diferencial nos permite observar que a una temperatura de hasta 100°C se presentan cambios térmicos y de peso en el material, estos se deben principalmente a la eliminación de agua y disolventes presentes en el material. No se debe olvidar que las muestras para el análisis por DTA-TGA, son una parte del sólido obtenido después de secar el gel en la preparación de los materiales y antes de ser calcinados.

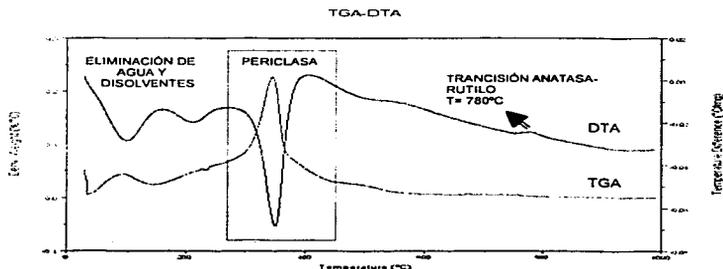


Figura 4.4.1. Termograma DTA-TGA para la muestra Ti2O<sub>3</sub>.

A partir de los 200°C y hasta los 360°C, se comienza a presentar una transición importante, esta debida quizas a la deshidroxilación que es seguida de la transición de la fase periclasa (MgO), presentándose un máximo en el análisis termogravimétrico a los 360°C aproximadamente.

Para este mismo caso (Ti20), la transición a la fase periclasa, finaliza a los 400°C, a partir de esa temperatura no se presentan cambios importantes, pero en el caso del DTA a los 780°C se presenta una pequeña variación del comportamiento del termograma, esto se debe a una transición que sufre la titanita, al efectuarse el paso de anatasa a rutilo. Por el análisis termogravimétrico, hay un pequeño cambio de peso que se observa a los 670-680°C, el cual puede corresponder al inicio de las transiciones debidas a la titanita. A partir de esa temperatura no hay cambios significativos en el peso de la muestra, por lo que el paso de anatasa a rutilo puede estar presentándose a lo largo del calentamiento de la muestra y se da poco a poco. Para la muestra Ti30, las variaciones de peso en la muestra se inician alrededor de los 700°C y se prolongan casi hasta los 800°C (ver Anexo 3). Al parecer, estas pequeñas transiciones son más claras con contenidos más altos de titanio, ya que para Ti10, los cambios mencionados son menores a Ti20 y Ti30.

Los resultados para las muestras Ti20Nb5 y Ti20Nb10 (fig 4.4.2.) presentan un comportamiento similar a los materiales de la serie 1, pero la zona de transición de la fase anatasa a rutilo no es notoria, por lo que se estaría evitando esas transiciones, o bien el niobio contenido en la superficie del material esta impidiendo un reordenamiento de las moléculas de los materiales, reduciendo la movilidad entre las moléculas de la titanita y evitar la transición anatasa-rutilo.

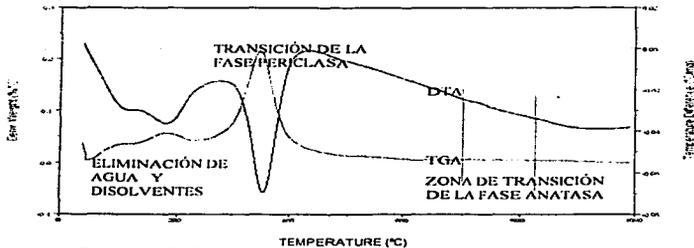


Figura 4.4.2. Termograma DTA-TGA para la muestra Ti20Nb10.

En la figura 4.4.3. se presenta el termograma para la muestra Ti20Nb20, en esta se observa que los cambios con respecto a las muestras anteriores se dan en la eliminación de agua y solventes, se presenta un cambio térmico muy notorio, más grande de lo que se había observado y abarca desde 200 hasta 400°C, donde ya se ha dado la transición de la periclasa. Mientras tanto el análisis termogravimétrico presenta el mismo comportamiento presentado por las anteriores muestras.

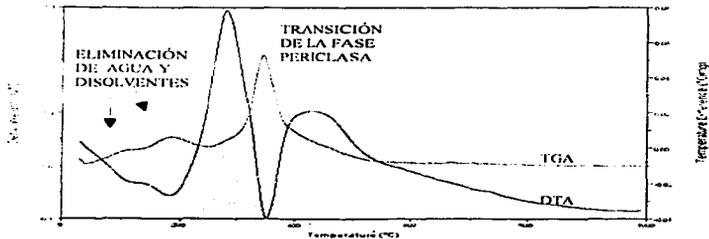


Figura 4.4.3. Termograma DTA-TGA para la muestra Ti20Nb20

**TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN**

Para el caso de Ti10Nb10, se observa el mismo comportamiento en la eliminación de agua y disolventes, seguido de una transición endotérmica similar a la muestra Ti20Nb20; mientras que la transición anatasa-rutilo al parecer no es notoria y presenta una curva de DTA más plana, por lo que, no se observa la transición.

En la figura 4.4.4., la muestra Ti30Nb10 presenta la eliminación de agua y disolventes hasta los 100°C y a partir de esta temperatura se llevan a cabo los cambios como se habían observado anteriormente.

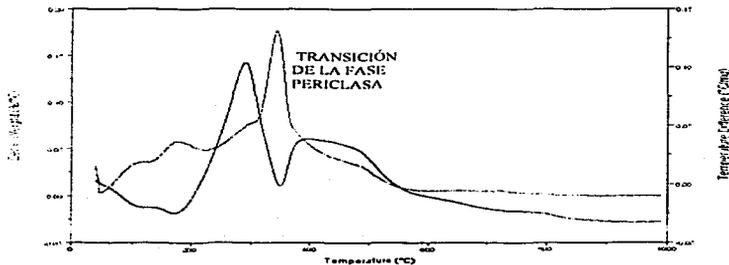


Figura 4.4.4. Termograma DTA-TGA para la muestra Ti30Nb10.

A partir de 290°C. se comienza la transición de la fase periclasa. sólo que a 360°C, en el DTA, alcanza un mínimo, el cual en magnitud es menor a lo observado en las figuras 4.4.1, 4.4.2 y 4.4.3. Para la zona de transición de la titania, no hay cambios tan significativos, los cuales siguen lo ya observado.

TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN

En general, todas las muestras presentan un comportamiento similar en cuanto a cambios de peso, todas presentando una eliminación de agua, disolventes presentes en las muestras a las temperaturas de 60 a 100 y 100 a 200°C, a partir de los 200 hasta 400°C se presenta un cambio importante debido a la transición de la fase periclasa y la probable formación del óxido ternario; y por último, en la zona de 700 a 780°C se observan pequeños cambios de peso, sobre todo en las muestras de la serie1 (TiX), debidos a las transiciones de la titania.

#### **4.5. Pruebas de adsorción desorción de SOx.**

Los óxidos ternarios fueron sometidos a dos ciclos de adsorción-desorción de óxidos de azufre, esto con el fin de evaluar su estabilidad. Esta evaluación se realizó a óxidos ternarios sin dopar y dopados con niobio. La segunda evaluación se realizó a óxidos dopados con niobio, previamente sometidos a una prueba de captura de vanadio, para determinar en que grado afecta la presencia del vanadio en la captura de SOx.

##### **4.5.1. Remoción de SOx de óxidos ternarios sin dopar y dopados.**

En la evaluación de la remoción de SOx por parte de los óxidos ternarios dopados con niobio, se espera que el MgO y mediante las condiciones experimentales empleadas se adsorban los óxidos de azufre, formando el sulfato estable, para después reducirlo a H<sub>2</sub>S y así el aditivo continuar con su función de captura. Por lo que, los resultados de las pruebas de adsorción-desorción de óxidos de azufre realizadas a los óxidos ternarios sin dopar y dopados, se presentan en la tabla 4.5.1.1.

Tabla 4.5.1.1. Cantidades de SO<sub>x</sub> capturado y las velocidades de adsorción y desorción para los ciclos 1 y 2. Los óxidos ternarios sin dopar y dopados están sin ningún análisis previo.

Muestra	Ti10	Ti20	Ti30	Ti20Nb5	Ti20Nb10	Ti20Nb20	Ti10Nb10	Ti30Nb10
<b>Ciclo 1</b>								
Cantidad máxima adsorbida (mmol SO <sub>2</sub> /g)	6.8	8.1	9.5	9.1	9.5	7.7	4.4	5.0
Velocidad de adsorción (μmolSO <sub>2</sub> /g min)	36.8	41.2	62.9	40.0	40.0	31.8	19.7	23.1
Velocidad de desorción (μmolSO <sub>2</sub> /g min)	24.3	36.9	72.5	43.4	43.1	33.0	141.7	37.2
<b>Ciclo 2</b>								
Cantidad máxima adsorbida (mmol SO <sub>2</sub> /g)	6.9	8.2	10.8	8.3	9.1	7.5	4.3	6.1
Velocidad de adsorción (μmolSO <sub>2</sub> /g min)	46.5	54.8	87.0	49.8	51.2	40.8	28.9	36.7
Velocidad de desorción (μmolSO <sub>2</sub> /g min)	23.1	35.6	77.7	33.5	35.7	30.8	131.5	40.4

El procedimiento de cálculo de cantidad máxima adsorbida y las velocidades de adsorción y desorción se presentan en el Apéndice B. En la tabla 4.5.1.1 se puede observar que la retención de SO<sub>x</sub> para la serie de óxidos sin dopar, se llevó a cabo a cantidades menores de magnesio presente en el aditivo, esto nos muestra que quizá dentro de la estructura de nuestros materiales se presenta un exceso de magnesio que provoca una menor adsorción de SO<sub>x</sub>, sin embargo,

los resultados obtenidos en este trabajo son mejores con respecto a los presentados por Cedeño y colaboradores [3], donde los valores de SOx adsorbido oscilan de 1 a 7.8 mmol/g de muestra para contenidos bajos y altos en % mol de Mg en el aditivo, mientras que en este caso la muestra Ti10 retiene SOx de una manera similar en [3] y para Ti30 es de 9.5 mmol/g siendo el mejor resultado que aquí se obtiene. Por lo que, se corrobora que las cantidades óptimas de los aditivos son las que contienen los materiales denominados Ti10, Ti20 y Ti30.

