

00579



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

**DIVISIÓN DE ESTUDIOS DE POSGRADO
FACULTAD DE QUÍMICA**

**"HIDROTALCITAS DE Mg-Al SOPORTADAS EN ARCILLA
Y MODIFICADAS CON Ce Y V COMO PRECURSORES DE
ÓXIDOS REDUCTORES DE EMISIONES SO_x EN
UNIDADES FCC".**

T E S I S

**QUE PARA OBTENER EL GRADO DE:
MAESTRO EN INGENIERÍA
QUÍMICA (PROCESOS)**

P R E S E N T A:

MARÍA TRINIDAD BUENO CARMONA.

**DIRECTOR DE TESIS: M. en C. ROGELIO CUEVAS GARCÍA.
CO-DIRECTOR DE TESIS: Dr. FRANCISCO PEDRAZA ARCHILA**



MEXICO D.F.

ENERO 2005

m340314



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.

Autorizo a la Dirección General de Bibliotecas de la UNAM a difundir en formato electrónico e impreso el contenido de mi trabajo recreacional.

NOMBRE: María Trinidad Bueno
Carmora

FECHA: 25 de Enero de 2005

FIRMA: 

AGRADECIMIENTOS

A la U.N.A.M.

Por ser uno de los pilares más importantes en la educación en México.

A la Facultad de Química

Por haberme brindado mi formación profesional.

A mi asesor M. En C. Rogelio Cuevas García

Por sus consejos e ideas para la realización de este trabajo.

A mi asesor, Dr. L. Francisco Pedraza Archila

Por sus valiosos comentarios y por motivarme a concluir esta etapa de mi formación. Así mismo por darme sus acertados regaños cuando fueron necesarios. Gracias mil!

Al H. Jurado

Por el tiempo dedicado y por sus valiosos comentarios.

A Beatriz Mar Mar

Por su apoyo en los análisis térmicos y evaluación catalítica de los materiales.

A Cecilia Salcedo

Por su ayuda y apoyo en los análisis de Difracción de Rayos X.

Al cadista, Alberto Saldaña

Por apoyarme en sus tiempos libres para la elaboración de algunos de los dibujos de este trabajo.

A mis compañeros del I.M.P.

Por su apoyo con información para el desarrollo de esta Tesis.

DEDICATORIAS

A Dios

Por haberme dado la oportunidad de la vida, guiándome por el camino del bien y por darme fuerza para seguir adelante.

A mis Padres, Gabino y Catalina

A quienes me han heredado el tesoro más valioso que puede dársele a los hijos "AMOR"

A quienes sin escatimar esfuerzo alguno han sacrificado gran parte de su vida, me han formado y educado.

A quienes la ilusión de su existencia ha sido verme convertido en una persona de provecho

A quienes nunca podré pagar sus desvelos ni con la riquezas más grandes del mundo.

¡Los Amo!

A mi Hermano, Francisco

Por brindarme su apoyo y cariño en todo momento.

¡Te quiero mucho y estoy muy orgullosa de ti, porque se que harás de Mont una persona de provecho!

A mi cuñada, Liliana

Por apoyar y querer a mi hermano y por darme una sobrina maravillosa.

A mi sobrina, Montserrat.

Para que sea un ejemplo a seguir siendo un motivo de superación en tu vida, sabes que eres mi adoración.

¡Te quiero mucho Mont!

A fodonguis.

Por estar a mi lado brindándome tu apoyo, cariño y por compartir esta etapa de mi vida ¡Te quiero!

A mis amigos (no los enlisto por si alguien se me pasa no se me sienta).

¡Un amigo es uno que lo sabe todo de ti y a pesar de ello te quiere!

ÍNDICE

Introducción	i
Capítulo 1. Antecedentes	
1.1. Proceso FCC	1
1.1.1 Descripción del proceso FCC	1
1.1.2 Catalizador de craqueo catalítico	4
1.1.3 Aditivos para el proceso FCC	5
1.1.4 Desactivación del catalizador de craqueo catalítico	6
1.2. Contaminantes de la carga de alimentación a FCC	7
1.2.1 Emisiones de óxidos de azufre (SOx) en Unidades FCC	9
1.3. Alternativas de solución	11
1.3.1 Procesar cargas con bajo contenido de azufre (cargas hidrotratadas)	11
1.3.2 Extraer impurezas del gas de chimenea (fuel gas scrubbing -FGS)	11
1.3.3 Aditivos de transferencia de óxidos de azufre	12
1.4. Mecanismo de reducción de óxidos de azufre	13
1.4.1 Desarrollo de aditivos de reducción de SOx	15
1.5. Hidrotalcitas	20
1.5.1 Estructura	20
1.5.2 Métodos de preparación	22
1.5.2.1 Coprecipitación a baja saturación	22
1.5.2.2 Coprecipitación a alta saturación	23
1.5.3 Usos y aplicaciones	24
1.6. Objetivos	27
1.7. Bibliografía	28

Capítulo 2. Desarrollo Experimental

2.1. Síntesis	31
2.1.1 Síntesis de hidrotalcitas de relación molar Mg/Al = 3.0 y 5.0	31
2.1.2 Preparación de aditivos reductores de SO _x	33
2.1.2.1 Hidrotalcitas Mg/Al = 3.0 y 5.0 soportadas en arcilla y modificadas con CeO ₂ y V ₂ O ₅ .	33
2.1.2.2 Hidrotalcitas Mg/Al = 3.0 y 5.0 soportadas en arcilla y modificadas con CeO ₂ .	35
2.1.2.3 Hidrotalcitas Mg/Al = 3.0 y 5.0 soportadas en arcilla y modificadas con V ₂ O ₅ .	36
2.2. Caracterización de los materiales	37
2.2.1 Difracción de rayos X	37
2.2.2 Adsorción de nitrógeno	37
2.2.3 Análisis térmico gravimétrico (TGA)	38
2.2.4 Análisis térmico diferencial (DTA)	39
2.2.5 Termodesorción Programada de CO ₂ (TPD)	39
2.3 . Actividad catalítica	40
2.3.1 Evaluación de la capacidad de adsorción – desorción de SO _x	40
2.4 Bibliografía	44

Capítulo 3. Resultados

3.1 Caracterización	45
3.1.1 Precursores	45
3.1.1.1 Hidrotalcitas de Mg/Al con relación molar 3.0 y 5.0	45
3.1.1.1.1 Difracción de Rayos X	45
3.1.1.1.2 Propiedades Texturales	48
3.1.1.1.3 Análisis Térmicos	50
3.1.1.1.3.a Análisis Térmico Gravimétrico (TGA)	50
3.1.1.1.3.b Análisis Térmico Diferencial (DTA)	52

3.1.1.2 Soporte	55
3.1.1.2.1 Arcilla comercial (caolinita)	55
3.1.1.2.2 Difracción de Rayos X	55
3.1.1.2.3 Propiedades Texturales	56
3.1.1.2.4 Análisis Térmicos	58
3.1.1.2.4.a Análisis Térmico Gravimétrico (TGA)	58
3.1.1.2.4.b Análisis Térmico Diferencial (DTA)	59
3.1.2 Aditivos reductores de SO _x	60
3.1.2.1 Hidrotalcitas Mg/Al = 3.0 y 5.0 soportadas en arcilla y modificadas con CeO ₂ y V ₂ O ₅	60
3.1.2.1.1 Difracción de Rayos X	60
3.1.2.1.2 Propiedades Texturales	63
3.1.2.1.3 Análisis Térmicos	68
3.1.2.1.3.a Análisis Térmico Gravimétrico (TGA)	68
3.1.2.1.3.b Análisis Térmico Diferencial (DTA)	71
3.1.2.1.4 Termodesorción Programada de CO ₂ (TPD)	74
3.1.2.2 Hidrotalcitas Mg/Al = 3.0 y 5.0 soportadas en arcilla y modificadas con CeO ₂ .	81
3.1.2.2.1 Difracción de Rayos X	81
3.1.2.2.2 Propiedades Texturales	83
3.1.2.2.3 Análisis Térmicos	89
3.1.2.2.3.a Análisis Térmico Gravimétrico (TGA)	89
3.1.2.2.3.b Análisis Térmico Diferencial (DTA)	92
3.1.2.3 Hidrotalcitas Mg/Al = 3.0 y 5.0 soportadas en arcilla y modificadas con V ₂ O ₅	96
3.1.2.3.1 Difracción de Rayos X	96
3.1.2.3.2 Propiedades Texturales	99
3.1.2.3.3 Análisis Térmicos	104
3.1.2.3.3.a Análisis Térmico Gravimétrico (TGA)	104
3.1.2.3.3.b Análisis Térmico Diferencial (DTA)	107

3.2. Evaluación catalítica	110
3.2.1 Evaluación de la capacidad de adsorción de SOx	110
3.2.1.1 Hidrotalcitas Mg/Al = 3.0 soportadas en arcilla y modificadas con CeO ₂ y V ₂ O ₅	110
3.2.1.1.1 Eficiencia y Velocidad de Adsorción de SOx	110
3.2.1.1.2 Regeneración y Velocidad de Reducción	118
3.2.1.2 Hidrotalcitas Mg/Al = 5.0 soportadas en arcilla y modificadas con CeO ₂ y V ₂ O ₅	122
3.2.1.2.1 Eficiencia y Velocidad de Adsorción de SOx	122
3.2.1.2.2 Regeneración y Velocidad de Reducción	128
3.2.1.3 Hidrotalcitas Mg/Al 3.0 y 5.0 soportadas y modificadas con CeO ₂ y V ₂ O ₅	132
3.2.1.3.1 Comparación de la Eficiencia y Velocidad de Adsorción de SOx	132
3.2.1.3.2 Comparación de Regeneración y Velocidad de Reducción	135
3.2.1.4 Hidrotalcitas Mg/Al = 3.0 soportadas en arcilla y modificadas con CeO ₂	137
3.2.1.4.1 Eficiencia y Velocidad de Adsorción de SOx	138
3.2.1.4.2 Regeneración y Velocidad de Reducción	141
3.2.1.5 Hidrotalcitas Mg/Al = 5.0 soportadas en arcilla y modificadas con CeO ₂	145
3.2.1.5.1 Eficiencia y Velocidad de Adsorción de SOx	145
3.2.1.5.2 Regeneración y Velocidad de Reducción	147
3.2.1.6 Hidrotalcitas Mg/Al = 3.0 y 5.0 soportadas en arcilla y modificadas con CeO ₂	151
3.2.1.6.1 Comparación de Eficiencia y Velocidad de Adsorción de SOx	151
3.2.1.6.2 Comparación de Regeneración y Velocidad de Reducción	153

3.2.1.7	Hidrotalcitas Mg/Al = 3.0 soportadas en arcilla y modificadas con V ₂ O ₅	155
3.2.1.7.1	Eficiencia y Velocidad de Adsorción de SO _x	155
3.2.1.7.2	Regeneración y Velocidad de Reducción	159
3.2.1.8	Hidrotalcitas Mg/Al = 5.0 soportadas en arcilla y modificadas con V ₂ O ₅	162
3.2.1.8.1	Eficiencia y Velocidad de Adsorción de SO _x	162
3.2.1.8.2	Regeneración y Velocidad de Reducción	165
3.2.1.9	Hidrotalcitas Mg/Al = 3.0 y 5.0 soportadas en arcilla y modificadas con V ₂ O ₅	169
3.2.1.9.1	Comparación de Eficiencia y Velocidad de Adsorción de SO _x	169
3.2.1.9.2	Comparación de Regeneración y Velocidad de Reducción	170
3.3	Bibliografía	173
Capítulo 4. Discusión General		
4.1	Caracterización	175
4.2	Actividad Catalítica	179
4.3	Bibliografía	182
Conclusiones		183
Apéndice		
Apéndice A, Técnicas de Caracterización		A-1
Bibliografía		A-17
Lista de figuras		F1
Lista de tablas		T1

1. ANTECEDENTES

1.1 Proceso FCC

El Proceso de craqueo catalítico de lecho fluidizado (Fluid Catalytic Cracking, FCC), es el más ampliamente empleado en una refinería moderna, este proceso convierte corrientes que contienen aceites pesados (gasóleos atmosféricos y de vacío –entre un 5 y 10%-, gasóleos provenientes de la reductora de viscosidad H-Oil, residuos atmosféricos y de vacío) en gasolina de alto octano y productos combustibles ligeros de mayor valor. La Unidad FCC es la productora de gasolina por excelencia y la fuente principal de carga de olefinas livianas ($C_3^=$ y $C_4^=$) a las unidades de alquilación.

Las unidades FCC proporcionan el mayor volumen de las mezclas que van a la gasolina terminada. Aproximadamente el 38% del total del pool de gasolina en las refinerías proviene de la FCC y un 12% en volumen adicional del pool es del alquilado [1].

La flexibilidad de operación de las unidades FCC, permite no solo satisfacer sus requerimientos normales de producción, sino también manejar un amplio rango de corrientes de proceso.

1.1.1 Descripción del proceso FCC

El proceso FCC se caracteriza por operar en un completo balance de calor para cualquier tipo de alimentación y temperatura de operación del reactor.

La unidad FCC consta principalmente de 3 zonas: un reactor de lecho fluidizado denominado "riser" (zona 1), una zona de agotamiento - (zona 2) y un regenerador (zona 3) adicionalmente cuenta con equipo auxiliar para el manejo del catalizador. En la figura 1.1 se presenta una unidad FCC modelo Orthoflow F [2].

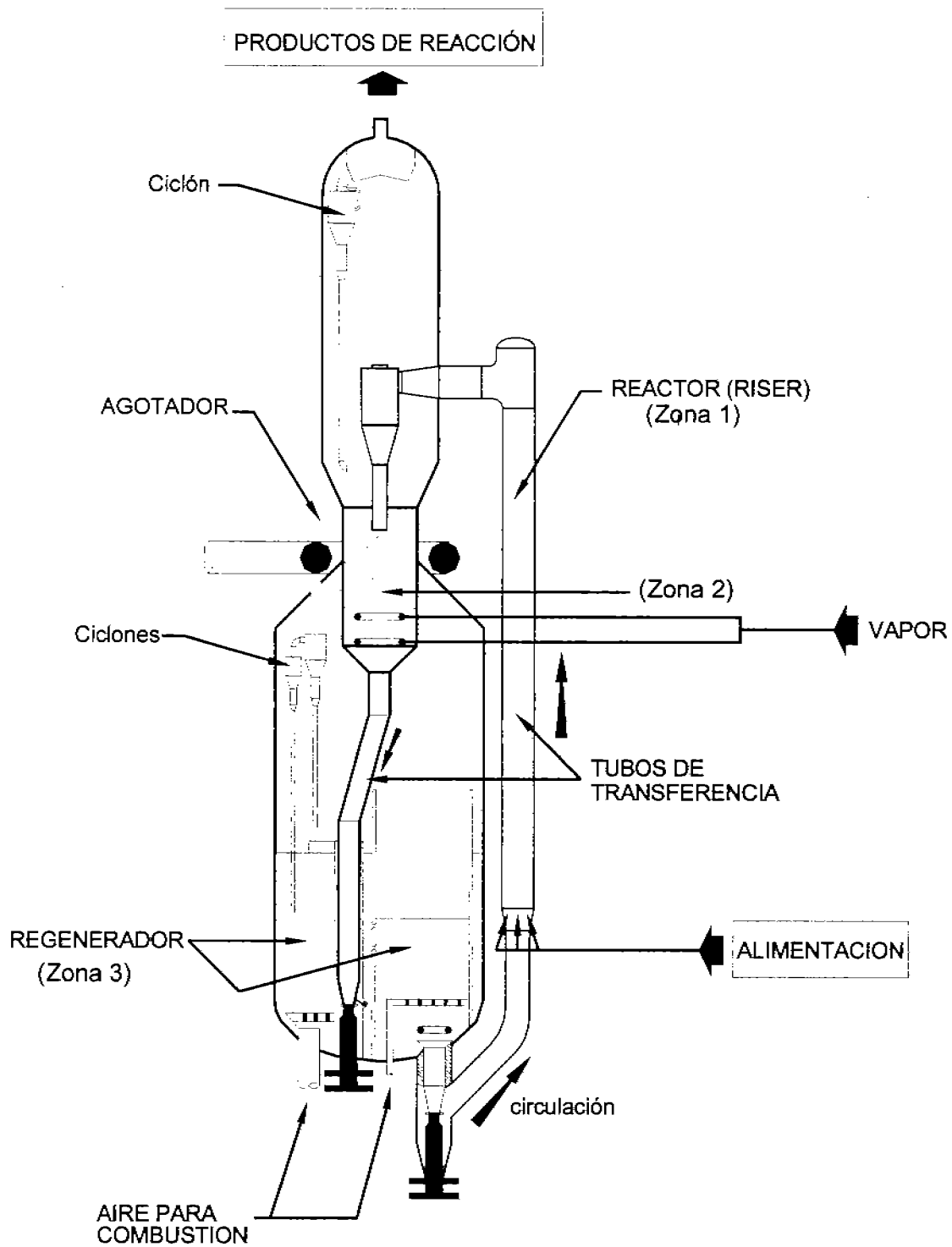


Figura 1.1 Unidad FCC modelo Orthoflow F.