De acuerdo a la tabla 4.5.1.1., en el segundo ciclo de adsorción de SOx, los aditivos mantienen su capacidad de adsorción, incluso mejorando ésta, como es el caso de Ti30, el cual adsorbe 10.8 mmol/g, aproximadamente 10% más que en el primer ciclo.

En cuanto a las velocidades de adsorción y desorción de los óxidos de azufre, los resultados obtenidos son mejores comparados a los que se han presentado anteriormente [3]. La muestra Ti10 mejora su capacidad de adsorción del ciclo 1 (36.8  $\mu\text{mol/gmin}$ ) al ciclo 2 (46.5  $\mu\text{mol/gmin}$ ) lo que representa una mejoría casi del 25-30%, por lo que estos materiales presentan una buena regeneración, quizá atribuible a sus características y propiedades texturales.

Para la muestra Ti30, las velocidades de adsorción y desorción son mejores, casi el doble de lo obtenido para Ti10 y Ti20, en los dos ciclos. Estos resultados son favorables, ya que a condiciones del FCC, los tiempos de reacción en el reactor, así como en la regeneración de catalizador y aditivos son muy cortos, lo cual hace que actualmente se desarrollen materiales con tiempos de regeneración cada vez más cortos.

A pesar de que Ti30, de la serie TiX, presenta la velocidad de desorción más alta en el segundo ciclo de regeneración (77.7  $\mu\text{mol/gmin}$ ). También presenta una velocidad de adsorción (87.0  $\mu\text{mol/gmin}$ ) mayor, lo que implicaría una adsorción alta de SOx en la superficie del material y una capacidad de desorción alta.

Para la serie 2 (Ti20NbX), donde los óxidos ternarios están dopados, se obtuvieron resultados favorables a contenidos de 5 y 10 % peso de niobio. Para el caso de Ti20Nb10 se obtuvo una adsorción igual que Ti30 (9.5 mmol/g), que fue el mejor resultado obtenido en el primer ciclo y no así para el segundo ciclo, donde el Ti20Nb10 se ve disminuido en su velocidad de desorción. Mientras que para la muestra Ti20Nb5, decae, por muy poco, su capacidad de adsorción. Pero, para Ti20Nb20 la cantidad de SOx adsorbido disminuye a 7.7 mmol/g y así también las velocidades de adsorción y desorción.

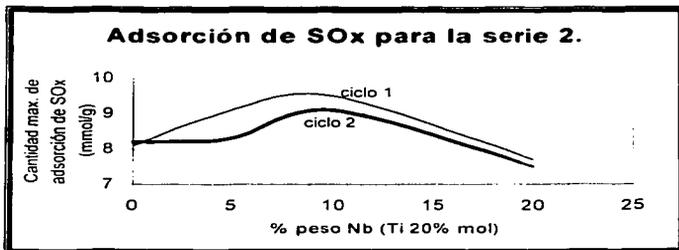


Figura 4.5.1.1. Capacidad de adsorción de SOx con respecto a la cantidad de niobio presente en el aditivo.

Las muestras de la serie 2, comparadas a Ti20 sin niobio, presentan mayor cantidad de SOx adsorbido y velocidades de adsorción y desorción similares, excepto para la muestra Ti20Nb20, la cual se ve disminuida en la velocidad de adsorción y desorción, las cuales representan casi un 20% de pérdida con respecto a las otras muestras de esta serie.

El efecto que causa el niobio presente en los materiales, debido a que no es una fase activa en la remoción de SOx, es sólo de ocupación de sitios activos en la magnesia, provocando una saturación de estos y consecuentemente una adsorción de SOx menor. El buen desempeño de la muestra Ti20Nb10, se debe quizá a que el niobio está bien distribuido en la superficie del óxido ternario evitando la ocupación de importantes zonas de adsorción del aditivo.

Para la serie 3, en los casos de Ti10Nb10 y Ti30Nb10, las velocidades de adsorción y desorción se ven disminuidas hasta en un 50%, a excepción de que para el segundo ciclo mantienen o mejoran la cantidad de SOx adsorbido y las velocidades de desorción son ligeramente más altas. En la muestra Ti10Nb10 se observó que presenta velocidades de desorción superiores a lo observado en cualquier muestra de las tres series.

#### **4.5.2. Influencia del vanadio capturado en la remoción de SOx por óxidos ternarios dopados con niobio.**

En una segunda evaluación de adsorción-desorción de SOx, previo a ésta, los aditivos fueron sometidos a una prueba de captura de vanadio. El aditivo sometido a esta prueba, estaba "contaminado" con vanadio, esto con el fin de simular lo que sucede en el proceso FCC, ya que la contaminación con vanadio y la presencia de

óxidos de azufre se da de manera simultánea dentro del reactor y el regenerador.

En la tabla 4.5.2.1. se presentan los resultados obtenidos, pero para distinguirlos de los aditivos del punto 4.5.1. serán identificados con una "Tr" adicional en la nomenclatura empleada. Sólo se realizó la prueba a los aditivos dopados con niobio por cuestiones de tiempo, costo y por que es sabida la efectividad de estos materiales como reductores de SOx y como trampas de vanadio.

Tabla 4.5.2.1. Cantidad de SOx capturado y velocidad de adsorción y desorción para los ciclos 1 y 2. Influencia del vanadio capturado en la remoción de SOx

Muestra	Ti20Nb5Tr	Ti20Nb10Tr	Ti20Nb20Tr	Ti10Nb10Tr	Ti30Nb10Tr
<b>Ciclo 1</b>					
Cant. máx. adsorb. (mmol SO2/g)	7.8	4.7	4.0	10.7	3.4
Vel. de adsorción ( $\mu\text{molSO}_2/\text{g min}$ )	35.0	16.9	13.7	49.3	9.3
Vel de desorción ( $\mu\text{molSO}_2/\text{g min}$ )	78.2	37.2	35.8	72.7	34.8
<b>Ciclo 2</b>					
Cant. máx. adsorb. (mmol SO2/g)	9.4	7.4	5.0	9.7	4.5
Vel de adsorción ( $\mu\text{molSO}_2/\text{g min}$ )	54.7	51.3	27.9	103.6	25.0
Vel. de desorción ( $\mu\text{molSO}_2/\text{g min}$ )	100.0	46.6	48.0	83.1	47.1

De acuerdo a los resultados presentados en la tabla 4.5.2.1, estos se ven disminuidos en las cantidades de SOx adsorbido, con respecto a los resultados presentados en la tabla 4.5.1.1.

Para la muestra Ti20Nb5Tr, la presencia del vanadio (capturado en la prueba hidrotérmica) provoca en el primer ciclo, que el óxido ternario dopado adsorba menos SOx (figura 4.5.2.1.); en cuanto a las velocidades de adsorción y desorción estas se mantienen parecidas. Pero al parecer al ser sometidas a una segunda adsorción-desorción de SOx, las cantidades adsorbidas y las velocidades de adsorción y desorción se incrementan, por lo que se podría decir que el vanadio provoca un aumento de estas propiedades, esto podría coincidir con lo reportado en [8], donde hidrotalcitas soportadas en titania y modificadas con Ce y V, donde al estudiar la absorción de SOx, concluyendo que el vanadio, dadas su buenas propiedades REDOX, incrementa la velocidad de oxidación del SO<sub>2</sub> a SO<sub>3</sub>.

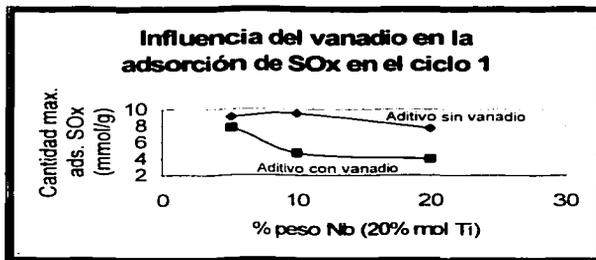


Figura 4.5.2.1. Influencia del vanadio en la adsorción de SOx en el ciclo 1.

**TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN**

Para las muestras Ti20Nb10Tr y Ti20Nb20Tr, los mejores resultados de adsorción y desorción se presentan en el segundo ciclo (figura 4.5.2.2.), se observa una mejora en la cantidad adsorbida, pero mejor en las velocidades de adsorción y desorción, siendo esta última mayor, permitiendo que la capacidad de regeneración del aditivo sea más rápida.

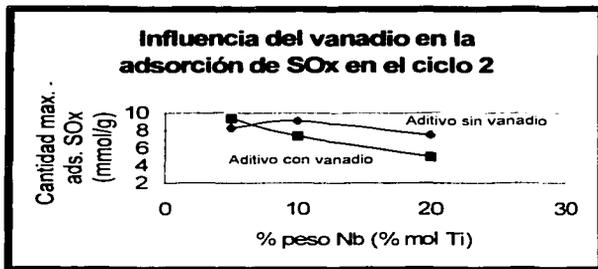


Figura 4.5.2.2. Influencia del vanadio en la adsorción de SOx en el ciclo 2.

En la muestra Ti10Nb10Tr, se presenta una retención superior comparada a cualquier resultado presentado en este trabajo, durante el primer ciclo las velocidades de adsorción-desorción son buenas (49.3-72.7  $\mu\text{molSO}_2/\text{g} \cdot \text{min}$ ), y a pesar de que en el segundo ciclo se mantiene cercana la cantidad retenida, las velocidades aumentan siendo la adsorción mayor que la desorción.

Por último, la muestra Ti30Nb10Tr presenta valores de SOx adsorbido y velocidades de adsorción-desorción muy bajos con respecto a otras

muestras. Aunque en el segundo ciclo estos valores se ven mejorados, no son los esperados.

Se puede decir que la capacidad de adsorción y desorción de SOx es debido al magnesio presente en el aditivo. Además, el aumento de las propiedades de adsorción-desorción durante el segundo ciclo se pueden deber a la presencia del vanadio, que en este caso no fue capturado o introducido en la estructura de los aditivos con el fin de promover la reducción del SO<sub>2</sub>.

#### **4.6. Determinación de la captura de vanadio por absorción atómica (AA).**

En la captura de vanadio se obtuvieron dos resultados para cada muestra.

- Primero, el aditivo como tal efectuó su función de captura de vanadio y se determinó en que cantidades se llevó a cabo ésta, para que después fuera evaluado como reductor de SOx.
- Segundo, en base a la norma ASTM-D 4463-96 [9], se sulfató la muestra, para determinar el efecto que provocan los SOx en la captura de V, posterior a esto, se determinó la cantidad de vanadio capturado.

#### **4.6.1. Determinación de la captura de V por absorción atómica en muestras calcinadas (sin adsorción de SOx).**

Las muestras dopadas con niobio fueron sometidas a una prueba hidrotérmica, donde se simuló el proceso FCC y donde llevarán a cabo la captura de vanadio; después de esto la muestra (denominada con "Tr", para su identificación) fue separada del catalizador FCC contaminado y se

envió a analizar por absorción atómica, los resultados obtenidos se presentan en el Apéndice C de este trabajo.

En dicho apéndice se muestran los cálculos realizados para obtener el porcentaje de vanadio capturado, estos se pueden ver en la tabla 4.6.1.1. Para la prueba de captura de vanadio, se consideró realizarla a sólo los materiales dopados, ya que, es sabida la efectividad de los óxidos ternarios, por lo cual, el objetivo de este trabajo es el estudio de efecto causado del niobio en dichos óxidos, por lo que sólo son estudiadas las series 2 y 3.

Tabla 4.6.1.1. Resultados de porcentaje de captura de vanadio.

Muestra	V capturado (%)
Tr Ti10Nb10	<b>68.12</b>
Tr Ti20Nb10	<b>65.94</b>
Tr Ti30Nb10	<b>50.72</b>
Tr Ti20Nb5	<b>71.01</b>
Tr Ti20Nb20	<b>63.77</b>

En dicha tabla, se observa que para las series Ti20NbX y TiXNb10, la cantidad de vanadio es inversamente proporcional al contenido de niobio (ver figura 4.6.1.1.) y al contenido de titanio.

A contenidos de 5% peso de niobio, el porcentaje capturado máximo fue del 71.01% del vanadio contenido en el catalizador FCC y conforme aumentaba la cantidad de niobio fue reduciéndose el porcentaje de vanadio capturado, estos fueron del 65.94 y 63.77%.

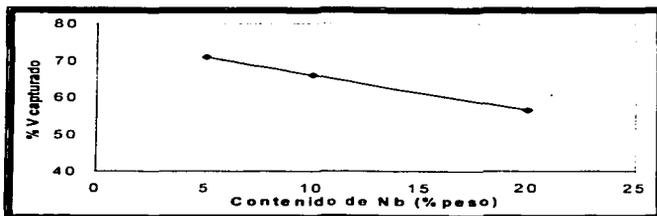


Figura 4.6.1.1. Porcentaje de vanadio capturado con respecto al contenido de niobio (serie 2).

De acuerdo a los resultados mencionados, tanto la titania como el niobio contribuyen en la captura de vanadio, obteniéndose resultados muy favorables a bajos contenidos de niobio. Estos resultados mejores que en estudios realizados sobre las propiedades de la titania en la captura de vanadio [10], donde muestran que los resultados obtenidos oscilan entre el 20 y 30% de vanadio capturado.

Es importante mencionar que, en estos estudios en [10] fueron realizados a óxidos de titanio preparados por diferentes métodos de síntesis y precursores diferentes. Entre los cuales, el porcentaje capturado de vanadio para la muestra preparada por sol-gel fue de 29%, siendo este de los más altos en ese estudio. Además, se puede decir que la preparación por sol-gel nos permite obtener materiales con características apropiadas, en estos casos para la titania.

Con respecto a los resultados presentados por Cedeño [3], los materiales preparados presentaron una captura de vanadio mínima del 33% para altos contenidos de titanio y una máxima de 50 % para

contenidos bajos de titanio. Mientras que en los aditivos dopados con niobio mejoran considerablemente la captura de vanadio.

De acuerdo con los resultados presentados por Pedraza [10], los resultados obtenidos en este trabajo mejoran la captura de vanadio al doble. Con respecto a los resultados presentados por Cedeño y colaboradores [3], la mejoría es de 40% más.

Para la serie 3 (TiXNb10), los resultados de captura de vanadio siguen la misma tendencia (ver figura 4.6.1.2.) con respecto a los presentados en [3], para ambos casos, la captura de vanadio se da mejor a bajos contenidos de titanio. La diferencia en los resultados de este trabajo con los presentados en [3], es que los óxidos dopados retienen entre el 35 y 50% más vanadio ver tabla 4.6.1.2.

Tabla 4.6.1.2. Efecto del niobio presente en óxidos ternarios con respecto a resultados reportados en otros estudios.

Muestra	V capturado (%)	V capturado (%)	% capturado de V mejorado con respecto a [3]
	Cedeño y colab. [3]	Estudio del efecto del Nb (10% peso)	
Ti10	<b>50.64</b>	<b>68.12</b>	<b>34.51</b>
Ti20	<b>47.10</b>	<b>65.94</b>	<b>46.70</b>
Ti30	<b>33.33</b>	<b>50.72</b>	<b>51.87</b>

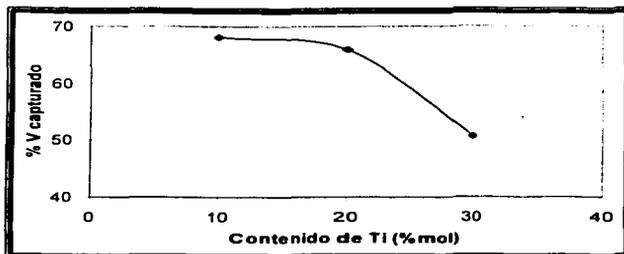


Figura 4.6.1.2. Vanadio capturado con respecto a la cantidad de titanio presente en la muestra.

#### 4.6.2. Influencia de los SO<sub>x</sub> en la captura de vanadio.

En esta parte, la captura de vanadio fue evaluada posterior a la sulfatación de la muestra, con la finalidad de que la captura de vanadio se llevará a cabo con la presencia de óxidos de azufre en la superficie del aditivo. Esta prueba también fue realizada sólo a muestras dopadas con niobio.

Los resultados de captura para las series Ti<sub>20</sub>Nb<sub>x</sub> y Ti<sub>x</sub>Nb<sub>10</sub> se presentan en la tabla 4.6.2.1, en ella se puede observar que la captura de vanadio es menor con la presencia de óxidos de azufre (SO<sub>x</sub>).

Para la serie 2 (Ti<sub>20</sub>Nb<sub>x</sub>), la muestra Ti<sub>20</sub>Nb<sub>5</sub> captura casi una cuarta parte menos del vanadio contenido en el catalizador, reduciéndose este porcentaje a 44.93%. Un caso más drástico es el que presenta la muestra Ti<sub>20</sub>Nb<sub>10</sub>, la cual retiene tan sólo el 23.16 por ciento del vanadio, siendo

que la retención sin SOx presentada fue de un 65% del total de vanadio. Lo mismo ocurre para el caso de la muestra Ti20Nb20, en la cual se presenta una disminución muy importante en la captura con respecto a las muestras sin SOx, siendo esta de 31.41%.

Tabla 4.6.2.1. Resultados de porcentaje de captura de vanadio.

Muestra	Aditivo con SOx V capturado (%)	Aditivo sin SOx V capturado (%)
Ts Ti20Nb5	44.93	68.12
Ts Ti20Nb10	23.19	65.94
Ts Ti20Nb20	31.41	50.72
Ts Ti10Nb10	52.9	71.01
Ts Ti20Nb10	23.19	65.94
Ts Ti30Nb10	52.17	63.77

Para la serie 3 (TiXNb10), la captura del vanadio se da mejor para las muestras con 10 y 30 % mol de titanio, siendo estas muy parecidas y las máximas obtenidas en las dos series.

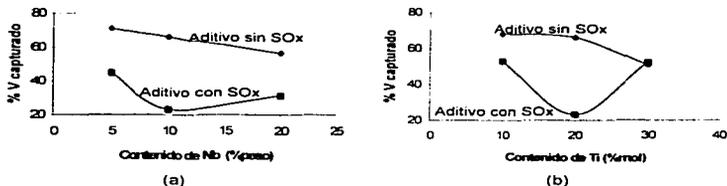
Es importante mencionar que, la presencia de los óxidos de azufre en los aditivos repercuten de una manera muy significativa en la captura de vanadio, ya que propician una disminución en de esta propiedad de los aditivos. Sin embargo, estos resultados, comparados a muestras utilizadas comercialmente, han mostrado ser muy eficaces en la captura de vanadio y aún más con la presencia del niobio, que promueve dicha captura. Los resultados de captura de vanadio, por parte de aditivos comerciales [3], se presentan en la tabla 4.6.2.2., los cuales retienen de 25 a 30% de vanadio contenido en el catalizador FCC.