En el proceso FCC, la carga proveniente de recirculación y la nueva, se precalientan en hornos o intercambiadores de calor entre 310 y 450 °C. Esta carga se inyecta en la parte inferior del reactor (1) a un distribuidor para mezclarse con el catalizador de craqueo, el cual proporciona el calor necesario para obtener la temperatura de reacción y llevar a cabo la desintegración de los hidrocarburos. La mezcla de hidrocarburos-catalizador fluye hacia la parte superior del reactor donde la reacción de craqueo se lleva a cabo obteniendo gasolina, destilados intermedios y gas LP; la temperatura superior del reactor está en el rango de 480 a 520°C y el tiempo de residencia en el mismo es de 2 a 10 segundos. En ésta etapa, debido al rompimiento de moléculas de hidrocarburos de cadena larga, se forma coque, el cual se deposita en la superficie del catalizador disminuyendo su actividad catalítica.

Posteriormente la mezcla pasa a la zona de agotamiento (2) en la cual se inyecta vapor de agua hacia el catalizador, con el propósito de remover hidrocarburos atrapados entre las partículas o en los poros del catalizador. Debido a la operación de lecho fluidizado se generan partículas finas de catalizador que son arrastradas por la corriente gaseosa y se recuperan en ciclones. El catalizador separado cae por gravedad hacia el regenerador (3) donde se inyecta aire en cantidad suficiente para iniciar la combustión del coque depositado en el catalizador. El tiempo de residencia en el regenerador es de 5 a 10 minutos a una temperatura de 650°C, ésta última debe controlarse debido a que un aumento inadecuado en ella tiene como consecuencia la descomposición ó desactivación del catalizador por sobrecalentamiento. Por otra parte, el calor desprendido por la combustión del coque se emplea para proporcionar los requerimientos de calor en el lado del reactor para que las reacciones de craqueo (endotérmicas) se lleven a cabo. Antes de que el catalizador entre nuevamente en contacto con la carga de alimentación, se trata con vapor con el fin de eliminar el oxígeno absorbido durante la combustión del coque [2,3].

Las reacciones químicas que ocurren en el proceso de craqueo catalítico involucran el rompimiento inicial de enlaces carbono-carbono en moléculas de hidrocarburos de cadena larga, dando por resultado la formación de moléculas más pequeñas. Estas reacciones se catalizan por sólidos ácidos y se llevan a cabo mediante un mecanismo de formación y transformación de iones carbonio.

Las principales reacciones de craqueo catalítico son [1,4]:

Hidrocarburo	Reacción(es)	Productos principales
Parafinas	Craqueo	Parafinas + Olefinas (C ₃ , C ₃ ⁻ , C ₄ , C ₄ ⁻)
Olefinas	Craqueo	Gas LP, Olefinas
	Ciclización	Naftenos
	Isomerización	Olefinas ramificadas
	Transferencia de hidrógeno	Parafinas
	Ciclización -Condensación Deshidrogenación	Coque
Naftenos	Craqueo	Olefinas
	Deshidrogenación	Ciclo olefinas
	Isomerización	Naftenos con diferentes anillos
Aromáticos	Craqueo - Cadena lateral	Aromáticos no sustituidos + Olefinas
	Transalquilación	Diferentes alquilaromáticos
	Deshidrogenación- Condensación	Poliaromáticos

1.1.2 Catalizador de craqueo catalítico

El catalizador empleado en una unidad FCC es un polvo fino y poroso compuesto de óxidos de silicio y aluminio, que se presenta en forma de partículas esféricas con un tamaño de 70 – 90 µm. Cuando a dicho catalizador se alimenta un fluido, el polvo adquiere la propiedad de fluidificarse, es decir se comporta como un líquido. Esta propiedad permite que el catalizador circule entre el reactor y el regenerador denominándolo catalizador de craqueo fluidizado.

Los catalizadores de craqueo fluidizado comprenden un número de componentes, cada uno de los cuales está diseñado para mejorar el comportamiento global del catalizador. Algunos de estos componentes influyen en la actividad y selectividad del mismo [1,5].

Los componentes contenidos en la mayoría de los catalizadores son:

- a) Zeolita: componente catalítico primario para el craqueo selectivo. Las modificaciones de la zeolita afectan su actividad, selectividad y tienen un efecto en la calidad del producto.
- b) Arcilla: no proporciona actividad al catalizador, pero le da fuerza mecánica y la densidad a la partícula para lograr sus óptimas propiedades de fluidización
- c) Matriz activa: sirve como medio de difusión de las moléculas de productos y reactivos facilitando el intercambio térmico durante las etapas de reacción y regeneración, sus propiedades físicas y químicas ayudan a proteger del deterioro y destrucción del componente zeolítico, protegiendo ante el envenenamiento por metales, incrementa la resistencia hidrotérmica y térmica.
- d) Aglutinante: mantiene firmemente unidos todos los componentes (zeolita, arcilla y matriz activa), proporcionando una buena retención y fuerza mecánica.

1.1.3 Aditivos para el proceso FCC

Además de los componentes mencionados, el proceso de FCC tiene la flexibilidad de emplear aditivos, los cuales pueden ser líquidos o sólidos. Los aditivos sólidos son partículas esféricas con propiedades físicas similares al catalizador de craqueo, éstos son inyectados al catalizador circulante en pequeñas cantidades con el propósito de mejorar rendimientos específicos, calidad de producto o para reducir la contaminación atmosférica. Este grupo de aditivos incluye promotores de combustión, aditivos de octano, trampas de vanadio, aditivos de transferencia de óxidos de azufre y desintegradores de fondos. Los aditivos líquidos se introducen en el reactor (riser) por inyección directa, los más comunes son pasivadores de metales como el níquel [4,6,7].

Los promotores de combustión están elaborados a base de alúmina o sílica-alúmina impregnadas con metales nobles, estos aditivos mejoran el comportamiento de la FCCU: aumentando el rendimiento mediante una regeneración más eficiente y facilitando la combustión de CO a CO₂ [8]. Los aditivos de octano emplean zeolita ZSM-5, la cual maximiza tanto el octanaje de la gasolina como el rendimiento de gas LP. Las trampas de vanadio se adicionan para capturar metales y disminuir la destrucción de catalizador de craqueo, para ello se emplean óxidos metálicos como TiO₂ y Al₂O₃. Los aditivos de transferencia de óxidos de azufre son óxidos inorgánicos mixtos de basicidad intermedia [9], cuya función es disminuir las emisiones de óxidos de azufre en el regenerador de la FCCU. Por último los aditivos desintegradores de fondos tienen como objetivo, el disminuir la producción de compuestos con punto de ebullición mayor a 340°C, su principal componente es la alúmina [10].

Para disminuir los efectos deshidrogenantes provocados por la presencia de níquel se agregan aditivos líquidos a base de compuestos de antimonio y bismuto [7,11].

1.1.4 Desactivación del catalizador de craqueo catalítico.

La desactivación del catalizador de craqueo fluidizado puede ser de naturaleza temporal o permanente, dependiendo del tipo y causa [12]. La desactivación permanente del catalizador puede ser debida a efectos térmicos e hidrotérmicos, la primera ocurre a muy altas temperaturas ocasionando la fusión de estructuras activas del catalizador, ésta es causada por una alta cantidad de coque formada, llevando a puntos muy calientes. La desactivación hidrotérmica prevalece durante el ciclo de regeneración debido a la presencia de vapor de agua. Otra causa de este tipo de desactivación es por la presencia de vanadio y sodio, los cuales se depositan en el catalizador durante las reacciones de craqueo.

El proceso de coquificación causa la disminución de actividad del catalizador tanto por el depósito del coque, como por ser subproducto de la reacción de craqueo. La pérdida de actividad del catalizador es temporal, durante el tiempo en que la carga está en contacto con el catalizador. Una vez que el coque es quemado en el paso de regeneración, la actividad intrínseca se recupera. Los contaminantes de las cargas tales como el níquel, nitrógeno, residuos de carbón y azufre no están usualmente asociados con la disminución en la actividad de los catalizadores de craqueo. Sin embargo, pueden tener un alto impacto sobre la selectividad de los productos ya que se favorece la desintegración y se incrementa la tendencia a formar coque, el cual se deposita sobre el catalizador gastado.

1.2 Contaminantes de la carga de alimentación a FCC.

En las refinerías de México se procesan mezclas de crudo Istmo / Maya, que en relaciones 70:30 a 60:40 presentan un alto contenido de contaminantes especialmente azufre. Consecuentemente todo intermediario y producto terminado de la refinería contiene azufre, dependiendo de su tratamiento. En la tabla 1.1, se presentan las características de los crudos típicos que se procesan dichas refinerías [13].

Tabla 1.1, Características de crudos

PROPIEDAD	CRUDO MAYA	CRUDO ITSMO
Peso Específico @ 15.6/15.6 °C	0.9261	0.8599
Densidad API	22.07	33.05
Azufre total, ppm	3.79	1.43
Carbón Ramsbotton, ppm	10.46	4.07
Fe, ppm	0.92	0.37
Cu, ppm	0.50	0.37
Ni, ppm	56.7	9.7
V, ppm	271.4	44
Nitrógeno Total, ppm	3410	1522

Una carga típica a la unidad FCC contiene de 1.0 a 2.5 % peso de azufre, el cual se encuentra disperso entre los productos obtenidos en este proceso. Los compuestos típicos de azufre contenidos en una carga a una unidad FCC son: mercaptanos, tiofenos, benzotiofenos, dibenzotiofenos y disulfuros, los cuales afectan la distribución de azufre en los productos [1]. El tipo y contenido de azufre de la carga, afectan el contenido de éste en el coque; como lo son cargas con alto contenido de aromáticos. El tipo de catalizador de craqueo empleado también contribuye al rendimiento de coque [14]. En la tabla 1.2 se presentan las características que presentan las cargas de alimentación a las unidades FCC, para dos tipos de crudos empleados en las refinerías.

Tabla 1.2, Características de cargas de alimentación a la Unidad FCC*

PROPIEDAD	GASOLEO	GASOLEO
	MAYA	ITSMO
Peso Específico @ 15.6/15.6 °C	0.9439	0.9227
Densidad API	18.41	21.85
Azufre total, % peso	3.35	2.02
Carbón Conradson, % peso	0.34	0.27
Fe, ppm	3.2	1.67
Cu, ppm	0.09	<0.02
Ni, ppm	0.67	0.03
V, ppm	1.6	<0.5
Nitrógeno Total, ppm	1980	11540
Composición		
Parafinas, % peso	42.8	52.6
Naftenos, % peso	30.9	25.9
Aromáticos, % peso	26.2	21.5

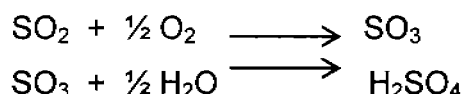
* Tomado de "Evaluación de los Aceites Crudos Istmo, Maya y Mezclas". (Estudio PIONA) Enero 1994

La distribución de azufre en los compuestos obtenidos en los productos de una unidad FCC se distribuye así: de 45 a 55 % del azufre contenido en la carga inicial se convierte a H₂S en el reactor, de 35 a 45% permanece en los productos líquidos y de 5 a 10% se deposita sobre el catalizador en forma de coque [15]. El cual se forma durante la reacción de craqueo.

1.2.1 Emisiones de óxidos de azufre (SOx) en Unidades FCC

El problema de la contaminación ambiental tiene una relevancia fundamental en los últimos años, debido al incremento de los elementos contaminantes en el aire, implicando un riesgo potencial para la salud y los sistemas ecológicos.

Algunos de estos contaminantes son los óxidos de azufre, SO₂ y SO₃ (denominados SOx), que son gases tóxicos que destruyen la capa de ozono y que adicionalmente por acción de la luz ultravioleta y la humedad de la atmósfera se transforman en ácido sulfúrico generando la denominada lluvia ácida, las reacciones químicas que representan este proceso son las siguientes:



Las fuentes fijas como las plantas de generación de potencia (combustión de combustibles fósiles) y las refinerías son las que principalmente contribuyen a las emisiones de óxidos de azufre [16]. Se estima que una refinería produce un 12% del total de éstas emisiones, del cual un 5% es emitido por la unidad FCC [17].

En la zona de regeneración de la unidad de FCC es el lugar donde se liberan los óxidos de azufre. La cantidad de SOx liberada es una función de la concentración de azufre en la carga así como del contenido de coque en el catalizador. El azufre presente en el coque se oxida a SOx, generalmente en una mezcla de aproximadamente 90% de SO₂ y 10% de SO₃ [18-20], los cuales salen del regenerador a la atmósfera si no se aplica algún tratamiento. Se estima que una Unidad FCC genera de 8.0 a 11.5 toneladas métricas de SOx al día cuando el contenido de azufre en la alimentación es del 1%. Tomando en cuenta que las refinerías Mexicanas procesan crudos pesados cuyo contenido de azufre presente

en la carga que se alimenta a la unidad FCC está entre 1.8 y 2.7% peso, la generación de SOx es muy alta.

Ante esta problemática se han establecido leyes para restringir la contaminación ambiental por SOx. En 1981 se marcó como límite la emisión de 130 kg SOx / 1000 barriles de carga alimentada a la unidad FCC, posteriormente en 1984 la Agencia de Protección Ambiental (EPA) estableció un límite para las emisiones de SOx provenientes de unidades de craqueo catalítico de lecho fluido de 300 ppm, el cual equivale a 9.8 kg de SOx / 1000 kg de coque quemado [21,22].

Actualmente la Norma Mexicana NOM-022-SSA1-1993 establece que la concentración de SOx como contaminante atmosférico no debe rebasar el límite máximo normado de 0.13 ppm (79 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ al día) en una media aritmética anual, para protección de la salud de la población. Con base en lo anterior la tendencia es disminuir los niveles de emisiones de SOx de las unidades FCC; por este motivo es necesario implementar nuevas tecnologías o alternativas [23].

Una de las tareas más importantes para el país es encontrar estrategias para la prevención y control de la contaminación ambiental por óxidos de azufre, ya que ésta ha ido en aumento por el incremento de vehículos de motor, concentración de industrias y condiciones climatológicas.

Con los datos hasta aquí proporcionados resulta que la industria de la Refinación Nacional está sometida a dos efectos cuyo impacto es negativo. El primero es el aumento en las restricciones ambientales, que lleva a reducir las emisiones de SOx en la planta. El segundo es la necesidad de procesar en el país cargas cada vez más pesadas, por tal motivo se requiere, tecnologías para ayudar a solucionar el problema que crece con el tiempo. A continuación describen algunas de las alternativas de solución.

1.3 Alternativas de solución

El programa Nacional para la protección del Medio ambiente ha dictado que en materia de protección al ambiente se incorpore a los procesos productivos tecnologías o alternativas orientadas a disminuir o eliminar este tipo de emisiones que impactan sobre el medio ambiente.

Dentro de las alternativas disponibles que se tienen para disminuir las emisiones de SOx en particular las provenientes de una unidad de FCC (regenerador) en una refinería son: el procesar cargas con bajo contenido de azufre, extraer impurezas del gas proveniente del regenerador con sosa caústica o emplear aditivos de transferencia de azufre [17,24].

1.3.1 Procesar cargas con bajo contenido de azufre (cargas hidrotratadas).

El elegir cargas con bajo contenido de azufre (<0.3% peso) es caro y restringe las opciones de crudo que se procesan en la refinería.

El hidrotratar una carga que se alimentará a la unidad FCC disminuye el contenido de azufre hasta en un 90% [25], adicionalmente proporciona mejores rendimientos con un aumento en la recuperación de productos líquidos y una disminución del 70 al 80% de las emisiones de SOx producidas en el regenerador de la FCC.

La desventaja que tiene el hidrotratamiento, es que se requiere de una alta inversión de capital que el país no está en condiciones de realizar.