Tabla 4.6.2.2. Resultados de captura de vanadio por parte de aditivos comerciales

Trampa comercial	Al/Ti (mol/mol)	% V capturado
TiH/LCV20	0.90	25.66
TiH/21	1.23	30.92

Los resultados presentados por las trampas comerciales son inferiores a los obtenidos en la prueba hidrotérmica donde los aditivos tienen SOx en su superficie, siendo este un caso posible dentro del proceso FCC. A excepción de la muestra Ti20Nb10, que presentó un resultado inferior a los de las trampas comerciales.

En las figuras 4.6.2.1.a y 4.6.2.1.b, se presentan los comportamientos de los aditivos en la captura de vanadio y el efecto de SOx presente en las trampas.



Figuras 4.6.2.1. Captura de vanadio sin SOx y con SOx presentes en la superficie de los aditivos. (a) serie 2, (b) serie 3.

Como se puede observar en dichas figuras, la presencia de los óxidos de azufre influye de una manera negativa en la captura de vanadio, en las dos series se presentó una disminución muy considerable en la captura

del metal contaminante, pero estos resultados son lo suficientemente aceptables comparados a los casos de referencia ya antes mencionados.

Para el caso de la muestra Ti20Nb10, se presenta una disminución en la captura de vanadio, aún inferior a los casos de referencia presentados, sin embargo es importante señalar que además de realizar esta función, también retiene los SOx, propiedad que no realizan materiales estudiados anteriormente como es el caso en [7] o las trampas comerciales de la tabla 4.6.2.2.

Además, de acuerdo los resultados observados por los dos métodos de captura del vanadio, se puede decir que a bajos contenidos de niobio (fig. 4.6.2.1.a) y a bajos contenidos de titanio (fig. 4.6.2.1.b) se presentan los mejores resultados de captura de vanadio.

#### Referencias bibliográficas.

- [1]. Zanella Specia R., *Síntesis y caracterización de titanía dopada con Ce para su uso como soporte en catalizadores para HDS*, Tesis de maestría en Ingeniería química (Procesos), Facultad de Química, UNAM, México, D.F., 2000.
- [2]. González Cruz M. E., *Desarrollo y caracterización de catalizadores de HDT soportados sobre alúmina recubierta por titanía*, Tesis de maestría en Ingeniería Química (Procesos), Facultad de Química, UNAM, México, D. F., 1996.
- [3]. Cedeño L., Ordoñez L., Hernández F., Pedraza F., *Characterization of Ti-Al-Mg oxides obtained by the sol-gel method and its potential application as V trap and SOx reducer*, Emerging fields in sol-gel science and technology materials, Kluwer Academic Publisher, in press, 2003.
- [4]. Primet M., Pichat P., Mathieu M-V., *Infrared study of the surface of titanium dioxides. II. Acidic and basic properties*, J. of Phys. Chem., 75, 9, (1971), p. 1221-1226.
- [5]. Kline C. H., Turkevich J., *The vibrational spectrum of pyridine and the thermodynamic properties of pyridine vapors*, J. Chem. Phys., 12, 7, 1944, p. 300-309.

- [6]. Ordoñez López L. C., *Desarrollo de soportes catalíticos de alumina recubierta con titanía para catalizadores de hidrodesulfuración (HDS)*, Tesis de maestría en Ingeniería química (procesos), Facultad de Química, UNAM, México, D.F., 2001.
- [7]. Rodríguez A., Pedraza F., Salmones J., Hernández F., *Propiedades del TiO<sub>2</sub> en la captura y desactivación de vanadio en el proceso FCC*, Actas del Simposio Iberoamericano de Catálisis, Venezuela 2002.
- [8]. García López A. J., *Aditivos para la remoción de SO<sub>x</sub> a partir de hidrotalcitas Mg-Al soportadas en titanía y modificadas con Ce y V*, Tesis de licenciatura, Facultad de Química, UNAM, México, D. F., 2001.
- [9]. Annual Book of ASTM Standards, *Standard guide for metals free steam desactivation of fresh fluid cracking catalysts*, Designation: D 4463-96 (Reapproved 2001).
- [10]. Pedraza F., Rodríguez A., Salmones J., Hernández F., *Propiedades del TiO<sub>2</sub> en la captura y desactivación de vanadio en el proceso FCC*, Actas del Simposio Iberoamericano de Catálisis Venezuela 2002.
- [11]. Knozinger H. and Ratnasamy P., *Catalytic aluminas: surface models and characterization of surface sites*, Catal. Rev. Sci. Eng., 17(1), 31-70 (1978).

# CONCLUSIONES

**CONCLUSIONES.**

De acuerdo a los objetivos planteados y a las pruebas realizadas y sus respectivos resultados, en el presente trabajo, donde se estudia el efecto del niobio en la formulación de óxidos ternarios de Al-Ti-Mg para capturar óxidos de azufre y de vanadio originados en el proceso de desintegración catalítica en lecho fluidizado, se concluye que:

- Los aditivos preparados sin niobio, presentan alta área específica, atribuida a la alúmina y al óxido de magnesio. Los aditivos con niobio presentaron una disminución de área específica, debido a que el niobio obstruye poros dentro del aditivo, impidiendo una adsorción adecuada del  $N_2$ .
- La acidez fue de tipo Lewis, en todas las muestra sintetizadas. El aporte de la acidez lo lleva acabo el óxido de titanio conjuntamente con la alúmina. A contenidos superiores de titanio, se observa una mejor acidez. La presencia del niobio implica una disminución de acidez. De acuerdo a los resultados obtenidos y a la literatura, el niobio no presenta bandas características de infrarrojo, por lo cual, se concluye que el aporte de acidez por parte del niobio podría ser nula.
- En óxido ternarios dopados y sin dopar con niobio, se presentan las fases periclasa (MgO) y la  $\gamma$ -alúmina.

En la serie TiX, las fases anatasa y rutilo no se hacen presentes, por lo que se podría decir que los materiales presentan cristales en su estructura de menos de 40 amstrongs.

En la serie Ti<sub>20</sub>NbX, se identifican, además de las ya mencionadas, líneas de difracción para la fase anatasa e indicios de la fase rutilo de la titania. Por lo que, el niobio estaría promoviendo las fases de la titania, sobresaliendo la fase anatasa sobre la fase rutilo.

- En los análisis por DTA-TGA, los óxidos ternarios presentan una zona de 25 a 200°C donde se lleva a cabo la eliminación de agua y disolventes en el material.

A partir de los 200°C hasta los 400°C se comienza a dar un cambio importante de peso, este quizá debido a la deshidroxilación causada por la transformación de la periclasa (MgO).

Para muestras sin niobio se presentan transiciones de masa a partir de los 680°C hasta los 800°C, mientras que para la serie Ti<sub>20</sub>NbX, esas pequeñas transiciones son menos detectables que en la serie TiX, por lo que se concluye que se estaría evitando o retardando parcialmente el paso de la fase anatasa a rutilo.

- Los aditivos presentan una disminución de la cantidad máxima adsorbida de SO<sub>x</sub> del primero al segundo ciclo de adsorción-desorción.

Se identificaron intervalos de cantidades óptimas del aditivo que presentan los mejores resultados de adsorción y desorción de SO<sub>x</sub>, siendo para Ti de 20 % mol y de 10 a 20 % peso para Nb.

La presencia del vanadio, propicio el aumento en los valores de las velocidades de desorción, debido a las propiedades REDOX de este metal.

- Los óxidos ternarios dopados con niobio, logran aumentar el porcentaje de V capturado alrededor de 20-35 % mas que en los casos de referencia presentados.

La presencia de óxidos de azufre en los aditivos, implica una disminución en la captura del vanadio, sin embargo, el porcentaje capturado es similar en los casos de referencia.

Además, se concluye que a intervalos de contenido para Ti de 10 a 20 % mol y para Nb de 5 a 10 % peso, se podrían dar mejores en la captura de vanadio.

## APÉNDICE A

*Cálculo sobre la  
composición de los óxidos  
ternarios dopados con  
niobio.*

## **APÉNDICE A. Cálculos sobre la composición de los óxidos ternarios dopados con niobio.**

Como se ha mencionado anteriormente los óxidos ternarios presentan en su formulación contenidos diferentes de cada uno de los componentes, para determinar en que cantidad debía estar cada uno de ellos se realizaron los cálculos correspondientes. En este primer apéndice se presentan dichos cálculos, que son los siguientes:

### **AA.1. Contenidos en porcentaje de cada uno de los componentes.**

En esta sección se presenta la tabla 3.1. del capítulo de Trabajo experimental, en esta se presentan cada uno de los porcentajes de la formulación deseada.

Muestra	% mol Ti	% mol Al	% mol Mg	% peso Nb
Ti10	10	20	70	0
Ti20	20	20	60	0
Ti30	30	20	50	0
Ti20Nb5	20	20	60	5
Ti20Nb10	20	20	60	10
Ti20Nb20	20	20	60	20
Ti10Nb10	10	20	70	10
Ti30Nb10	30	20	50	10

### **AA.2. Datos de los precursores, disolventes y catalizador de hidrólisis.**

Los precursores empleados para la preparación de los óxidos ternarios dopados fueron:

- Butóxido de titanio [  $Ti(O(CH_2)_3CH_3)_4$  ].  
 Peso molecular (PM): 340.36 g/gmol. Estado físico: líquido.  
 Pureza (P): 98% Densidad (d): 0.995 g/mL.
- Etóxido de magnesio [  $(C_2H_5O)_2Mg$  ].  
 PM = 114.44 g/gmol. Estado físico: sólido.  
 P = 98%
- Isopropóxido de aluminio [  $((CH_3)_2CHO)_3Al$  ].  
 PM = 204.25 g/gmol. Estado físico: sólido.
- Etóxido de niobio [  $Nb(OC_2H_5)_5$  ].  
 PM = 318.21 g/gmol. Estado físico: líquido.  
 P = 99.95% d = 1.268 g/mL.

Los disolventes y el catalizador de hidrólisis empleados fueron:

- Etanol [  $C_2H_5OH$  ].
- Agua desionizada.
- Ácido nítrico 3M. [  $HNO_3$  ].

### AA.3. Cálculo de las cantidades de precursores.

Con los materiales, sus datos y sabiendo que presentan una estequiometría de precursores a productos de uno a uno, se empleó la siguiente ecuación:

$$\text{para sólidos: } \text{masa de precursor} = (PM)(1/P)(y) \dots \dots \dots (1)$$

$$\text{gramos} = (g/gmol)(1/p)(x \text{ g/mol})$$

donde (y) son las moles del metal que se desea de acuerdo a la formulación deseada, por ejemplo, el cálculo para los precursores sólidos en  $Ti_2O_3Nb_5$  fue:

$$\text{EtMg: } (114.44 \text{ g/gmol}) (1 / 0.98) (0.060 \text{ g/mol}) = 7.0066 \text{ g}$$

$$\text{IsoprAl: } (204.25 \text{ g/gmol}) (1 / 1) (0.020 \text{ g/mol}) = 4.085 \text{ g}$$

para líquidos: volumen de precursor =  $(PM)(1/P)(y)(1/d) \dots\dots(2)$   
 mililitros =  $(g/gmol)(1/p)(y\ gmol)(1/mL/g)$

en esta ecuación se incluye la densidad del líquido para conocer la cantidad de volumen a emplearse, dado el estado físico del precursor, por ejemplo, el cálculo para el precursor líquido (Ti) en Ti<sub>20</sub>Nb<sub>5</sub> fue:

$$\text{ButTi: } (340.36\text{ g/gmol})(1/0.98)(0.020\text{ gmol}) (1/0.995\text{mL/g}) = 6.981\text{ mL}$$

Durante la preparación de los óxidos ternarios, se empleó para la disolución del isopropóxido de aluminio y el butóxido de titanio, la cantidad aproximada de 300 mL de etanol, la cantidad de 1.3 mL de HNO<sub>3</sub> como catalizador de hidrólisis y para la disolución del etóxido de magnesio se empleó aproximadamente 60 mL de agua desionizada. La cantidad de óxido ternario experimentalmente obtenida oscilaba entre los 4 y 7 gramos, lo cual fue una cantidad insuficiente, dado que pruebas, como las hidrotérmicas, requerían de 5 ó 6 gramos para llevarla a cabo, por lo que para el caso de los óxidos dopados se multiplicaron todas las cantidades presentadas en la tabla AA.3.1, y así obtener cantidades suficientes de óxidos dopados.

Tabla AA.3.1. Cantidades necesarias para la preparación de óxidos ternarios sin dopar con niobio.

Precursor	ButTi(Ml/g)	EtMg(g)	IsoprAl(g)	W <sub>óxido ternario obt</sub> (g)
Muestra				
Ti10	3.49 / 3.403	8.1742	4.085	4.6396
Ti20	6.98 / 6.807	7.0066	4.085	5.0352
Ti30	10.47 / 10.2	5.8388	4.085	5.4309

Se determinó la cantidad teórica de óxido ternario obtenido, con la siguiente ecuación (3):

$$(PM_x) \text{ (y g/mol óxido componente)} \dots \dots \dots (3)$$

donde  $PM_x$  corresponde al peso molecular de cada uno de los óxidos presentes en la formulación, y (y) corresponde a los gramos mol de óxido por componente; por ejemplo para  $Ti_2O_3$ :

de la ecuación (3) para  $Ti_2O_3$ :

$$(PM_{Ti_2O_3})(y) = (79.867 \text{ g/gmol})(0.02 \text{ g/mol}) = 1.59734 \text{ g}$$

Así para  $Al_2O_3$  y  $MgO = 1.0196$  y  $2.4183$  g, respectivamente, obteniéndose un total teórico de  $5.0252$  g. totales de óxido ternario (ver tabla AA.3.1), para el caso del aluminio, la estequiometría, a pesar de que la formulación indica de 20% mol, resulta de uno a uno, por lo que, para estos cálculos se utilizó como dato  $0.01 \text{ g/mol}$ .

El dopaje de los óxidos ternarios, requirió del cálculo de la cantidad de óxido de niobio a emplear, por lo que se consideró la siguiente relación:



donde, el óxido de niobio nos da una molécula de niobio metálico, siendo de esta forma como se consideró el metal.

Un ejemplo de los cálculos realizados (para  $Ti_2ONb_5$ ) son los siguientes:

• **Masa de Nb requerida**

De  $(W_{\text{Total teórico}})(2) = \text{g teóricos obtenidos} \dots \dots \dots (4)$

y de la tabla AA.3.1.  $(5.0352 \text{ g})(2) = 10.0704 \text{ g teo. de óxido ternario}$  se obtienen los gramos teóricos de óxido ternario requerido.

De (g teóricos de óxido tern.)(%Nb/100%).....(5)  
 se obtiene (10.0704 g teo.)( 5%/100%) = 0.50352 g de niobio  
 entonces, para Ti20Nb5 se requieren 0.50352 g de niobio.

• **Moles y volumen de Nb en un gramo a partir del EtNb.**

Se obtienen las moles de Nb en un gramo:

de (1 g Nb)/(1/PM<sub>Nb</sub>).....(6)

entonces (1 g Nb)( 1gmol/92.9 g Nb) = 0.0108 gmol Nb

de (a) (PM<sub>EtNb</sub>)(gmol Nb).....(7)

entonces (318.21g/gmol)(0.0108 gmol) = 3.425 g Nb

con la densidad del etóxido de niobio, se obtiene el volumen en un gramo de niobio:

de (g Nb)(1/d<sub>EtNb</sub>) = mL de Nb

entonces (3.425 g Nb)(1/1.268 g/mL) = 2.70 mL EtNb

• **Volumen de EtNb requerido para Ti20Nb5 (Nb 5% en peso).**

De 1 g Nb → 2.70 mL EtNb

entonces 0.50352 g Nb → X mL EtNb

entonces para la formulación Ti20Nb5 se necesitan adicionar 1.3595 mL de etóxido de niobio, o bien, 1.36 mL.

La tabla AA.3.2. muestra las cantidades de niobio empleado en cada formulación preparada.

Tabla AA.3.2. Cantidad de EtNb empleado en cada formulación.

Muestra	Ti20Nb5	Ti20Nb10	Ti20Nb20	Ti10Nb10	Ti30Nb10
Volumen en mililitros de EtNb	1.36	2.72	5.44	2.52	2.95

## APÉNDICE B

*Cálculo de las cantidades  
de remoción y  
velocidades de  
adsorción y desorción de  
SO<sub>x</sub>.*

### **APÉNDICE B. Cálculo de las cantidades de remoción y las velocidades de adsorción y desorción de SO<sub>x</sub>.**

Los cálculos realizados para esta prueba se obtuvieron de una manera sencilla, a partir de una serie de datos y resultados obtenidos al realizar la adsorción y desorción de SO<sub>x</sub>, se construyó un gráfico como el que se presenta en la figura AB.1. En ella se muestra cada una de las secciones importantes que componen un ciclo de adsorción-desorción.

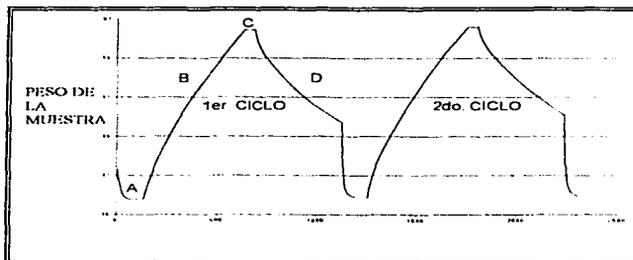


Figura AB.1. Adsorción y desorción de SO<sub>x</sub> en los óxidos ternarios dopados para dos ciclos.

Las secciones para un ciclo son: (A) limpieza de la muestra, (B) adsorción de SO<sub>x</sub>, (C) estabilización del sulfato formado y (D) desorción de SO<sub>x</sub> en la superficie del óxido.

Mediante Microsoft Excel se realizaron todos los cálculos, que fueron los siguientes:

**TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN**

1. En la zona A, se buscó el valor mínimo de masa de muestra (W1) que se presentara, siendo ésta la cantidad mínima del ciclo.
2. No muy alejado de ese punto se comenzaba a dar la adsorción de los sulfatos, mediante la ecuación (1) se determinó (para dos datos de peso de muestra a determinado tiempo) la pendiente máxima en la zona B, siendo esta la representante de la velocidad máxima de adsorción de SOx.

$$vel. \max. \ ads. \ SOx = \frac{[(g \ muestra_{final} - g \ muestra_{inicial})]}{[(t_{final} - t_{inicial})]} \dots\dots(1)$$

donde (g muestra) es la cantidad en gramos de la muestra final e inicial en la zona A, los cuales presentan la pendiente máxima.