1.3.2 Extraer impurezas del gas de chimenea (fuel gas scrubbing – FGS))

Un método efectivo para la remoción no solo de emisiones SOx sino también de partículas del catalizador de craqueo es el método FGS [24]. Esta opción consiste en poner en contacto una solución caústica a contracorriente con las corrientes de gases provenientes del regenerador de la unidad FCC.

Comercialmente éste sistema ha dado como resultado una remoción del 95% de SOx y 85% de partículas sólidas [24]. Una desventaja que tiene éste método es el manejo de desecho y postratamiento de productos gastados, como la soda cáustica u otros compuestos los cuales son recuperados. Éste método requiere de alta inversión de capital con altos costos de operación y contaminación por deshechos tóxicos.

1.3.3 Aditivos de transferencia de óxidos de azufre

Recientemente, se ha puesto atención en los materiales co-denominados catalizadores de transferencia de óxidos de azufre que se han empleado como un aditivo que se mezcla con el catalizador de craqueo, llevando a una reducción de SOx [26].

Los aditivos de transferencia de óxidos de azufre deben oxidar el SO₂ a SO₃ en la unidad de regeneración de FCC y capturarlo en forma de sulfato. Posteriormente en la atmósfera reductora de la zona de craqueo, el sulfato formado se descompone obteniendo H₂S [27]; el cual sale con los productos del reactor y se envía a través de un sistema de recuperación de productos de la unidad FCC y eventualmente se envía a la planta Claus, para recuperar el azufre.

El aditivo continúa en circulación con el catalizador de craqueo gastado (catalizador de equilibrio) nuevamente hacia el regenerador para un siguiente ciclo de adsorción de SOx.

Las ventajas que presenta esta alternativa es que no requiere equipo adicional, y por lo tanto requiere una baja inversión y resulta ser muy efectivo para la reducción de emisiones SOx en una unidad FCC.

Una evaluación económica entre las alternativas de reducción de emisiones de SO₂ indicaron que el punto favorable económicamente para el tratamiento FGS

es cuando el contenido de SO₂ en los gases generados en el regenerador de la unidad FCC excede los 3000 ppm.

Después de analizar las alternativas y considerando que los aditivos de transferencia de SO_x es la mejor, por lo que este trabajo se centrará en esta alternativa.

1.4 Mecanismo de reducción de óxidos de azufre

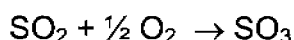
Los aditivos de reducción de SO_x deben contar con una serie de requerimientos para reducir de manera eficiente los óxidos de azufre a un costo bajo. Uno de los más importantes es el mecanismo de captura, almacenamiento y liberación de los compuestos de azufre.

Las reacciones del mecanismo aceptado para aditivos de reducción de SO_x son las siguientes [24,26,28]:

- 1) *Oxidación del azufre depositado en el coque*



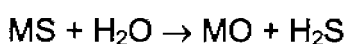
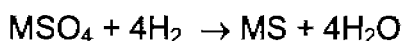
- 2) *Oxidación de SO₂ a SO₃*



- 3) *Quimisorción y almacenamiento del SO₃ por el aditivos, MO= óxido metálico*



- 4) *Reducción del sulfato metálico: H₂S y óxido metálico*



El primer paso del mecanismo es la oxidación del azufre a SO_2 , el cual bajo las condiciones de operación del regenerador (atmósfera oxidante y temperatura de 650 – 675°C) es favorecido sobre el SO_3 en una relación molar $\text{SO}_3 / \text{SO}_2$ de 0.1. El siguiente paso es la oxidación de SO_2 a SO_3 , para este fin se requiere que el aditivo contenga óxidos metálicos que promuevan dicha oxidación para realizar la formación del sulfato [28].

Finalmente la reacción 4 del mecanismo (reducción del sulfato metálico) se lleva a cabo en el reactor (riser) de la unidad FCC en una atmósfera reductora en un intervalo de temperatura de 515 - 525°C. Teniendo nuevamente el aditivo para iniciar otro ciclo de adsorción-reducción.

Debido a que cada una de las reacciones del mecanismo ocurre en serie, el comportamiento de reducción de SO_x puede ser limitado por cualquiera de los pasos.

En la figura 1.4 se presenta un esquema de flujo de una unidad FCC donde se muestran las reacciones del mecanismo (oxidación, quimisorción y reducción) que presentan los aditivos de reducción de óxidos de azufre así como las zonas en las cuales se llevan a cabo cada una de ellas [29].

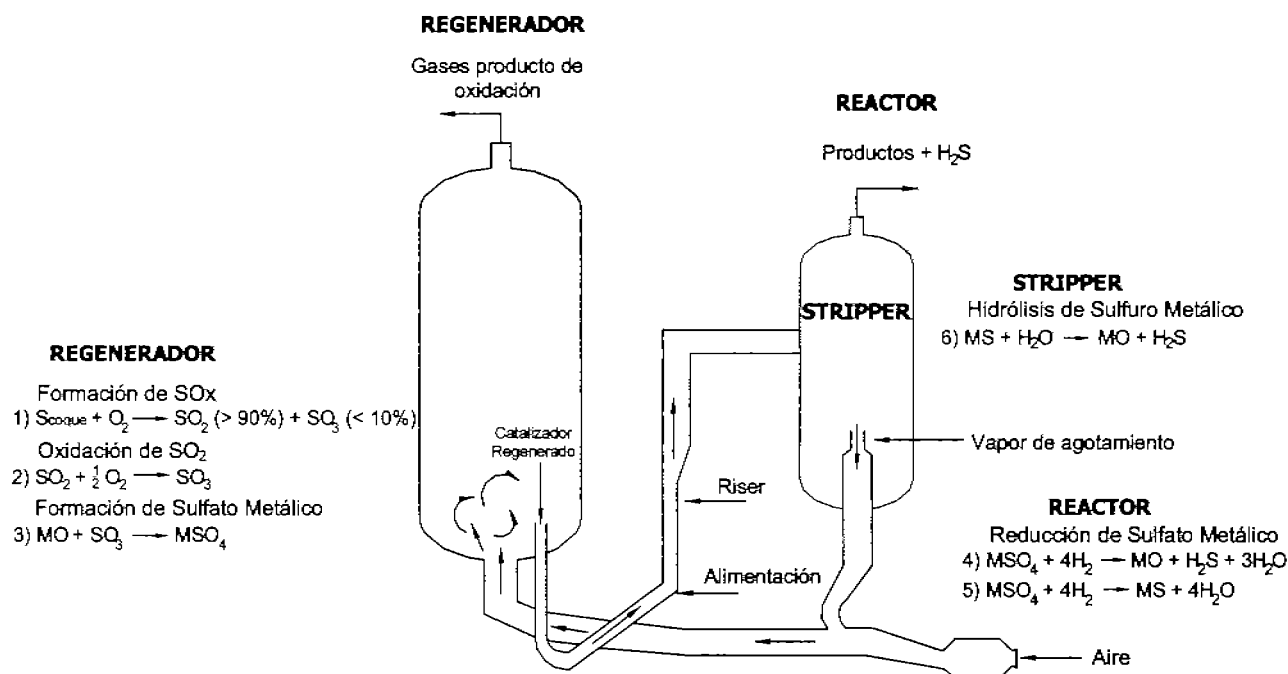


Figura 1.2 Esquema de flujo de una Unidad FCC y mecanismo de reducción del SO_x (Magee, J. S., Mitchell, M. M. Jr., Fluid Catalytic Cracking: Science and Technology Studies in Surface Science Catalysis, Vol. 76 (1993) Chapter 14.)

1.4.1 Desarrollo de aditivos de reducción de SO_x

El aditivo eficiente para la captura de SO_x, debe contar con una serie de requerimientos:

1. Alta capacidad de adsorción de SO₃, formando un sulfato estable que no se descomponga a las condiciones de operación del regenerador.
2. En una atmósfera reductora, reactor y agotador, el sulfato debe reducirse a H₂S y el aditivo regenerarse a óxido metálico.
3. Adicionalmente el aditivo no debe afectar adversamente el comportamiento del catalizador de craqueo a las condiciones de operación de la unidad FCC, en función de actividad y selectividad.

Inicialmente existían dos maneras de emplear los agentes de reducción de SO_x. La primera consistía en incorporar en la partícula del catalizador de craqueo de FCC el agente de reducción de azufre; mientras que la segunda consistía en un

agente que es como una partícula independiente pero con propiedades físicas similares al catalizador de craqueo. Ésta última opción presenta la ventaja de permitir el control independiente de la reducción de SO_x y la actividad y selectividad del catalizador, pues la cantidad de aditivo empleado puede variar dependiendo del grado de reducción de óxidos de azufre requerido [29]. Por ello el desarrollo de agentes de reducción fue basado en tecnología de catalizadores de transferencia independientes del catalizador de craqueo.

Muchos investigadores [20] de compañías petroleras y fabricantes de catalizadores de craqueo han llevado a cabo gran cantidad de investigaciones para determinar los mejores materiales a emplearse como aditivos para la reducción de SO_x.

En 1973 Lowel [20] inició sus estudios para encontrar un aditivo útil en el control de emisiones de SO_x, en su investigación evaluó 47 diferentes óxidos metálicos como posibles absorbentes de SO₂, encontrando que podrían ser eficientes para este objetivo 16 de ellos. Sin embargo la evaluación de los materiales, estaba basada en una absorción oxidativa de SO₂ [30,31] y una regeneración térmica de los absorbentes sin considerar las condiciones reductoras existentes en el reactor.

En investigaciones posteriores se encontró que el óxido de magnesio, la alúmina, la alúmina en combinación con algunos metales y la sílica podrían ser materiales que se podrían emplear como aditivos reductores de SO_x eficientes para emplearse a las condiciones de operación de una unidad FCC.

La alúmina en combinación con CeO₂ se empleaba frecuentemente como un aditivo para remover emisiones de SO_x [32]. Se sabe que la γ -alúmina absorbe el SO₃ producido por la oxidación de SO₂ y forma Al₂(SO₄)₃, sin embargo a las condiciones de operación de la unidad FCC el sulfato formado se descomponía; presentando esto una desventaja [33], ya que a la temperatura de operación del

regenerador de la unidad FCC se tendría una descomposición rápida del sulfato y una formación de SO_3 . La baja cantidad de absorción de SO_3 y la inestabilidad térmica del sulfato llevaron a la conclusión de que éste material no era eficiente para emplearse como aditivo de reducción de SO_x [32].

Considerando que el óxido de magnesio presenta una mayor basicidad en comparación con la alúmina, se empleó un aditivo preparado a base de MgO con CeO_2 . Al evaluar este aditivo se encontró que adsorbía el SO_3 más fácil y rápidamente que la alúmina, desafortunadamente el sulfato formado con el óxido de magnesio en el regenerador es muy estable y se requiere de temperaturas muy altas ($> 800^\circ\text{C}$) para que el catalizador pueda ser regenerado en el reactor de la FCC disminuyendo así su actividad [33]. Adicionalmente el MgO presenta una muy baja resistencia a la atricción comparada con el catalizador FCC. Debido a éstos inconvenientes, el MgO puro tampoco puede ser considerado como un aditivo para la disminución de SO_x .

En años recientes compuestos de basicidad intermedia como la espinela de magnesio, se han preparado para encontrar un óptimo entre el SO_x capturado y la regeneración del catalizador [34]. La espinela de magnesio–aluminio preparada con un exceso de aluminio limitaba la cantidad de SO_x capturada, especialmente si la reacción se lleva a cabo a las condiciones de operación del regenerador de la unidad FCC.

Investigaciones y pruebas comerciales posteriores, guiaron al desarrollo de la espinela de magnesio-aluminato que contiene óxido de cerio para promover la oxidación de SO_2 a SO_3 y pentóxido de vanadio con el fin de catalizar la reacción de reducción del sulfato a H_2S [35,36]. La espinela de magnesio-aluminato, conocida comercialmente como $\text{DESO}_x^{\text{TM}}$, es un buen aditivo reductor de azufre ya que presenta una alta capacidad de adsorción de SO_x y una alta estabilidad térmica en comparación con otros aditivos empleados en unidades FCC [29,37].

Otros materiales empleados como aditivos de reducción son óxidos ternarios tales como $\text{MgO} - \text{La}_2\text{O}_3 - \text{Al}_2\text{O}_3$ y $\text{MgO} - (\text{La/Nd})_2\text{O}_3 - \text{Al}_2\text{O}_3$ modificados con cerio y vanadio como promotores de oxidación-reducción [5].

Dentro de la investigación por la mejora de los aditivos de reducción se estudiaron promotores de oxidación cuya función es oxidar el SO_2 a SO_3 de tal manera que la reacción de formación del sulfato sea rápida. Dentro de esta se estudiaron algunos metales como el rutenio, rodio, paladio y platino [20], los cuales a las condiciones de operación del regenerador ayudan a la oxidación de SO_2 pero presentan el problema de que también promueven la formación de óxidos de nitrógeno. El platino adicionalmente promueve la formación de coque, llevando con ello a la desactivación temporal del catalizador.

Otros materiales estudiados como promotores de oxidación del SO_2 , fueron Fe_2O_3 , Cr_2O_3 , V_2O_5 y CeO_2 , encontrando a las condiciones de operación de la unidad de regeneración (650 – 700°C) el siguiente rango de actividad: $\text{CeO}_2 > \text{Cr}_2\text{O}_3 > \text{V}_2\text{O}_5 > \text{Fe}_2\text{O}_3$ [5,20]. El pentóxido de vanadio resultó ser un excelente catalizador en la oxidación del SO_2 [37]. Sin embargo, la cantidad requerida para llevar a cabo la oxidación es muy alta (5 a 10 %). Este óxido en tales concentraciones puede ser un veneno para la zeolita presente en el catalizador de craqueo. Por lo que se llegó a elaborar una combinación con una baja concentración de pentóxido de vanadio (<3%) y CeO_2 (5-10%) y emplearse en las reacciones de oxidación y de reducción en las diferentes zonas por las cuales pasa el catalizador de craqueo [29].

Con base en lo anterior para que un aditivo de transferencia de SO_x sea exitoso éste debe contener un alto contenido de óxido metálico acompañado por una gran área superficial del soporte, para permitir el acceso a los sitios metal-óxido así como la presencia de promotores de oxidación y de reducción. Con el fin de que este no pierda su actividad en caso de que el sulfato formado no sea

removido de los sitios activos del mismo durante el proceso de reacción de craqueo, en el reactor y zona de agotamiento de la unidad FCC.

Las principales compañías involucradas en el desarrollo de tecnología de este tipo de catalizadores son; Amoco, Chevron, Arco, Texaco, Union Oil, Engelhard, Davison y Katalistiks. Dentro del desarrollo que han tenido este tipo de materiales se ha encontrado que éstos pueden llegar a remover entre 8 y 60 kg de SO₂ por cada kilogramo de aditivo.

Recientemente, E. H. Van Broekhoven de Akzo N. V. [38] describe el uso de materiales a base de arcillas aniónicas como agentes catalíticos en la reducción de óxidos de azufre. Las arcillas aniónicas pueden tener una estructura tipo hidrotalcita, ettringita o hidrocalumita. En el caso de la arcilla tipo hidrotalcita se ha notado que estos materiales no son térmicamente estables pero pueden producir óxidos básicos a las condiciones de operación de una unidad FCC [39,40].

Después de la revisión de la literatura sobre el tema y tomando en consideración que en las refinerías del país, se procesarán a futuro cargas cada vez más pesadas, se debe trabajar en materiales con una alta capacidad de adsorción. Se piensa que este requerimiento lo cubren las hidrotalcitas como se mostrará a continuación. Para ello en adelante se hablará de su estructura, propiedades, métodos de preparación y sus aplicaciones.

1.5 Hidrotalcitas

1.5.1 Estructura

Las arcillas aniónicas son materiales que están constituidos por capas de hidróxidos metálicos mixtos (dos metales de diferente estado de oxidación) entre las cuales se localizan aniones y moléculas de agua. Cristalográficamente éstos materiales presentan un patrón de difracción idéntico al que presenta la hidrotalcita ($Mg_6Al_2(OH)_{16}(CO_3) \cdot 4H_2O$) por lo que estos hidróxidos también se conocen como hidrotalcitas o compuestos tipo hidrotalcita.

Históricamente la síntesis de estos compuestos data desde 1930, uno de los primeros investigadores en sintetizar estos compuestos fue Feitknecht [41]. Mortland, Brindley, Taylor [41] y Miyata [42,43] se dedicaron a estudiar los parámetros que afectan la síntesis de estos materiales. Otros investigadores tal como Bish [41], Miyata [44], Ross y Kodawa [41] por mencionar algunos, se dedicaron a la investigación de las propiedades que presentan estos materiales.

La estructura cristalina de la hidrotalcita puede explicarse mejor iniciando con la estructura de la brucita $Mg(OH)_2$. Este compuesto está constituido por cationes Mg^{2+} hexacoordinado a los grupos OH formando octaedros colindantes que a su vez forman capas infinitas. Estas capas se acomodan unas encima de otras y se mantienen unidas por enlaces de puentes de hidrógeno. Cuando algunos de los cationes Mg^{2+} es removido e isomórficamente reemplazado por un catión trivalente, como Al^{3+} el resultado es $Mg^{2+} - Al^{3+} - OH$, generando así una carga positiva remanente (por cada Mg reemplazado) en las capas de éstos hidróxidos metálicos dobles. Esta carga positiva tiene que ser compensada por aniones que se acomodan entre las láminas. Los espacios intersticiales entre las capas y los aniones son ocupados por moléculas de agua tipo zeolítico (puede ser removida sin alterar la estructura del material). Los aniones interlaminares, que en las hidrotalcitas minerales son generalmente carbonatos, que pueden ser

intercambiados por muchos otros, y por esta razón a estos compuestos se les refiere como arcillas aniónicas [41, 45].

En la figura 1.3 se muestra un esquema con las vistas laterales de las estructuras de una brucita (a) y una hidrotalcita (b).

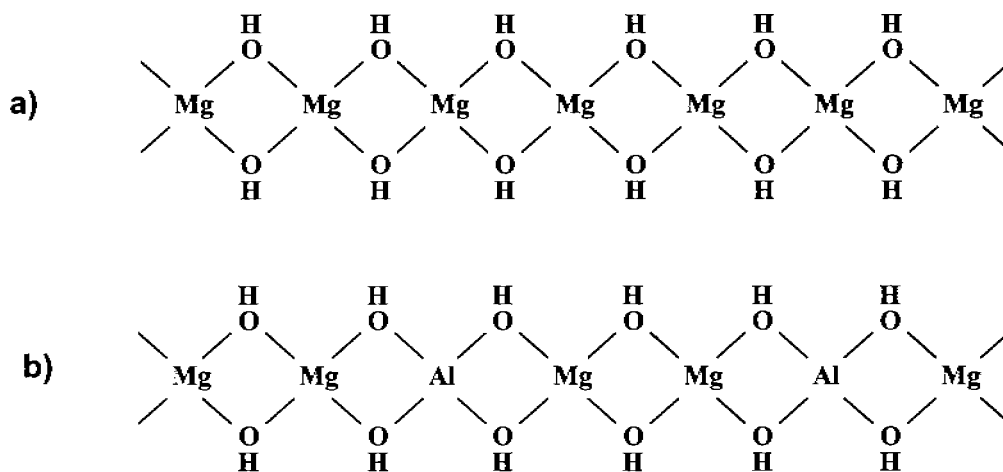


Figura 1.3 (a) Brucita – $Mg(OH)_2$; (b) Hidrotalcita - $Mg_6Al_2(OH)_{16}(CO_3) \cdot 4H_2O$

Los compuestos del tipo hidrotalcita pueden representarse por la siguiente fórmula general: $[M(II)_{1-x}M(III)_x(OH)_2]^{x+}[A^{n-}_{x/n} \cdot mH_2O]^{x-}$, en donde: M(II) es un catión metálico divalente tal como Mg^{2+} , Ni^{2+} , Co^{2+} , Zn^{2+} , Ca^{2+} , etc., M(III) es un catión metálico trivalente tal como Al^{3+} , Fe^{3+} , Ga^{3+} , Cr^{3+} , La^{3+} , etc., x es la relación $M(III) / [M(II) + M(III)]$ y puede tomar valores entre 0.22 y 0.33, A^{n-} es un anión intercambiable de valencia n, tal como: carbonato, haluros, sulfato, carboxilatos, polioxianiones, heteropolianiones, etc. y m es el número de moléculas de agua que es igual a $(1-x) - (x/n)$. Dada la gran variedad de combinaciones, la familia de los materiales tipo hidrotalcita sea muy extensa. En la figura 1.4 se presenta una representación estructural de una hidrotalcita Mg-Al con anión carbonato en las intercapas [45].

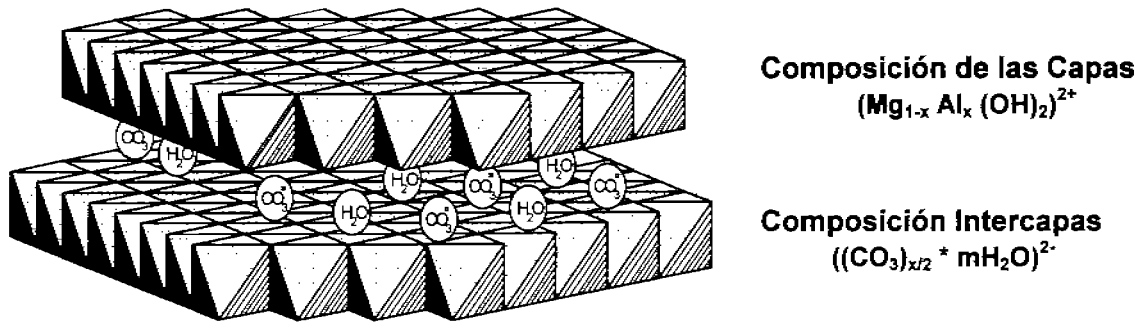


Figura 1.4 Estructura de una hidrotalcita de Mg-Al, tomado de la referencia [45].

1.5.2 Métodos de preparación

La mayoría de los compuestos tipo hidrotalcita son relativamente fáciles de sintetizar. El primer requerimiento para obtener un material puro es elegir la relación de cationes y aniones presentes en el mismo y evitar que el anión de la sal que contiene los metales ingrese en la estructura de la hidrotalcita, por lo cual se emplean nitratos metálicos [45].

Uno de los métodos comúnmente empleados que se conocen para sintetizar hidrotalcitas es el de coprecipitación en condiciones de saturación. En el cual es necesario llevarla a cabo a un pH mayor o igual a uno de los hidróxidos precipitados más solubles. La coprecipitación puede realizarse a baja o alta saturación dependiendo del tipo de materiales que se deseen obtener.

1.5.2.1 Coprecipitación a baja saturación.

Este método consiste en hacer una precipitación mediante la adición simultánea de una solución básica que contiene el anión interlamina con hidróxido de sodio y otra que contiene una mezcla de nitratos de los cationes metálicos constitutivos de la hidrotalcita.

Las condiciones frecuentemente empleadas son:

- pH en un rango de 7 a 10.
- Temperatura de 30-80°C.

- c) Baja concentración de la solución de nitratos.
- d) Alta concentración de solución básica (mezcla de anión interlaminar e hidróxido)
- e) Bajo flujo de adición de las soluciones.
- f) Lavado del precipitado obtenido con agua a temperatura ambiente.
- g) Temperatura de secado no mayor a 120°C.

Estas condiciones llevan a obtener precipitados más cristalinos. Se obtiene un alto número de partículas las cuales tienen generalmente un tamaño de partícula pequeño [45, 46, 47].

1.5.2.2 Coprecipitación a alta saturación.

Este método consiste en hacer una precipitación mediante el agregado de una mezcla de nitratos de los cationes metálicos a una solución básica que contiene el hidróxido de sodio y una sal que tenga el anión interlaminar de la hidrotalcita.

Las condiciones frecuentemente empleadas son:

- a) pH en un rango de 7 a 9.
- b) Temperatura de 60-80°C.
- c) Alta concentración de la solución de nitratos.
- d) Rápida adición de solución de nitratos a solución básica.
- e) Lavado del precipitado obtenido con agua a temperatura ambiente.
- f) Temperatura de secado no mayor a 160°C.

Con estas condiciones se obtienen precipitados menos cristalinos, debido a que la velocidad de nucleación es mayor que la velocidad de crecimiento del cristal [45, 46, 47].

Existen otros métodos para preparar hidrotalcitas, dentro de ellos tenemos la preparación hidrotérmica la cual consiste en tratar con agua hidróxidos mixtos precipitados o una mezcla mecánica de óxidos a una temperatura mayor de 100°C en condiciones de alta presión (hasta 130 MPa) en un autoclave. Éste método se

emplea principalmente cuando se quieren transformar precipitados amorfos en hidrotalcitas cristalinas [45].

1.5.3 Usos y aplicaciones

Las hidrotalcitas dentro del área farmacéutica tienen gran aplicación en el tratamiento de úlceras pépticas, ya que resultan ser un agente efectivo en la inhibición de la acción del ácido hidroc্লórico y pepsinas en el jugo gástrico, estos materiales presentan un rápido efecto de neutralización ayudando al mantener el pH del jugo gástrico en un rango de 3-5 [45, 48]. Debido a la capacidad de absorción que poseen estos materiales se emplean para obtener productos antiinflamatorios, reemplazando en la hidrotalcita el ión carbonato por el ácido salicílico [45]. Finalmente las hidrotalcitas que contienen hierro se emplean en tratamientos para deficiencia de hierro, así como para la preparación de pomadas para el tratamiento de daños en la piel [45].

Los compuestos tipo hidrotalcita dentro de la catálisis heterogénea tienen una amplia aplicación donde se utilizan principalmente los productos de calcinación de éstos materiales.

Las hidrotalcitas Mg-Al, que contienen carbonato como anión interlaminar, a temperaturas entre 400 y 700 °C se colapsan y se transforman en soluciones sólidas de Mg(Al)O, a temperaturas superiores de 800°C se convierten en mezclas de MgO y MgAl₂O₄, cuyas cantidades relativas depende de la relación molar Mg/Al en la hidrotalcita inicial [49 - 52].

Cuando los productos de la calcinación (entre 350 y 700°C) de las hidrotalcitas Mg-Al, se ponen en contacto con soluciones acuosas que contengan los mismos aniones u otros diferentes al contenido en la hidrotalcita inicial, éstos son adsorbidos y se obtiene nuevamente la estructura laminar original de la hidrotalcita [53]. Esta propiedad de los productos de la calcinación de las

hidrotalcitas, principalmente las constituidas por Mg-Al, ha sido explotada para utilizarlos como materiales que atrapen aniones tóxicos en solución acuosa [48].

Los productos de la calcinación de las hidrotalcitas Mg-Al, temperaturas mayores a 600°C, muestran una fuerza básica de 150 veces mayor que el MgO puro, calcinado a la misma temperatura [54]. Adicionalmente, no solo los valores de área específica en las hidrotalcitas calcinadas a 600°C son entre 3 y 4 veces mayores, sino que la resistencia a la sinterización en condiciones de 50% vapor/50% N₂ es de 3 a 4 veces mayor que el MgO [54]. El hecho de que los productos de la calcinación de las hidrotalcitas Mg-Al posean considerable fuerza básica, entre otras propiedades, ha atraído la atención de los investigadores para utilizarlas como precursores o soportes de catalizadores, en reacciones químicas que requieran sitios básicos. Por tanto, los productos de la calcinación de las hidrotalcitas Mg-Al han mostrado considerable actividad catalítica en reacciones tales como: Condensación aldólica [55], Polimerización de β-propionolactona, Polimerización de óxido de propileno, Isomerización de 1-buteno [45], Schaper empleó también estos materiales con un bajo contenido de aluminio en la isomerización de 1-penteno [54], Alquilación del fenol con metanol [56], Deshidrogenación del isopropanol [57] entre otras.

Por tanto, la combinación de la basicidad, alta área superficial, resistencia a la sinterización y las propiedades redox, hacen que los productos de calcinación de las hidrotalcitas sean buenos candidatos para emplearse como precursores de catalizadores ambientales capaces de adsorber moléculas gaseosas ácidas, de características nocivas al ser humano y dañinas al medio ambiente, como el CO₂ y SO_x.

En la investigación de estos materiales como adsorbentes de moléculas gaseosas tal como SO₂, Corma [58,59] empleó hidrotalcitas de Mg-Al como precursores de espinelas ricas en Mg modificadas con Ce encontrando que para

éste propósito, tenían una alta capacidad de adsorción pero estaban limitadas en su regeneración a las condiciones usadas en el regenerador de una Unidad FCC. Posteriormente modificó estos materiales con óxidos de metales de transición con el fin de hacer más eficiente el catalizador en su etapa de oxidación y facilitar su regeneración. El metal de transición que resultó ser eficiente fue el cobre, dando como resultado que no solo era eficiente en la remoción de SO_2 a condiciones de operación de unas FCC sino que también se descomponían y reducían óxidos de nitrógeno [60].

Palomares et al. [61] prepararon hidrotalcitas de Mg-Al con la adición de cobalto, metal con propiedades redox, en la estructura. Estos sólidos resultaron ser mejores que los materiales que contenían cobre, pues presentan una mayor actividad en la remoción y descomposición de NO. Pero con respecto a la adsorción de óxidos de azufre su capacidad no fue muy alta, concluyendo que estos materiales no son eficientes al menos para la remoción de óxidos de azufre en condiciones existentes en una unidad FCC.

Pedraza et al. [62] prepararon como precursores de óxidos mixtos, hidrotalcitas de Mg-Al con diferentes relaciones de Mg/Al, 1.0 a 5.0. Dichos materiales se probaron para ver su capacidad de remoción de SO_x en el proceso FCC. Los autores concluyen que los óxidos mixtos derivados de estos materiales cuya relación Mg-Al es de 3.0 y 5.0, presentan la mayor capacidad de absorción de SO_2 y una buena regeneración de los mismos.

1.6 Objetivos

- Con base en los resultados encontrados por Pedraza y colaboradores, en el presente trabajo se van a preparar hidrotalcitas de Mg-Al, con relaciones molares Mg / Al de 3.0 y 5.0, y modificarlas con óxidos metálicos que presenten propiedades redox (CeO_2 y V_2O_5) para emplearlas como aditivos reductores de SO_x con alta capacidad de captura y que muestren un compromiso entre la captura de azufre y la regeneración del aditivo.
- La primer serie de aditivos se preparará con el propósito de ver el efecto de la concentración de hidrotalcita soportada manteniendo constante los contenidos de promotores óxido-reductores (10% peso CeO_2 y 3% peso V_2O_5 , cantidades de óxidos metálicos que contienen los aditivos, reductores de óxidos de azufre, comerciales empleados actualmente).
- La segunda serie de materiales se preparará con el objetivo de ver el efecto individual del CeO_2 , manteniendo constante la cantidad de hidrotalcita.
- Con el objeto de ver el efecto individual del V_2O_5 , se elaboraron sólidos con diferentes concentraciones de pentóxido de vanadio manteniendo la cantidad de hidrotalcita constante.
- Con el propósito de que los aditivos presenten propiedades similares al catalizador de craqueo y se aprovechen mejor los elementos activos, todos los materiales se soportarán en arcilla, la cual evita los problemas de tricción; una ventaja adicional es que disminuiría los costos de producción de los aditivos.