3. En la zona C, de la misma manera que en el punto 1, dato por dato se localizó el valor máximo en gramos de muestra (W2) que incluye SOx, lo que nos indicaba que se había logrado la máxima adsorción.
4. A partir del dato anterior y con la ecuación (2) se determinó la pendiente máxima negativa que se presentará en la zona D, la cual representaría la velocidad de desorción máxima.

$$vel. \ max. \ des. \ SOx = \frac{[(g \ muestra_{final} - g \ muestra_{inicial})]}{[(t_{final} - t_{inicial})]} \dots\dots(2)$$

Tanto para adsorción como desorción, las unidades de velocidad son de mgSO<sub>2</sub> / min., mientras que para la cantidad de máxima adsorbida de SOx se determinó con la ecuación (3):

$$Cant. \ max. \ ads. \ SOx \ en \ el \ óxido = W2 - W1 \dots\dots\dots(3)$$

donde W2 y W1 se determinaron en los puntos 3 y 1 respectivamente.

Todos los cálculos de los puntos 1-4 se realizan también para el segundo ciclo de adsorción-desorción de SOx.

## APÉNDICE C

### *Cálculo de los porcentajes de captura de vanadio.*

### **APÉNDICE C. Cálculo de los porcentajes de captura de vanadio.**

Los resultados obtenidos por absorción atómica fueron los que se presentan en la tabla AC.1. Todos ellos son porcentajes en peso de cada uno de los principales componentes de los óxidos dopados.

Tabla AC.1. Resultados de absorción atómica para muestras sometidas a pruebas hidrotérmicas.

muestra	Al (%peso)	Mg (%peso)	Ti (%peso)	Nb (%peso)	V (%peso)
<i>Tr Ti10Nb10</i>	10.33	19.30	6.26	5.27	0.94
<b>Ts Ti10Nb10</b>	<b>3.81</b>	<b>17.33</b>	<b>7.33</b>	<b>6.66</b>	<b>0.73</b>
<i>Tr Ti20Nb10</i>	0.68	0.79	73.34	7.95	0.91
<b>TsTi20Nb10</b>	<b>0.76</b>	<b>5.96</b>	<b>6.51</b>	<b>3.31</b>	<b>0.32</b>
<i>Tr Ti30Nb10</i>	0.95	1.03	76.39	8.03	0.70
<b>TsTi30Nb10</b>	<b>6.91</b>	<b>13.07</b>	<b>19.24</b>	<b>6.41</b>	<b>0.72</b>
<i>Tr Ti20Nb5</i>	6.46	19.63	13.69	3.28	0.98
<b>Ts Ti20Nb5</b>	<b>6.16</b>	<b>17.1</b>	<b>14.31</b>	<b>3.32</b>	<b>0.82</b>
<i>Tr Ti20Nb20</i>	0.81	1.19	9.84	10.05	0.88
<b>TsTi20Nb20</b>	<b>9.17</b>	<b>12.95</b>	<b>7.36</b>	<b>6.97</b>	<b>0.49</b>

Las muestras con nomenclatura "Tr" corresponde a resultados de muestras sometidas a pruebas hidrotérmicas sin SOx presente en el material, mientras que las muestras con nomenclatura "Ts" corresponden a resultados de muestras sometidas a una sulfatación previa a la prueba hidrotérmica.

Se ocuparon dos ecuaciones muy importantes, estas fueron:

$$\% \text{ mol m} = \frac{a / \text{PMa}}{(b/\text{PMb}) + (c/\text{PMc}) + (d/\text{PMd}) + (e/\text{PMe})} \cdot 100 \dots\dots(C1)$$

para determinar el % mol de cada metal componente de los óxidos dopados, y también se ocupó para el % de vanadio atrapado:

$$\% \text{ Vanadio atrapado} = \frac{(\% \text{ peso}) \text{ Vanadio} \cdot 100}{4 \cdot \text{CC}} \dots\dots\dots (C2)$$

donde, en la ecuación C1:

a, b, c, d, e = % peso de cada metal (resultado de absorción atómica).

PMa, PMb, PMc, PMd, Pme = peso molecular de cada metal componente.

para la ecuación C2:

% peso de Vanadio = cantidad reportada por absorción atómica.

4 = relación catalizador/ trampa.

CC = concentración de vanadio en el catalizador = 3450 ppm ó 0.3450 % peso.

En la tabla AC.2. se presentan los resultados finales en % mol de cada metal y el % de vanadio atrapado, con las mismas nomenclaturas que en la tabla AC1.

Tabla AC.2. Resultados finales de absorción atómica, % de vanadio atrapado.

muestra	Al (%mol)	Mg (%mol)	Ti (%mol)	Nb (%mol)	Vatrap (%)
<i>Tr Ti10Nb10</i>	<b>27.68</b>	<b>57.43</b>	<b>9.45</b>	<b>4.10</b>	<b>68.12</b>
<b>TsTi10Nb10</b>	<b>12.91</b>	<b>66.67</b>	<b>14.00</b>	<b>6.56</b>	<b>52.90</b>
<i>Tr Ti20Nb10</i>	<b>5.77</b>	<b>9.00</b>	<b>63.70</b>	<b>19.57</b>	<b>65.94</b>
<b>TsTi20Nb10</b>	<b>6.24</b>	<b>59.92</b>	<b>30.12</b>	<b>7.90</b>	<b>23.19</b>
<i>Tr Ti30Nb10</i>	<b>6.77</b>	<b>10.10</b>	<b>65.81</b>	<b>16.62</b>	<b>50.72</b>
<b>TsTi30Nb10</b>	<b>20.03</b>	<b>44.98</b>	<b>31.41</b>	<b>5.40</b>	<b>52.17</b>
<i>Tr Ti20Nb5</i>	<b>21.45</b>	<b>57.41</b>	<b>19.55</b>	<b>2.42</b>	<b>71.01</b>
<b>Ts Ti20Nb5</b>	<b>17.86</b>	<b>57.18</b>	<b>23.36</b>	<b>2.79</b>	<b>44.93</b>
<i>Tr Ti20Nb20</i>	<b>7.32</b>	<b>17.22</b>	<b>50.12</b>	<b>26.39</b>	<b>56.41</b>
<b>Ts Ti20Nb20</b>	<b>30.59</b>	<b>51.92</b>	<b>13.83</b>	<b>6.75</b>	<b>31.41</b>

# ANEXO 1

## Isotermas de adsorción- desorción de N<sub>2</sub>.

**ANEXO 1. Isotermas de adsorción-desorción de N<sub>2</sub> y distribución de poros, en la determinación de propiedades texturales.**

En este primer anexo se presentan los gráficos obtenidos de la adsorción-desorción de N<sub>2</sub> para la determinación de área BET, así como la distribución de poros que presentó cada una de las muestras obtenidas.

**A1.1. Isotermas de adsorción-desorción y distribución de poros para la serie Ti(X).**

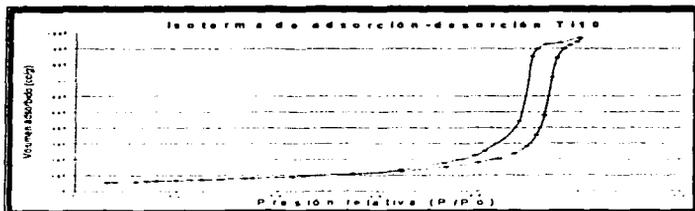


Figura A1.1.1 Isoterma de adsorción-desorción para Ti10.

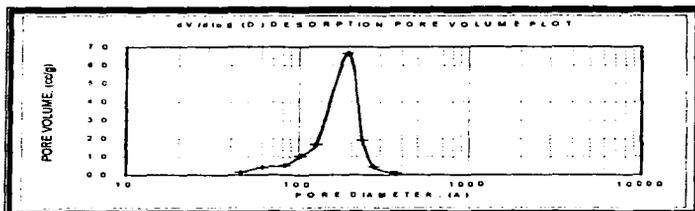


Figura A1.1.2. Distribución de tamaño promedio de poros para Ti10.

TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN

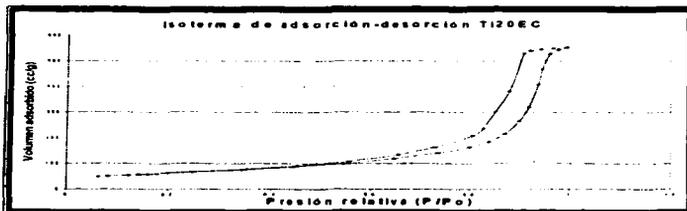


Figura A1.1.3. Isotherma de adsorción-desorción para Ti20.

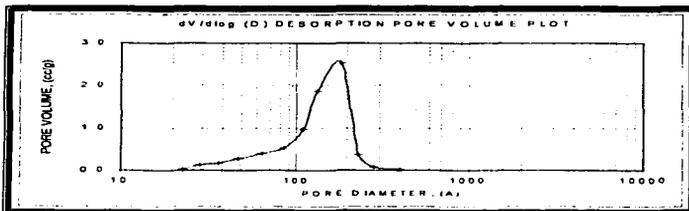


Figura A1.1.4. Distribución de tamaño promedio de poros para Ti20.

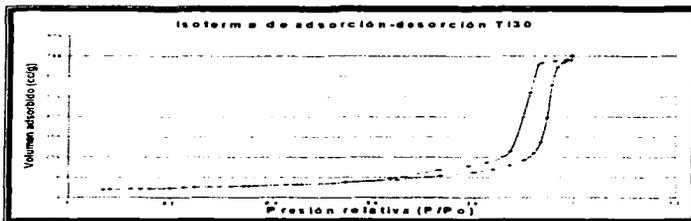


Figura A1.1.5. Isotherma de adsorción-desorción para Ti30.

TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN

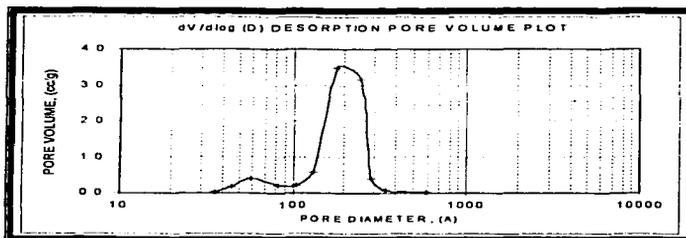


Figura A1.1.6. Distribución de tamaño promedio de poros para Ti30.