1.7 Bibliografía

- 1 Guía para Craqueo Catalítico Fluidizado, Parte I, Grace Davison 1993, W. R. Grace & Co. – Conn
- 2 Decroq, D. Catalytic Cracking of Heavy Petroleum Fractions. Editions Technip, París 1984, pp. 123
- 3 Kirk – Othmer, Encyclopedia of Chemical Technology Vol. 5 (1993) John Wiley & Sons 4ª Edición pag 419.
- 4 Magee, J. S., Mitchell, M. M. Jr., Fluid Catalytic Cracking: Science and Technology Studies in Surface Science Catalysis, Vol. 76 (1993) Chapter 1.
- 5 Cheng, W. – C., Kim, G., Peters, A. W., Zhao, X., Rajagopalan, K., *Catal. Rev. – Sci. Eng.*, **40**, 39 (1998)
- 6 Krishna, A. S., Hsieh, C. R., Englisch, A. R., Pecoraro, T. A., Kuehler, C. W., *Hydrocarbon Processing*, November 1991, 59-66
- 7 *Oil Gas J.* **89** (39) 50 (Sept. 23, 1991)
- 8 Rheume, L., Ritter, R. E., Blazek, J. J., Montgomery, J. A., *Oil Gas J.*, **74**, (21) 103, (May 24, 1976)
- 9 Habid, E. T.; Jr., *Oil Gas J.*, **81** (32) 111 (Aug. 8, 1983)
- 10 Young, G. W., Rajagopalan, K., *Ind. Eng. Chem. Proc. Res. Dev.*, **24**, 995 (1985)
- 11 Mckay, D. L., Dale, G. H., *Hydrocarbon Processing*, **56**, 97 (1977)
- 12 McKetta, John J., Encyclopedia of Chemical Processing and Design, (1981), Macel Dekker Inc. Vol. 13
- 13 Bases de Diseño, Modernización de Planta Combinada No. 2, Refinería “Miguel Hidalgo”, Tula, Hgo. (1998).
- 14 Mott, R. W., *Oil Gas J.* **85** (4) 73 (Jan. 26, 1987)
- 15 Wollaston, E.G., Forsythe, W. L., Vasalos, I. A., *Oil Gas J.* **69** (31) 69 (1971)
- 16 Yoo, J. S., Bhattacharyya, A. A., Radlowski, C. A. Karsh, J. A., *Applied Catalysis B: Environmental* **1**, 169(1992)
- 17 Wall, J. D., *Hydrocarbon Processing*, **45** October 1984.
- 18 Byrne, J. W., Spemello, B. K., *Oil Gas J.* **80** (13) 15 (Apr. 29, 1982)
- 19 McArthur, D. P., Simpson, H. D., Baron, K., *Oil Gas J.* **81** (25) 70 (Jun. 7, 1983)

- 20 Lowell, P. S., Schwitzgebel, K., Parsons, T. B., Sladek, K. J., *Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev.*, **10**, 384 (1971)
- 21 Reporte **EPA – 450 / 3 –80-013** Emission Standards and Engineering Division, (1984).
- 22 Blanton, W. A., *Oil Gas J.* **80** (21) 61 (May. 24, 1982)
- 23 Norma Oficial Mexicana **NOM-022-SSA1-1993**. “Salud Ambiental, Criterio para evaluar la calidad del aire ambiente, con respecto al bióxido de azufre (SO₂). Valor normado para la concentración de bióxido de azufre (SO₂) en el aire ambiente, como medida de protección a la salud pública”
- 24 McArthur, D. P., Simpson, H. D., Baron, K., *Oil Gas J.* **79** (8) 55 (Feb. 23, 1981)
- 25 Huling, G. P., McKinney, J. D., Readal, T. C., *Oil Gas J.*, **73** (22) (May 19, 1975)
- 26 Habib, E. T., Jr., *Oil Gas J.*, **81** (32) 111 (Aug. 8, 1983)
- 27 Tamhankar, S., Meanon, R., Chou, T., Ramachandran, R., Hull, R., Watson, R., *Oil Gas J.* **94** (10) 60 (Mar. 4, 1996)
- 28 Magee, J. S., Ritter, R. E., *Hydrocarbon Process.* **58**, 123 (1979)
- 29 Magee, J. S., Mitchell, M. M. Jr., *Fluid Catalytic Cracking: Science and Technology Studies in Surface Science Catalysis*, Vol. **76** (1993) Chapter 14.
- 30 Blanton, W. A., *Oil Gas J.*, 80(21), 62 (1982)
- 31 Byrne, J. W., Speronello, B. K., Leuenberger, E. L., *Oil Gas J.*, **82** (31), 101 (Aug. 20, 1984)
- 32 Bhattacharyya, A. A., Woltermann, G. M., Yoo, J. S., Karch, J. A., Cornier, W. E., *Ind. Eng. Chem. Res.*, **27**, 1356 (1988)
- 33 Mu, J., Perlmutter, D. D., *Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev.*, **20**, 640 (1981)
- 34 Yoo, J. S., Bhattacharyya, A. A., Radlowski, C. A., Karch, J. A., *Ind. Eng. Chem. Res.*, **30**, 1444 (1991)
- 35 Yoo, J. S., Radlowski, C. A., Karch, J. A., Bhattacharyya, A. A., U.S. Patent 4,790,982 (1988)
- 36 Yoo, J. S., Bhattacharyya, A. A., Radlowski, C. A., Karch, J. A., *Studies in Surface Science and Catalysis*, Vol. **75** (*Proc. of 10TH Int. Cong. on Catalysis*), New York, 1391 (1992)
- 37 Yoo, J. S., Bhattacharyya, A. A., Radlowski, C. A., Karch, J. A., *Appl. Catal. B: Environmental* **1**, 169 (1992)

- 38 Van Broekhoven, E. H., U.S. Patent 4,866,019, (1989)
- 39 Miyata, S.; Okada, A. *Clays and Clay Miner.*, **25**, 14 (1976)
- 40 Reichle, W. T., Kang, S. Y.; Everhardt, D. S. *J. Catal.*, **101**, 352 (1986)
- 41 Reichle, W. T., *Solid States Ionics* **22**, 135 (1986)
- 42 Miyata, S., *Clays Clay Miner.* **28**, 50 (1980)
- 43 Miyata S., Okada, A., *Clays Clay Miner.* **25**, 14 (1977)
- 44 Miyata S., *Clays Clay Miner.* **23**, 369 (1975)
- 45 F. Cavani, F. Trifiró, A. Vaccari, *Cat. Today*, **11**, 173 (1991)
- 46 Marchi, A. J., Sedran, A. G., Apesteguia, C. R., in *Prepr. IVth Int. Symp. On Scientific Bases for the Preparation of Heterogeneous Catalysts*. Louvain-la-Neuve (B), 1986 H-7.
- 47 Di Cosimo, J. I., Díez, V. K., C. R. Apesteguia, *Actas XI Simposium Iberoamericano de Catálisis*, Gto., México 25 (1988).
- 48 *Inorg. Chem.*, **28**, 3868 (1989)
- 49 Reichle, W. T., Yang, S. Y., Everhardt, D. S., *J. Catal.*, **101**, 89 (1986)
- 50 Sato, T., Kato, K., Endo, T., Shimada, M., *React. of Solids*, **2**, 253 (1986).
- 51 Sato, T., Fujita, H., Endo, T., Shimada M., *React. of Solids*, **5**, 219 (1988).
- 52 *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, **88**, 2233 (1992)
- 53 Sato, T., Wakabayashi, T., Shimada, M., *Ind. Eng. Chem., Prod. Res. Dev.*, **25**, 89 (1986).
- 54 Schaper, H., Berg-Slot, J. J., Stork, W. H. J., *Appl. Catal.*, **54**, 79 (1989)
- 55 Reichle, W. T., U.S. Patent 4,458,026 (1984)
- 56 Velu, S., Swamy, C. S. *Appl. Catal.*, **119**, 241 (1994)
- 57 Corma, A., Fornés, V., Rey, F., *J. Catal.* **148**, 205 (1994)
- 58 Corma, A., Palomares, A. E., Rey, F., *Appl. Catal. B: Environmental*, **4**, 29 (1994)
- 59 Corma, A. Palomares, A. E., Rey, F., European Patent 9 301 712 (1994)
- 60 Corma, A., Palomares, A. E., Rey, F., Márquez F., *J. Catal.* **170**, 140 (1997)
- 61 Palomares, A. E., López-Nieto, J. M., Lázaro, F. J., López, A., Corma, A., *Appl. Catal. B: Environmental*, **20**, 257 (1999).
- 62 Pedraza A, López E., Patente MX-996,321 (1999).

2. DESARROLLO EXPERIMENTAL

En el presente capítulo se describen las condiciones experimentales de preparación empleadas en este trabajo, que consideran: la síntesis de precursores y la preparación de aditivos. Adicionalmente, se describen los procedimientos de caracterización y evaluación de la capacidad de adsorción-reducción de SO_x, de los materiales sintetizados.

2.1 Síntesis

2.1.1 Síntesis de hidrotalcitas de relación molar Mg/Al = 3.0 y 5.0

Hidrotalcitas de relaciones molares nominales de Mg/Al = 3.0 y 5.0 fueron preparadas mediante coprecipitación a baja saturación [1,2,3] a pH constante (entre 8.5 - 9.5) y temperatura ambiente, empleando una solución acuosa de Mg(NO₃)₂•6H₂O y Al(NO₃)₃•9H₂O conteniendo las cantidades requeridas de Mg y Al para obtener la relación molar requerida según la estequiometría de la siguiente fórmula: [Mg_aAl_b(OH)_{2(a+b)}](CO₃)_{b/2} • mH₂O. En toda la preparación se empleó agua desmineralizada y reactivos grado analítico.

La secuencia de preparación de estos materiales, para una relación Mg/Al = 3.0 (figura 2.1) es la siguiente; se preparó inicialmente una solución (A) con 28.92 g de Mg(NO₃)₂•6H₂O y 14.11 g de Al(NO₃)₃•9H₂O en 50 mL de agua. Adicionalmente se preparó otra solución (B) disolviendo en 150 mL de agua, 19.07 g de KOH y 3.61 g de (NH₄)₂CO₃. Las dos soluciones (A) y (B) se gotearon lentamente y de manera simultánea, en un vaso de precipitado que contenía 150 mL de agua a temperatura ambiente y con agitación vigorosa; el pH se monitoreó y mantuvo constante durante la coprecipitación. Después, la lechada formada se dejó con agitación durante 30 minutos, posteriormente se separó y se filtró a vacío lavándolo repetidas veces con varios volúmenes de agua, con el fin de eliminar de la muestra el metal alcalino. Finalmente se secó en una estufa a 110°C por espacio de 24 horas.

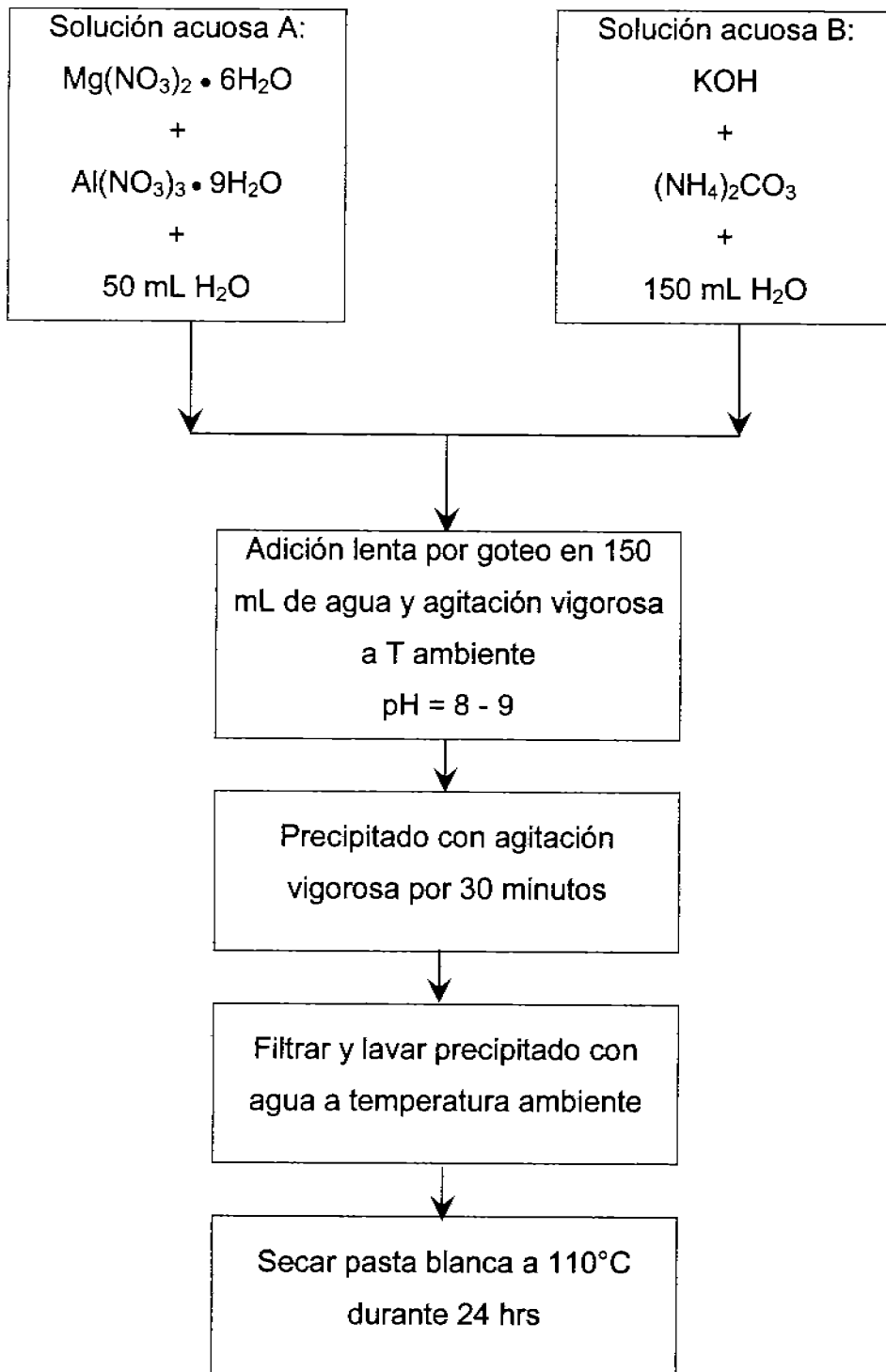


Figura 2.1. Diagrama de síntesis de Hidrotalcitas (precursores)

La hidrotalcita de relación molar nominal Mg/Al = 5.0 se preparó con la solución (A) de 67.03 g de $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ más 19.61 g de $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ en 50 mL de agua, mientras que la solución (B) se preparó con 39.77 g de KOH y 2.51 g de $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ y 150 mL agua. De manera similar y bajo iguales condiciones a las descritas para la muestra con relación molar nominal Mg/Al = 3.0.

2.1.2 Preparación de aditivos reductores de SOx.

2.1.2.1 Hidrotalcitas Mg/Al = 3.0 y 5.0 soportadas en arcilla y modificadas con CeO_2 y V_2O_5 .

Se preparó una serie de aditivos de reducción de óxidos de azufre, empleando hidrotalcitas con relación molar nominal Mg/Al = 3.0 y 5.0, soportadas en arcilla comercial (caolinita) y modificados con 10 % en peso de CeO_2 y 3 % en peso de V_2O_5 (se mantuvieron constantes en esta serie de materiales). La concentración de los promotores de óxido-reducción se tomaron de acuerdo a los contenidos de éstos en los aditivos comerciales, actualmente empleado en FCC. El contenido de hidrotalcita en los aditivos se varió de 0 a 100% en peso, con el propósito de establecer la funcionalidad con respecto al contenido de MgO.

La secuencia de elaboración de los aditivos se presenta en la figura 2.2. Tomando como ejemplo el aditivo con un contenido de 20% en peso de hidrotalcita relación molar Mg/Al = 3.0:

- a) Se preparó una lechada agregando 1.6463 g de hidrotalcita Mg/Al = 3.0 (equivalente a 20% en peso de hidrotalcita en base seca) a un vaso de precipitado con 75 mL de agua a temperatura ambiente y agitación vigorosa.
- b) Se adicionó a la lechada una suspensión de arcilla, la cual se preparó previamente con 3.35 g de arcilla seca y 50 mL de agua.
- c) La mezcla se dejó 30 minutos en agitación vigorosa.
- d) Posteriormente se adicionaron los volúmenes necesarios de una solución de $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ y de oxalato de vanadio $\text{C}_2\text{O}_5\text{V}$ (preparado al hacer reaccionar pentóxido de vanadio y ácido oxálico de acuerdo a la patente

U.S. 3,689,515 [4]) para tener el 10% en peso de CeO_2 y 3% en peso de V_2O_5 , respectivamente, dejándolo en agitación por 30 minutos.

- e) Finalmente la suspensión obtenida se secó por evaporación en una estufa a 110°C durante 24 horas. Ya seco el material se molió.

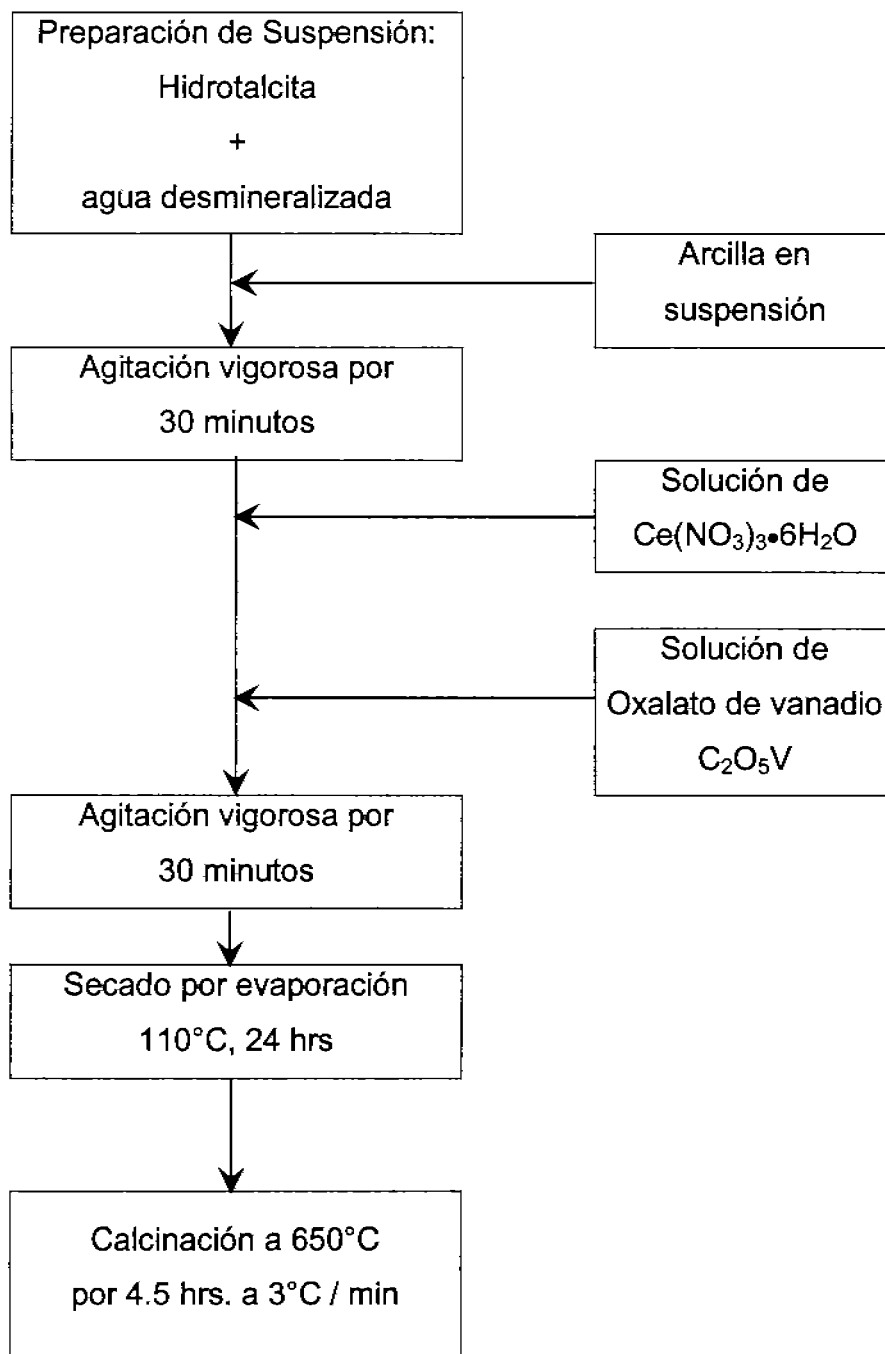


Figura 2.2. Diagrama de preparación de los aditivos

- f) Para obtener el aditivo el sólido se calcinó en atmósfera de aire a una temperatura de 650°C por espacio de 4.5 horas. El proceso de calcinación se llevo a cabo a una velocidad calentamiento de 3°C/min.

El aditivo con 20% de hidrotalcita Mg/Al = 5.0 se preparó empleando 1.8794 g de hidrotalcita para obtener la lechada y 3.35 g de arcilla en suspensión. De igual forma se prepararon el resto de los aditivos con contenidos de hidrotalcita de 40, 60 y 87.

Para identificar los aditivos se estableció un sistema de claves el cual está integrado por 5 caracteres que especifican: la relación molar nominal de Mg/Al (tres primeros caracteres) y el contenido de hidrotalcita presente en el aditivo (últimos caracteres). En la tabla 2.1 se muestran las claves con que se identificaron los materiales.

Tabla 2.1. Claves de aditivos para ver el efecto de la hidrotalcita.

% Peso de Hidrotalcita	Mg/Al = 3.0	Mg/Al = 5.0
00	3HT00	5HT00
20	3HT20	5HT20
40	3HT40	5HT40
60	3HT60	5HT60
87	3HT87	5HT87
100	3HT100	5HT100

2.1.2.2 Hidrotalcitas Mg/Al = 3.0 y 5.0 soportadas en arcilla y modificadas con CeO₂.

Para evaluar el efecto de la presencia del CeO₂ en la hidrotalcita soportada, se preparó una serie de aditivos con 40% de hidrotalcita y se varió el contenido del cerio en los mismos. Los materiales se prepararon siguiendo la secuencia presentada en la figura 2.2.

Los aditivos se identificaron con un sistema de claves integrado por 3 caracteres que especifican: la relación molar nominal de Mg/Al (primer caracter), el promotor de óxido - reducción con el que se modificó el aditivo – Ce - y el contenido de éste en el aditivo (último par de caracteres). Las claves con que se identificaron éstos aditivos se muestran en la tabla 2.2.

Tabla 2.2. Claves de aditivos para ver el efecto del CeO₂.

% Peso de CeO ₂	Mg/Al = 3.0	Mg/Al = 5.0
0	3Ce00	5Ce00
7	3Ce07	5Ce07
10	3Ce10	5Ce10
14	3Ce14	5Ce14

2.1.2.3 Hidrotalcitas Mg/Al = 3.0 y 5.0 soportadas en arcilla y modificadas con V₂O₅.

También se prepararon aditivos de hidrotalcitas Mg / Al relación molar 3.0 y 5.0 soportados modificados con V₂O₅ para ver el efecto individual de este promotor de oxido-reducción en los aditivos. El método de síntesis de estos materiales se muestra en la figura 2.2.

Los aditivos fueron nombrados con un sistema de claves constituido por 3 caracteres que especifican: la relación molar nominal de Mg / Al (primer caracter), el promotor de óxido - reducción con el que se modificó el aditivo – V - y el contenido de éste en el aditivo (los dos siguientes caracteres). En la tabla 2.3 se dan las claves de los aditivos preparados.

Tabla 2.3. Claves de aditivos para ver el efecto del V₂O₅.

% Peso de V ₂ O ₅	Mg / Al = 3.0	Mg / Al = 5.0
0	3V0.0	5V0.0
0.5	3V0.5	5V0.5
1.0	3V1.0	5V1.0
3.0	3V3.0	5V3.0

2.2 Caracterización de los materiales

Los precursores sintetizados (hidrotalcitas Mg/Al), el soporte (caolinita) y los aditivos preparados, se caracterizaron por las técnicas de: difracción de Rayos X, fisisorción de nitrógeno, análisis térmico-gravimétricos, análisis térmico diferenciales y termodesorción de CO₂.

2.2.1 Difracción de rayos X

La técnica de difracción de rayos X se emplea con dos objetivos fundamentales: a) estructuralmente, para conocer la constitución de compuestos puros tales como minerales, compuestos inorgánicos, orgánicos, etc; b) analíticamente, para la identificación y determinación cuantitativa, de las fases presentes en las mezclas.

El análisis se efectuó en un difractómetro Siemens D-5000 provisto con un filtro de Fe y radiación de Cu K α con una longitud de onda de 1.5406 Å y una velocidad de barrido de 2°(2 θ)/0.7seg en un intervalo de 2 θ entre 2 y 80°.

2.2.2 Adsorción de nitrógeno

El área superficial específica y la porosidad son propiedades importantes en el campo de la catálisis heterogénea y el diseño de un catalizador. El área específica es un criterio determinante para los catalizadores sólidos ya que determina la accesibilidad de los sitios activos y es relacionado frecuentemente a la actividad catalítica. La forma y tamaño del poro de un catalizador heterogeneo controla los fenómenos de transporte y gobierna la selectividad en reacciones catalíticas.

Con base en lo anterior la determinación de las propiedades texturales de los sólidos se realizaron en un Equipo ASAP 2000 de Micromeritics con el método ASTM-D-3663.

El área específica se obtuvo empleando la ecuación de Brunauer, Emmett y Teller (BET), a partir de la isoterma de adsorción de N_2 a la temperatura de ebullición de este gas ($77\text{ K} = -196\text{ }^\circ\text{C}$).

El volumen de poro se determinó con base en la cantidad de nitrógeno adsorbido a presiones relativas de 0.99.

La distribución de tamaño de poro se tuvo a partir de la curva de desorción de N_2 , empleando el modelo de Barret, Joyner y Halenda (BJH).

2.2.3 Análisis térmico gravimétrico (TGA)

Los análisis térmicos son un grupo de técnicas en las cuales una propiedad física de una sustancia y/o de sus productos de reacción es medida en función de la temperatura.

La técnica de análisis térmico gravimétrico (thermal gravimetric analysis, TGA) se basa en la detección del cambio de masa de una muestra (pérdida o ganancia) en función de la temperatura o del tiempo.

Con el propósito de conocer la pérdida de masa en función de la temperatura de los precursores, el soporte y los aditivos, los materiales se sometieron a un análisis térmico gravimétrico.

Este análisis se llevó a cabo en un equipo Perkin - Elmer serie 7, en atmósfera de aire con una velocidad de calentamiento de $20^\circ\text{C}/\text{min}$ en el intervalo de temperatura ambiente a 1000°C .

2.2.4 Análisis térmico diferencial (DTA)

El análisis térmico diferencial (differential thermal analysis, DTA) se basa en la detección de calor cedido o absorbido por una determinada sustancia cuando es sometida a un proceso de enfriamiento o calentamiento. Dicha detección se basa en la diferencia de temperatura (ΔT), registrada a lo largo del proceso, entre la sustancia y una muestra de referencia que tenga la característica de permanecer estable (sin transiciones de fase) en el rango de temperaturas en el que se trabaje y durante todo el tiempo que dure el proceso.

Los materiales preparados en este trabajo se sometieron a un análisis térmico diferencial con el fin de conocer el comportamiento de los mismos con la temperatura.

Este análisis se llevó a cabo en un equipo Perkin - Elmer serie 7, en atmósfera de aire con una velocidad de calentamiento de 20°C/min de temperatura ambiente a 1000°C.

2.2.5 Termodesorción Programada de CO₂ (TPD)

La técnica de termodesorción programada (TPD) de CO₂ se emplea para medir la basicidad total de un catalizador y se basa en la desorción a temperatura programada, isobárica, del dióxido de carbono en un sistema dinámico; donde la cantidad de gas quimisorbido es equivalente al número de especies activas adsorbidas. Este método emplea temperatura para dar información de la fuerza básica entre los enlaces de interacción del sólido y el gas adsorbido.

La determinación de la basicidad de los materiales calcinados se llevó a cabo por el método de termodesorción programada de CO₂ desde 30 hasta 700°C, con una velocidad de calentamiento de 10°C/min en un equipo semiautomático ZA (Zeton-Altamira, Inc) modelo AMI-3, el cual cuenta con un detector de conductividad térmica (TCD) y helio como gas acarreador.

La técnica de termodesorción programada consta de tres etapas:

Etapas 1) Pretratamiento:

Consiste en calentar la muestra desde temperatura ambiente hasta 500°C con una corriente de aire durante 20 minutos y posteriormente cambiar la corriente de aire por gas helio ultra alta pureza (UAP) a 500°C durante una hora y finalmente enfriar hasta 30°C.

Etapas 2) Adsorción del gas:

Para adsorber la molécula sonda, dióxido de carbono, se cambia la corriente de helio UAP por una mezcla CO₂/He a 30°C durante una hora y posteriormente se purga con una corriente de helio UAP.

Etapas 3) Desorción del gas:

Empleando como gas de arrastre helio UAP e incrementando la temperatura desde 30°C hasta 700°C se inicia la desorción del dióxido de carbono, monitoreando ésta mediante el detector de conductividad térmica.

2.3 Actividad catalítica

2.3.1 Evaluación de la capacidad de adsorción – desorción de SOx

La evaluación de la capacidad de adsorción y desorción de SOx en los aditivos se llevó a cabo empleando el método de TGA (análisis termogravimétrico), de acuerdo con Bhattacharyya [5], el cual está basado en el cambio de peso del aditivo en las etapas de oxidación de SO₂ sobre la muestra del catalizador a 700°C, seguido por la reducción con hidrógeno diluido a 650°C [5-7].

El análisis fue realizado en un analizador térmico gravimétrico, Perkin Elmer serie 7 equipado con un juego manual de válvulas para efectuar los procesos de óxido-reducción, adsorción y limpieza del sistema.

La figura 2.3, describe el procedimiento para la evaluación de la capacidad de adsorción-desorción de los aditivos.

Capacidad de adsorción del aditivo

- a) De 20 -30 mg. de muestra se colocaron en una canastilla de platino en la balanza del analizador térmico gravimétrico.
- b) Se inició un proceso de limpieza y estabilización del sólido calentándolo desde temperatura ambiente hasta 650°C con una velocidad de calentamiento de 20°C/min en atmósfera de aire con un flujo de 20 cm³/min. Existe en este paso una pérdida de peso de la muestra debido a la evaporación de agua fisisorbida del medio ambiente (Zona A).
- c) Una vez estabilizada la temperatura (650°C) se purgó el sistema con una corriente de N₂. Posteriormente se realiza la adsorción de SO₂ en el aditivo, con una mezcla gaseosa de 1.5% SO₂ / aire pasando un flujo de 20 cm³/min en el sistema.
- d) Se observa un incremento de peso de la muestra, esta ganancia tiene un máximo, que corresponde a la saturación completa del material. El tiempo de adsorción total de SO_x depende del aditivo. Esta etapa indica que la ganancia de peso se debe a la adsorción de SO₃ por los óxidos metálicos presentes en el aditivo para formar el sulfato metálico correspondiente, Zona B.
- e) Una vez saturada la muestra se suspendió el flujo de la mezcla SO₂/aire y se sustituyó por una corriente de N₂ para evacuar el remante presente de la mezcla. La temperatura se disminuyó a 550°C (Zona C). En esta etapa no se detecta cambio apreciable en el peso de la muestra, indicando que a estas condiciones el sulfato metálico formado es estable.

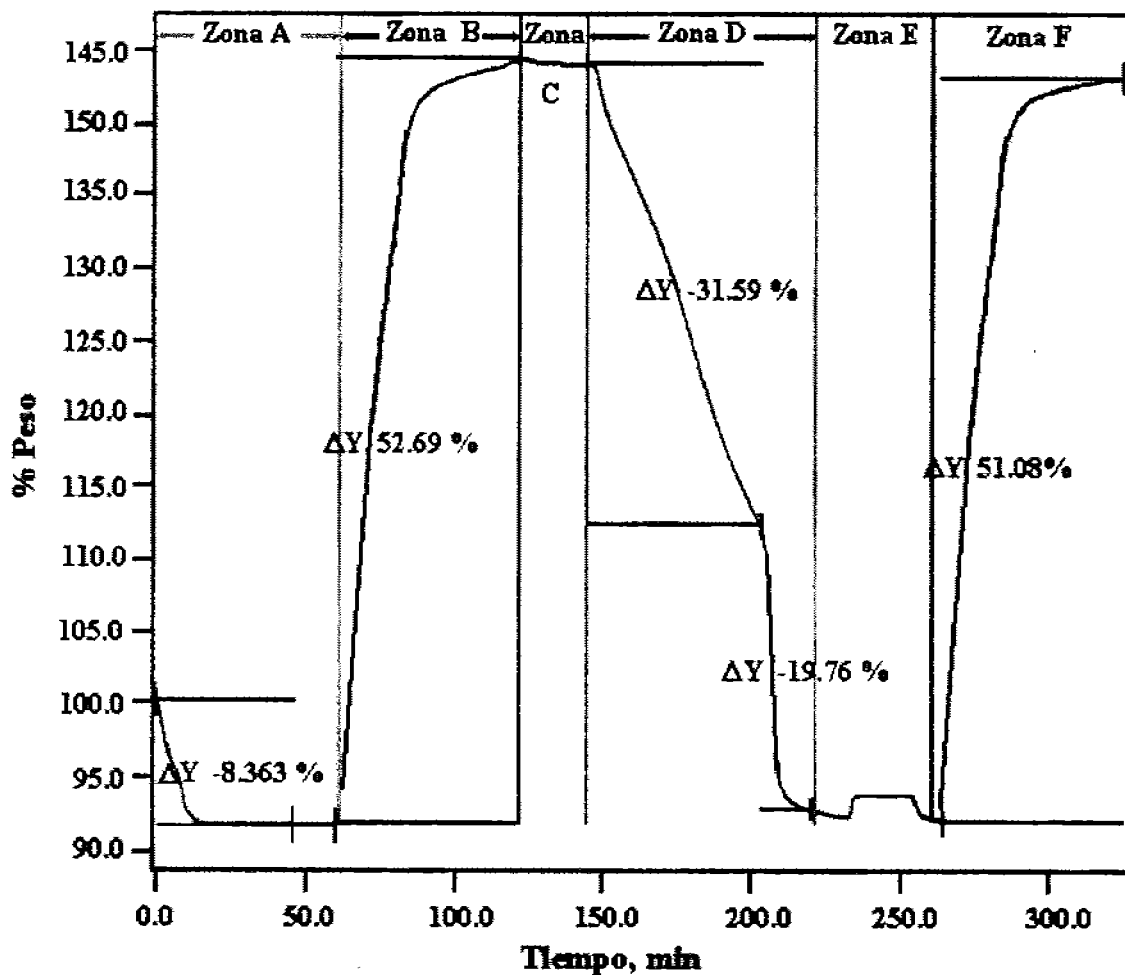


Figura 2.3. Ciclo de adsorción – desorción: Zona A, limpieza del aditivo, Zona B, adsorción de SO_3 saturación total (formación de sulfato metálico), Zona C, limpieza, purga del sistema con N_2 para el paso de reducción, Zona D, reducción del aditivo, Zona E y F un nuevo ciclo.