**A1.2. Isotermas de adsorción-desorción y distribución de poros para la serie Ti20Nb(X).**

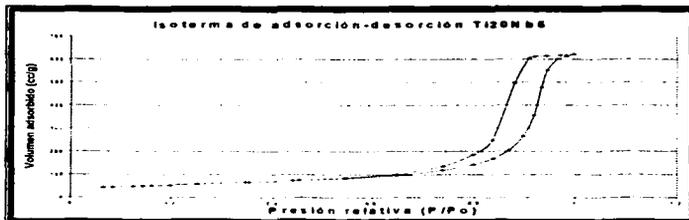


Figura A1.2.1. Isoterma de adsorción-desorción para Ti20Nb5.

FALLA DE ORIGEN

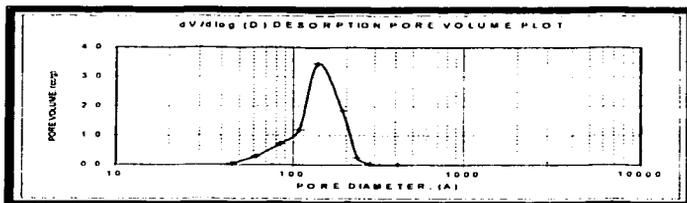


Figura A1.2.2. Distribución de tamaño promedio de poros para Ti20Nb5.

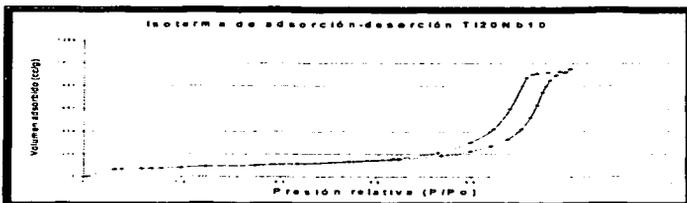


Figura A1.2.3. Isoterma de adsorción-desorción para Ti20Nb10.

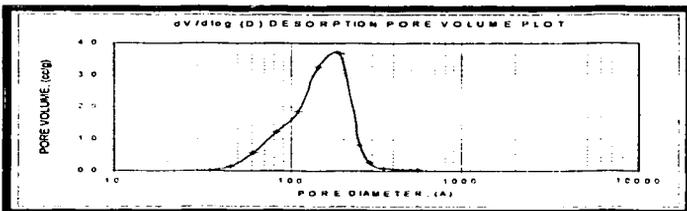


Figura A1.2.4. Distribución de tamaño promedio de poros para Ti20Nb10.

TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN

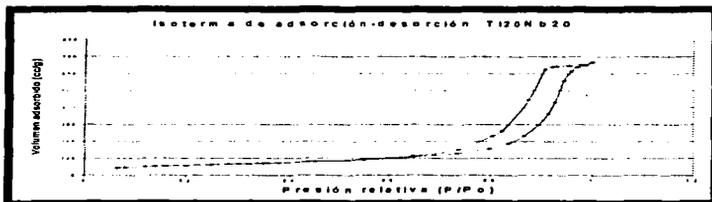


Figura A1.2.5. Isotherma de adsorción-desorción para Ti20Nb20.

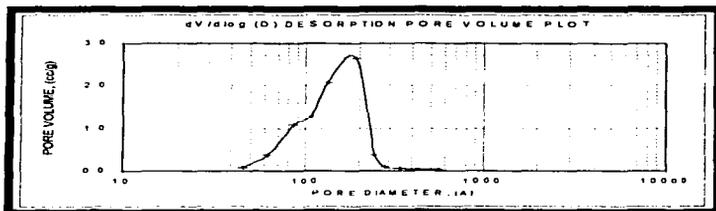


Figura A1.2.6. Distribución de tamaño promedio de poros para Ti20Nb20.

### A1.3. Isothermas de adsorción-desorción y distribución de poros para la serie Ti(X)Nb10.

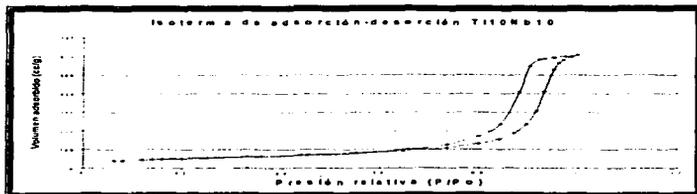


Figura A1.3.1. Isotherma de adsorción-desorción para Ti10Nb10.

TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN

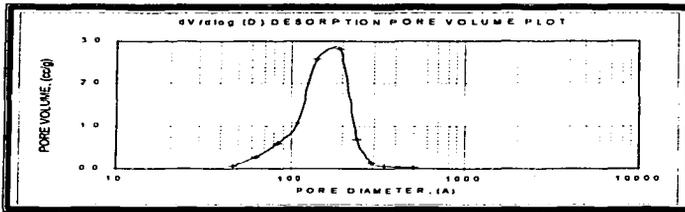


Figura A1.3.2. Distribución de tamaño promedio de poros para Ti10Nb10.

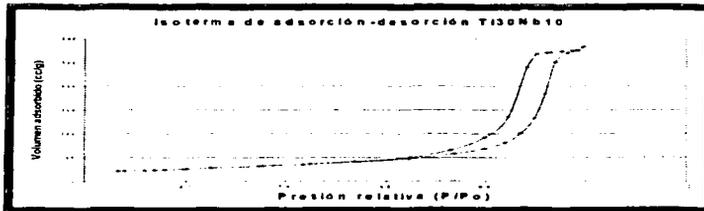


Figura A1.3.3. Isotherma de adsorción-desorción para Ti30Nb10.

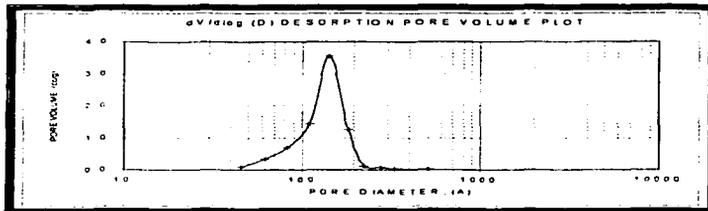


Figura A1.3.4. Distribución de tamaño promedio de poros para Ti30Nb10.

TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN

## ANEXO 2

### *Espectros de IR por piridina adsorbida.*

## **ANEXO 2. Espectroscopia de Infrarrojo por Piridina Adsorbida (FTIR-Pdy).**

En este anexo se presentan los espectros obtenidos por espectroscopia de infrarrojo. Para cada muestra, la zona total que abarca la radiación infrarroja media y la zona de adsorción de la piridina donde se observan las bandas características de los diferentes sitios ácidos.

### **A2.1. Espectros de IR para la serie Ti(X), sin niobio.**

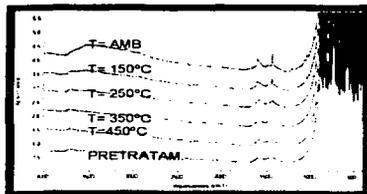


Figura A2.1.1.1. Espectros globales IR para la muestra Ti10.

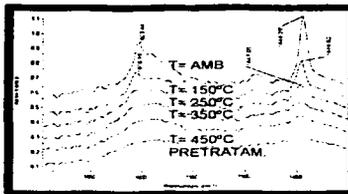


Figura A2.1.1.2. Espectros IR para la zona de adsorción de piridina para Ti10.

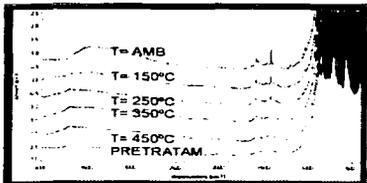


Figura A2.1.2.1. Espectros globales IR para la muestra Ti20.

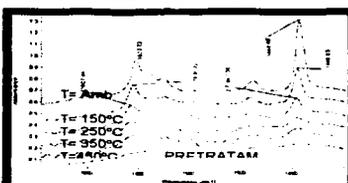


Figura A2.1.2.2. Espectros IR para la zona de adsorción de piridina para Ti20.

TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN

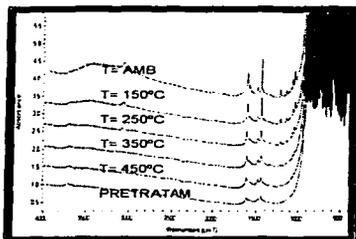


Figura A2.1.3.1. Espectros globales IR para la muestra T130.

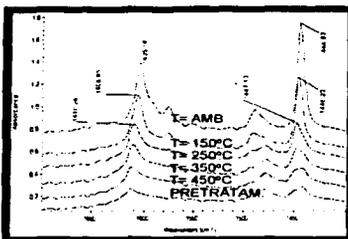


Figura A2.1.3.2. Espectros IR para la zona de adsorción de piridina para T130

## A2.2. Espectros de IR para la serie T120Nb(X).

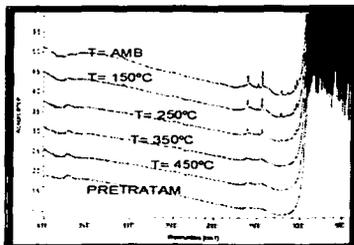


Figura A2.2.1.1. Espectros globales IR para la muestra T120Nb5.