Reducción del Sulfato metálico

f) Para reducir el sulfato metálico se cambió la corriente de N_2 por H_2 empleando un flujo de $20 \text{ cm}^3/\text{min}$. a la temperatura de 550°C . Se observó una pérdida de peso en el aditivo indicando que hubo reducción del sulfato obteniéndose de esta manera nuevamente el óxido metálico. Si la reducción no es completa a esta temperatura se calienta el sistema hasta 650°C en la misma atmósfera de H_2 . A esta temperatura la muestra se reduce totalmente, Zona D.

g) Después de la reducción total del material, se pasa una corriente de N_2 durante 10 min para eliminar el H_2 excedente en la línea, y poder llevar a cabo otro ciclo, Zonas E y F.

Con esta prueba, se determina la capacidad total de adsorción, velocidad de adsorción y velocidad de reducción de los aditivos. Se calculó con los datos experimentales de esta prueba a los 20 minutos iniciales, la velocidad de adsorción a $650^\circ C$ y la velocidad de reducción a las temperaturas de 550 y $650^\circ C$.

2.4 Bibliografía

1. Cavani, F., Trifiro, F., Vaccari, A. *Catal. Today* **11**, 173 (1991)
2. Schaper, H., Berg-Slot, J. J., Stork, W. H. *Appl. Catal.* **54**, 79 (1989)
3. Marchi, A. J., Sedran, A. G., Apesteguía, C. R., in Prepr. Ivth. Int. Symp. on Scientific Bases for the Preparation of Heterogeneous Catalysts. Louvain-la-Neuve (B), 1986 H-7
4. Smith, Jr. , Novis, W., U.S. Patent 3,689,515 (1975)
5. Bhattacharyya, A. A., Woltermann, G. M., Yoo, J. S., Karch, J. A., Cormier, W. E., *Ind. Eng. Chem. Res.*, **27**, 1356 (1988)
6. Yoo, J. S., Bhattacharyya, A. A., Radlowski C. A., *Appl. Catal. B: Environmental*, **1**, 169 (1992)
7. Magee, J. S., Mitchell, M. M., *Studies in Surface Science and Catalysis*, Vol. **76**, New York (1993)

3. RESULTADOS

En el presente capítulo se presentan los resultados obtenidos de la caracterización y evaluación de la capacidad de adsorción – reducción de SOx de los aditivos preparados.

3.1 Caracterización

3.1.1 Precursores

3.1.1.1 Hidrotalcitas de Mg/Al con relación molar 3.0 y 5.0

3.1.1.1.1 Difracción de Rayos X

Los patrones de difracción de rayos X de las hidrotalcitas de Mg/Al con relación molar 3.0 y 5.0, se presentan en la figura 3.1. En el difractograma se exhiben, para ambas muestras, las reflexiones basales (003), (006) y (009) que son la característica principal en los patrones de difracción de hidrotalcitas; conjuntamente las reflexiones (110) y (113) se distinguen fácilmente entre 60 y 65° en el eje 2θ. Los patrones de difracción son consistentes con la estructura de hidrotalcita propuesta, identificándose con la tarjeta JCPDS No. 14-0191 correspondiente a $Mg_6Al_2CO_3(OH)_{13} \cdot 4H_2O$.

Para la relación Mg/Al = 5 (5HT) se aprecia que los picos son más anchos que los que presenta la muestra con relación 3.0 (3HT), sugiriendo que se tienen presentes cristalitas más pequeños o una estructura menos ordenada [1,2].

Ambas muestras son de cristalinidad relativamente alta debido a que se sintetizaron mediante coprecipitación a baja saturación [3], esto se confirma ya que las reflexiones (003), (006) y (009) presentan intensidades relativamente altas [4].

Adicionalmente en la muestra 5HT se presenta un corrimiento de los picos a ángulos menores, debido probablemente a la distorsión de la estructura de acuerdo a lo reportado por Shen [1], lo que sugiere que el exceso de Mg se intercala entre las láminas de los dobles hidróxidos metálicos.

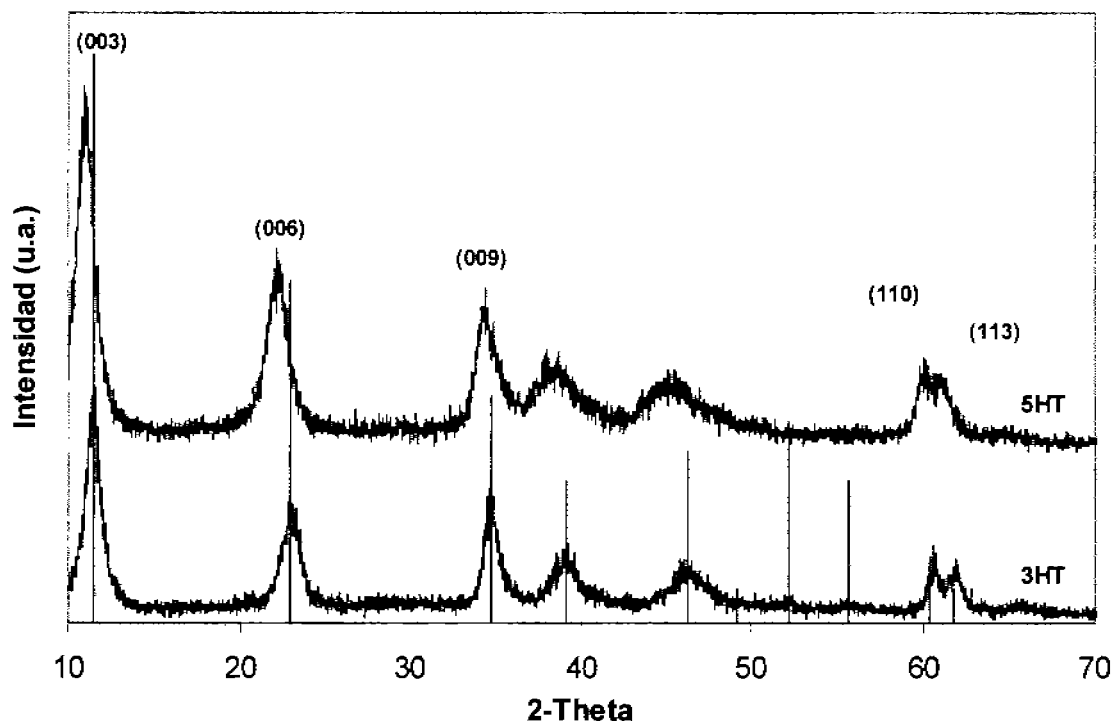


Figura 3.1. Patrones de difracción de hidrotalcitas Mg/Al con relación nominal 3.0 y 5.0, (3HT y 5HT respectivamente) secadas a 110 °C. Fase Hidrotalcita $Mg_6Al_2CO_3(OH)_{13}\cdot 4H_2O$.

Los óxidos básicos correspondientes (especies activas), de los precursores calcinados a 650°C se caracterizaron por difracción de rayos X. En la figura 3.2 se presentan los patrones de las muestras; en estos se observa que después de la descomposición térmica sólo se detecta óxido de magnesio en fase periclusa (fase cristalográfica identificada con la tarjeta JCPDS No. 4-829) pobremente cristalizado, con picos en $2\theta = 37, 42.9$ y 62.3 (reflexiones basales (111), (200) y (220) respectivamente), no se tienen residuos de hidrotalcita o alguna fase hidróxido, afirmando con esto que a 650°C se tiene la completa descomposición de las muestras. Para la muestra 5CHT se observa que los picos son muy agudos a diferencia de los que presenta la muestra 3CHT, indicando que el MgO presenta

una mayor cristalinidad y una estructura mejor definida, lo cual era de esperarse ya que la concentración de magnesio en esta muestra es mayor.

Con relación al aluminio no se detectaron fases cristalinas asociadas a este metal, una de las posibles causas [4] es que algunos cationes Al^{3+} estén localizados en sitios tetraédricos dentro de la estructura del MgO , llevando a estructuras distorsionadas con arreglos de una espinela parcialmente inversa, la cual es difícil de detectar por difracción de rayos X [3], lo anterior puede conseguirse aún con bajos contenidos de aluminio como lo son los materiales preparados con $\text{HT} = 5.0$. Otras de las posibles causas es que a la temperatura de calcinación de las muestras a 650°C se forme $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ en forma microcristalina o altamente amorfa.

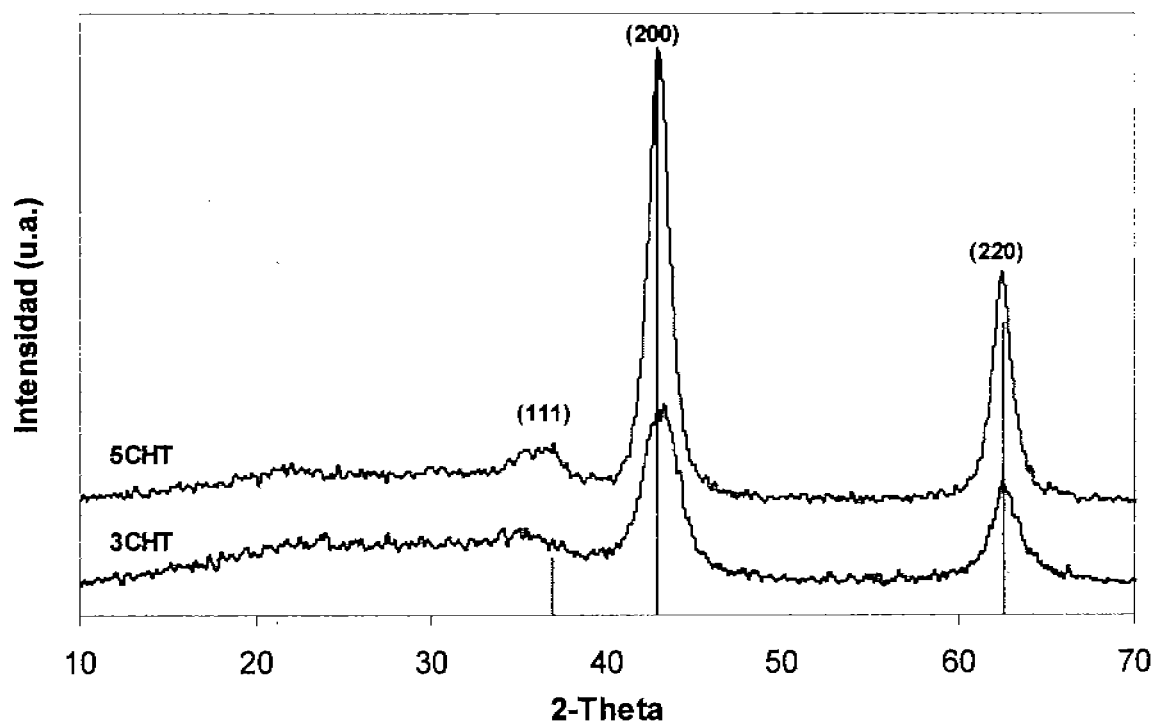


Figura 3.2. Patrones de difracción de las muestras 3CHT y 5CHT. Fase Periclase, MgO .

3.1.1.1.2 Propiedades Texturales

Entonces la descomposición térmica del precursor hidrotalcita lleva a la formación de óxidos de alta área superficial [5]. Las propiedades texturales de las hidrotalcitas secas (110 °C) y calcinadas a 650°C, se presentan en la tabla 3.1. El área superficial fue significativamente más alta en las muestras calcinadas que en las hidrotalcitas secas. Este incremento puede explicarse porque durante la calcinación de los materiales existe un desprendimiento violento de grandes cantidades de CO₂ a través de las capas tipo brucita creando poros (tipo cráter) perpendiculares a la superficie del cristal formados cuando dichos gases son expulsados [2,6].

Después del tratamiento térmico se tiene que el área de la muestra 3CHT es mayor con respecto a la 5CHT lo cual se debe, de acuerdo con Sato [7], a que precipitados de hidrotalcita ricos en Al (relación Mg/Al = 3.0) producen H₂O al calcinarse, por la deshidroxilación de los grupos OH de las capas de brucita, así como cantidades mayores de CO₂, debido a que ésta relación presenta una cantidad más alta de aniones CO₃⁼, pues son requeridos para compensar la carga neta positiva en la capa brucita [6].

Tabla 3.1. Propiedades texturales de las hidrotalcitas y de las muestras calcinadas

Muestra	Área superficial (m ² /g)	Volumen de Poro (cm ³ /g)	Diámetro de Poro (Å)
3HT	87	0.45	98
5HT	71	0.42	106
3CHT*	252	1.13	112
5CHT*	211	0.93	118

* Calcinadas a 650°C

Las isotermas de adsorción - desorción de nitrógeno de las hidrotalcitas y los productos de calcinación se presentan en la figura 3.3. En ésta se observa que las muestras calcinadas adsorben un volumen mayor de nitrógeno, en

comparación con las muestras secas (3HT y 5HT). El tipo de isoterma de acuerdo con la ecuación de BET, es del tipo IV indicando que los materiales son mesoporosos.

Analizando las curvas de adsorción – desorción se tiene que la curva de desorción se une a la de adsorción en un valor de presión relativa mayor en las muestras calcinadas que en las secas, indicando que el tamaño de poros de las primeras es mayor. Con respecto al análisis de las curvas de histéresis se tiene que ambas muestras presentan poros en forma de ranuras con paredes paralelas, pertenecientes al grupo B.

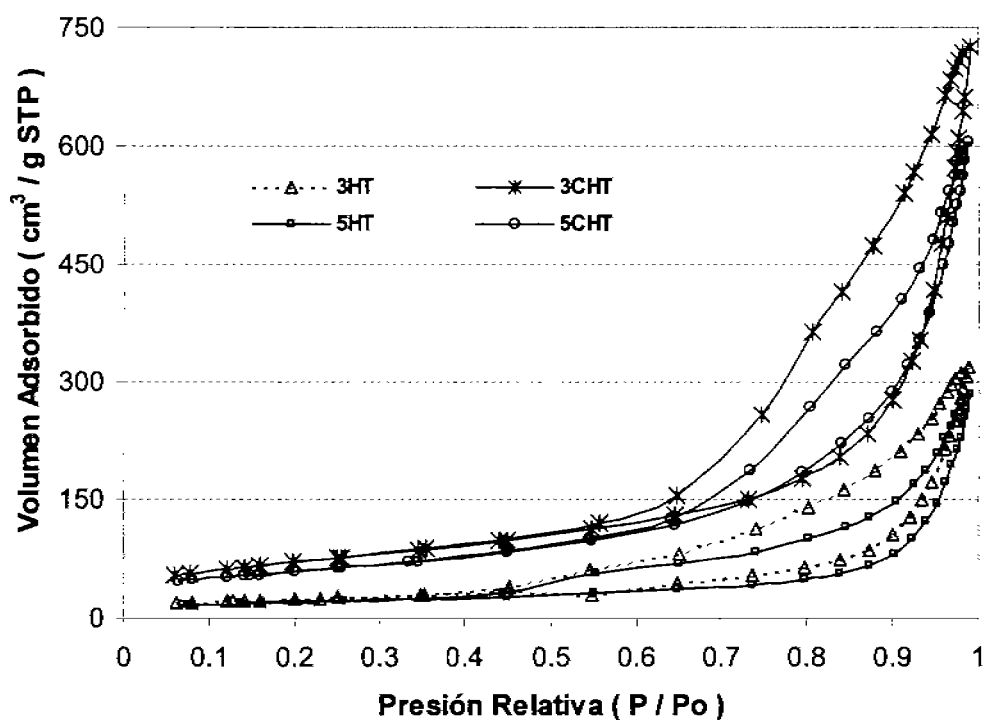


Figura 3.3. Isotermas de adsorción – desorción de nitrógeno de las muestras secas (3HT y 5HT) y calcinadas (3CHT y 5CHT).