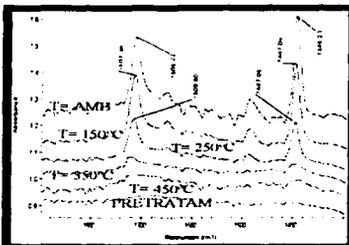


Figura A2.2.1.2. Espectros IR para la zona de adsorción de piridina para T120Nb5

TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN

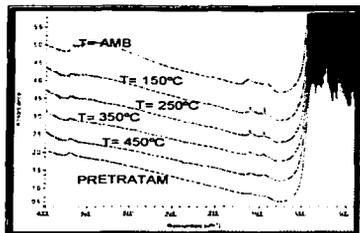


Figura A2.2.2.1. Espectros globales IR para la muestra Ti20Nb10

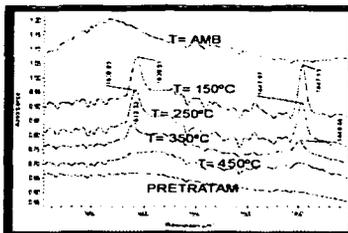


Figura A2.2.2.2. Espectros IR para la zona de adsorción de piridina para Ti20Nb10.

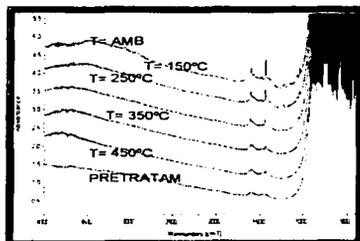


Figura A2.2.3.1. Espectros globales IR para la muestra Ti20Nb20

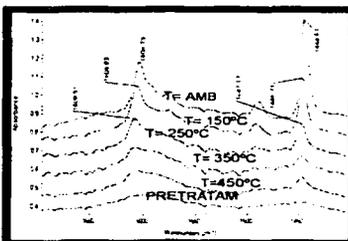


Figura A2.2.3.2. Espectros IR para la zona de adsorción de piridina para Ti20Nb20

TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN

## A2.3. Espectros de IR para la serie Ti(X)Nb10.

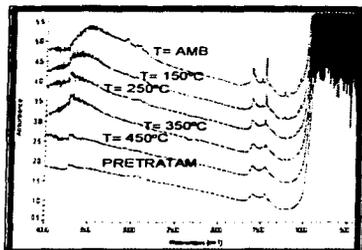


Figura A2.3.1.1. Espectros globales IR para la muestra Ti10Nb10.

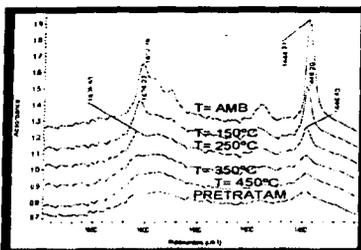


Figura A2.3.1.2. Espectros IR para la zona de adsorción de piridina para Ti10Nb10.

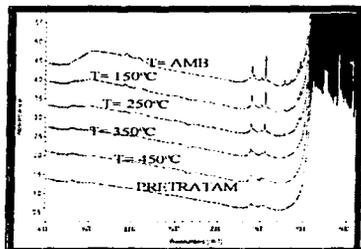


Figura A2.3.2.1. Espectros globales IR para la muestra Ti30Nb10.

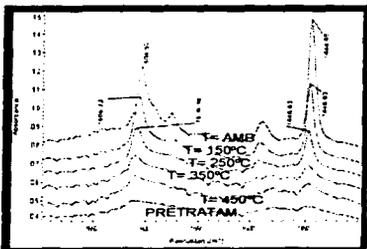


Figura A2.3.2.2. Espectros IR para la zona de adsorción de piridina para Ti30Nb10.

TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN

## ANEXO 3

### Termogramas obtenidos por DTA-TGA.

### **ANEXO 3. Análisis térmico diferencial y termogravimétrico (DTA-TGA).**

Mediante el análisis térmico diferencial se obtuvieron los termogramas que a continuación se presentan, los cuales presentan los cambios que se efectuaron en el tratamiento a la muestra.

#### **A3.1. Termogramas de DTA-TGA para la serie T(X).**

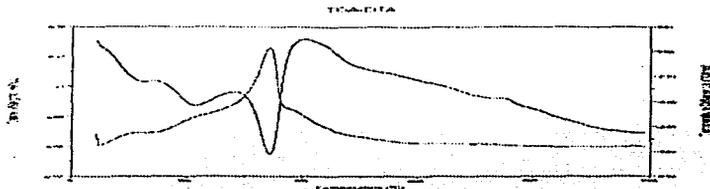


Figura A3.1.1. Termograma DTA-TGA para la muestra T10.

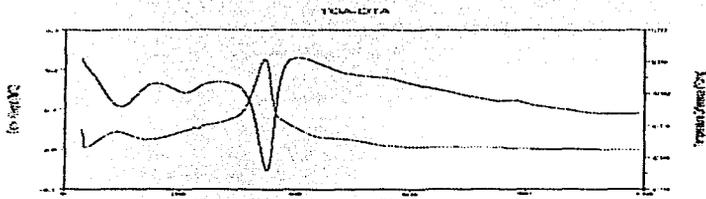


Figura A3.1.2. Termograma DTA-TGA para la muestra T20.

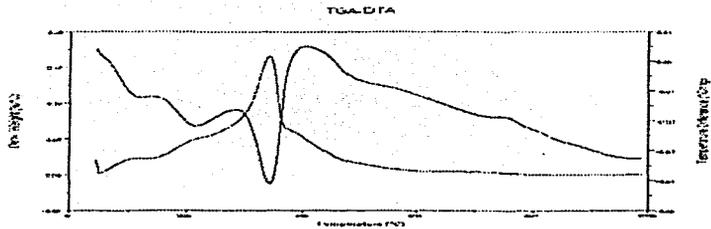


Figura A3.1.3. Termograma DTA-TGA para la muestra Ti30.

### A3.2. Termogramas DTA-TGA para la serie Ti20Nb(X).

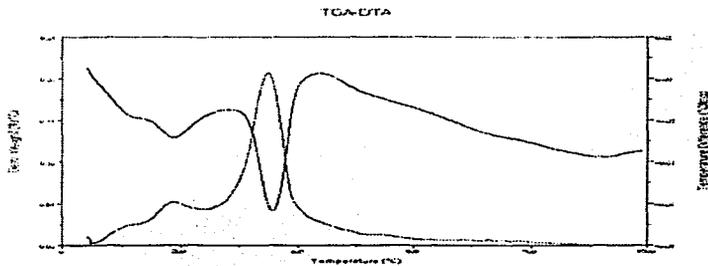


Figura A3.2.1. Termograma DTA-TGA para la muestra Ti20Nb5.

TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN

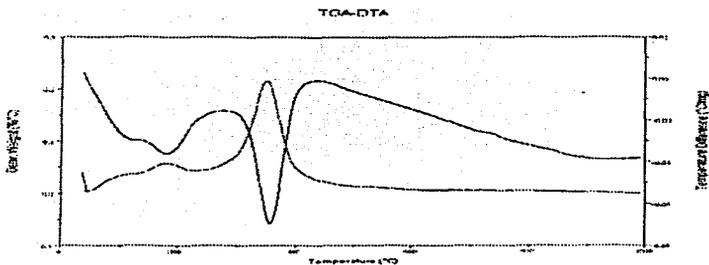


Figura A3.2.2. Termograma DTA-TGA para la muestra Ti20Nb10.

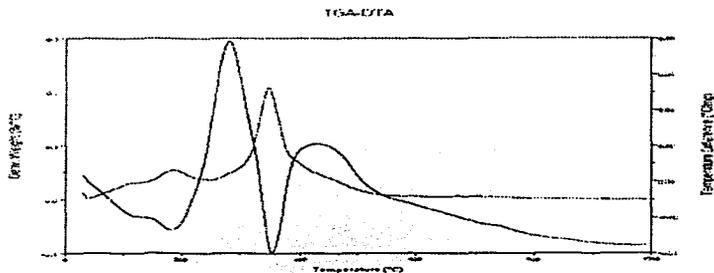


Figura A3.2.3. Termograma DTA-TGA para la muestra Ti20Nb20.

TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN

### A3.3. Termogramas DTA-TGA para la serie Ti(X)Nb10.

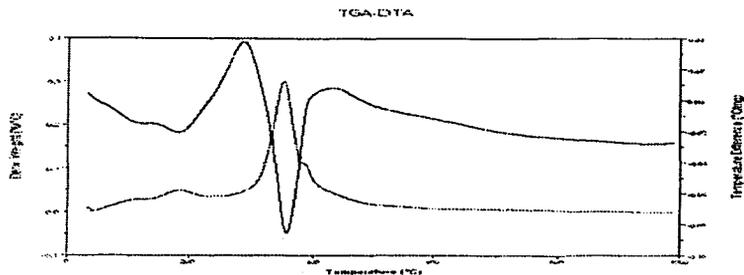


Figura A3.3.1. Termograma DTA-TGA para la muestra Ti10Nb10.

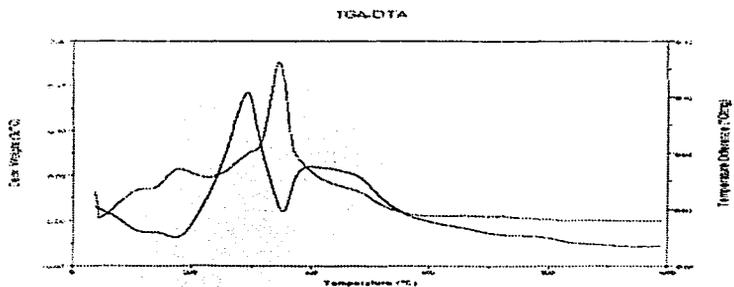


Figura A3.3.2. Termograma DTA-TGA para la muestra Ti30Nb10.

TESIS CON  
 FALLA DE ORDEN