En la figura 3.4, se presenta la distribución del diámetro de poro de las muestras calcinadas. Ambas muestras tienen una distribución de poro bimodal, en su mayoría formada por mesoporos en el intervalo de 40 a 50 Å y en menor proporción por poros entre 200 y 700 Å. La muestra con mayor contenido de Mg (5CHT) presenta un mayor volumen de poro.

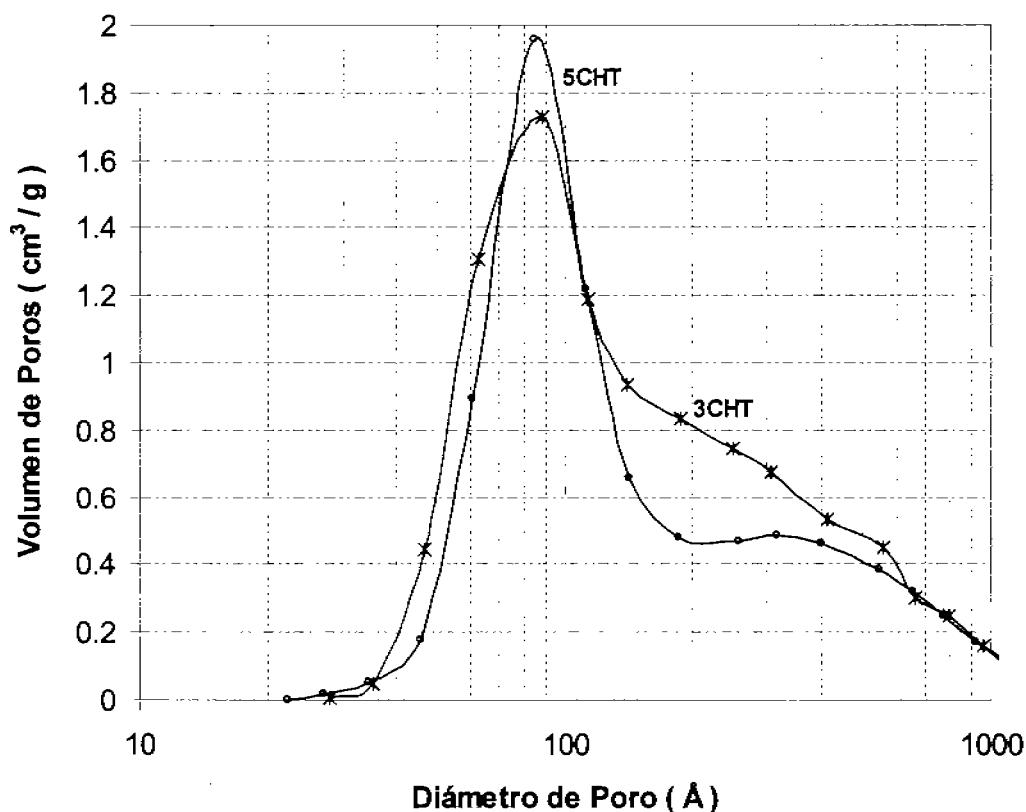


Figura 3.4. Distribución de diámetro de poro de las muestras 3CHT y 5CHT

3.1.1.1.3 Análisis Térmicos

3.1.1.1.3.a Análisis Térmico Gravimétrico (TGA)

La literatura señala que las hidrotalcitas y materiales tipo hidrotalcita generalmente pierden peso en dos etapas, la primera de ellas debido a la deshidratación de moléculas de agua superficial físicamente adsorbidas seguidas inmediatamente por agua interlaminar de tipo zeolítico que se encuentra débilmente enlazada en las capas tipo brucita sin existir colapso de la estructura (temperaturas menores de 250°C) [7,8], la segunda es por la expulsión del anión interlaminar (CO_3^{2-} , en nuestro caso) donde éste se transforma en un compuesto volátil y la deshidroxilación de las capas de hidróxidos dobles (pérdida de moléculas de agua) [7-11].

Las curvas de pérdida de peso de las hidrotalcitas (figura 3.5) muestran claramente dos etapas de pérdida de peso, las cuales son el resultado de los procesos mencionados anteriormente; sin embargo existen diferencia entre la forma de las curvas, lo que sugiere que los procesos dependen de la relación molar Mg/Al. La muestra con mayor contenido de aluminio (3HT) presenta la etapa de descomposición seguida casi inmediatamente de la deshidratación mientras que en la 5HT existe una región sin pérdida de peso entre ambas etapas.

Por otra parte la pendiente de la etapa de deshidroxilación y descomposición del anión, es mayor al incrementarse la relación Mg/Al indicando que la descomposición es más rápida en la muestra con alto contenido de magnesio. Este comportamiento es relacionado con la descomposición del $Mg(OH)_2$, la cual ocurre de manera abrupta [7-11].

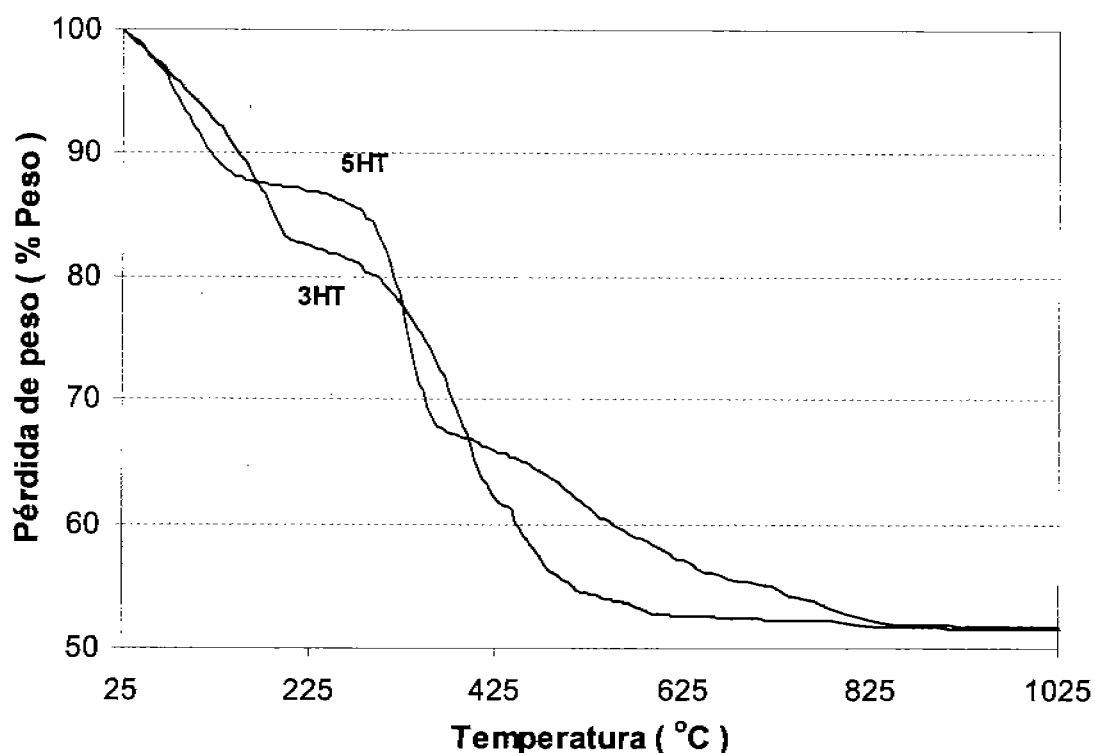


Figura 3.5. Análisis térmico gravimétrico de las muestras 3HT y 5HT

Las pérdidas de peso en función de la temperatura de las muestras 3HT y 5HT se presentan en la tabla 3.2, la pérdida total de peso de las muestras fue entre 46 y 48%, desde temperatura ambiente hasta 1000°C en atmósfera de aire.

Tabla 3.2. Análisis térmico gravimétrico de las muestras 3HT y 5HT

Intervalo de Temperatura (°C)	Pérdida de Peso (%)	
	Muestra: 3HT	Muestra: 5HT
TA - 125	7.5	10.6
126 - 300	13.0	6.5
301 - 500	20.7	20.1
501 - 650	3.0	6.7
651 - 1000	1.4	4.4
TA - 1000	45.6	48.3

TA = Temperatura Ambiente

3.1.1.1.3.b Análisis Térmico Diferencial (DTA)

Las dos etapas principales de pérdida de peso de las muestras 3HT y 5HT, descritas en el punto 3.1.1.1.3.a, son asociadas a procesos endotérmicos como se observa en el diagrama térmico – diferencial, figura 3.6 y tabla 3.3. En los cuales se observa que los perfiles dependen de la relación molar Mg/Al.

Tabla 3.3. Análisis térmico diferencial de las muestras 3HT y 5HT

Muestra	Temperatura, °C			
	1er. Pico	Transición	2do. Pico	Transición
3HT	224	Endotérmica	411	Endotérmica
5HT	210	Endotérmica	395	Endotérmica

Los materiales exhiben un primer pico, de tipo endotérmico, a una temperatura menor a 300°C, el cual se desplaza a una menor temperatura y se vuelve más ancho al incrementarse la concentración de magnesio en el material. Por otra parte en la etapa de descomposición; el pico es más ancho en la muestra con menor contenido de aluminio (5HT).

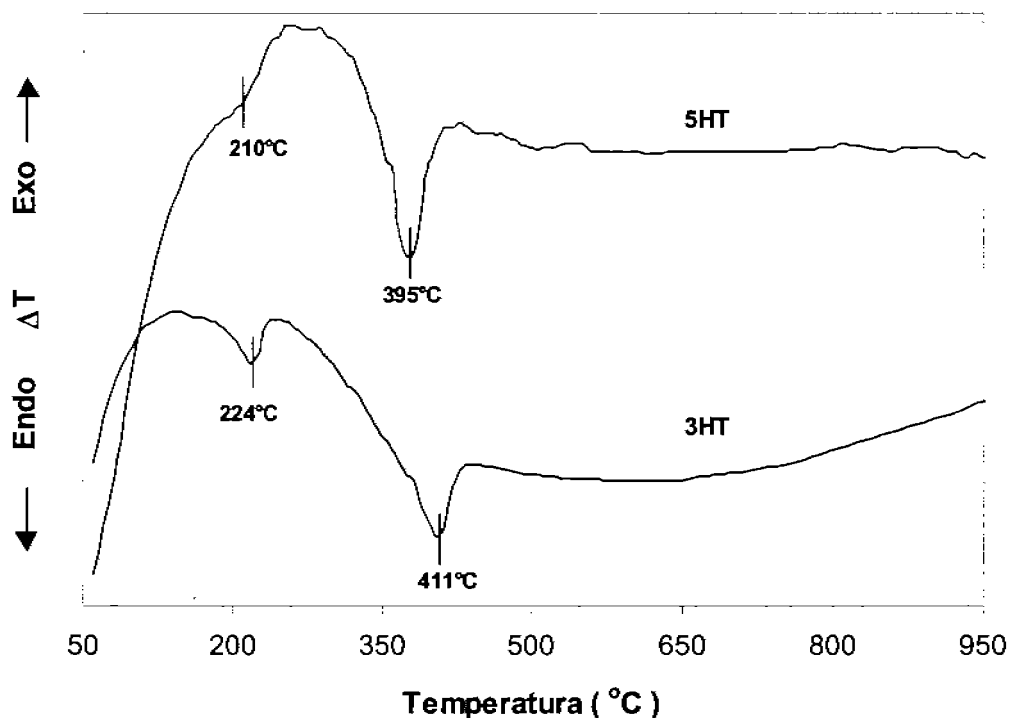
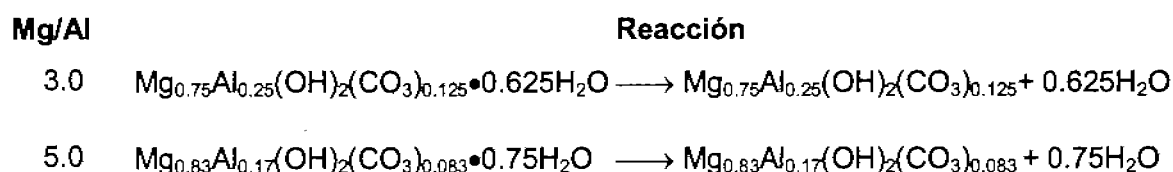


Figura 3.6. Análisis térmico diferencial de las muestras 3HT y 5HT

En el caso del primer pico se tiene que la deshidratación ocurre a una temperatura más alta en la muestra 3HT; esto es debido a que al preparar la hidrotalcita se forman más enlaces $Mg^{2+} - Al^{3+} - OH$ que generan cargas electropositivas que deben compensarse con aniones $[CO_3]^-$ los cuales residen en la región interlaminar, llevando con ello a un menor espacio para que se difundan las moléculas de agua, de tipo zeolítico, en esta etapa de deshidratación [5,8,12]. Por tal motivo la deshidratación en la muestra 3HT ocurre a una temperatura ligeramente mayor y requiere más energía a diferencia de la muestra 5HT.

La forma del pico de deshidratación es más ancho en la muestra con menor contenido de aluminio (5HT). Los resultados de DRX para las muestras indicaron que la estructura de la muestra 5HT es menos ordenada que la que contiene menor cantidad de magnesio (3HT), llevando a que ésta última tenga una distribución de tamaño de cristal más uniforme lo cual ayuda a la difusión de las moléculas de agua en la región interlaminar, teniendo así una distribución de energías de deshidratación homogénea (picos más angostos), lo cual está de acuerdo a lo reportado en la literatura [8,10,12].

A continuación se presenta la reacción que ocurre en la etapa de deshidratación, alrededor de 200°C, para ambas muestras [2,7,13,14]. Como se observa al tener una mayor concentración de Mg en la hidrotalcita existe menor cantidad de iones carbonato pero más agua interlaminar.



La etapa de descomposición, segundo pico endotérmico, se mueve hacia una mayor temperatura al disminuir la concentración de magnesio (3HT); en cuanto a la forma del pico, es más estrecho para la muestra con alto contenido de Mg. Miyata [11] ha atribuido este pico, a la etapa de descomposición de la hidrotalcita (deshidroxilación de las capas y eliminación del anión) la cual se lleva a cabo a temperatura constante independientemente de la relación Mg/Al. La profundidad del pico está asociado con la energía requerida para romper los enlaces Mg-OH presentes en la muestra. El desplazamiento del pico de descomposición hacia una mayor temperatura es debido a la cantidad de magnesio. Los resultados obtenidos confirman que al disminuir la cantidad de Mg en las muestras se tiene una mayor cantidad de iones carbonato que descomponer por lo que se requiere llevarlo a una mayor temperatura.

Las reacciones de la etapa de descomposición térmica para ambas muestras son las siguientes [2,7,13,14]:

Mg/Al	Reacción
3.0	$\text{Mg}_{0.75}\text{Al}_{0.25}(\text{OH})_2(\text{CO}_3)_{0.125} \longrightarrow \text{Mg}_{0.66}\text{Al}_{0.22}\square_{0.11}\text{O} + 0.125 \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$ $\text{Mg}_{0.66}\text{Al}_{0.22}\square_{0.11}\text{O} \longrightarrow 0.625\text{MgO} + 0.125\text{MgAl}_2\text{O}_3$
5.0	$\text{Mg}_{0.83}\text{Al}_{0.17}(\text{OH})_2(\text{CO}_3)_{0.083} \longrightarrow \text{Mg}_{0.77}\text{Al}_{0.15}\square_{0.07}\text{O} + 0.083 \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$ $\text{Mg}_{0.77}\text{Al}_{0.15}\square_{0.07}\text{O} \longrightarrow 0.75\text{MgO} + 0.083\text{MgAl}_2\text{O}_3$

3.1.1.2 Soporte

3.1.1.2.1 Arcilla comercial (caolinita)

En la presente sección se describen las propiedades de la arcilla comercial (caolinita) empleada como soporte, para dispersar la fase activa, con el propósito de facilitar el entendimiento posterior de la presencia de ésta en los materiales.

3.1.1.2.2 Difracción de Rayos X

La figura 3.7 muestra el patrón de difracción del soporte (arcilla) calcinado a 650°C, en ésta se observan las fases cristalográficas del SiO₂ en fase cuarzo (tarjeta JCPDS No. 33-1161) y TiO₂ en fase anatasa identificada con la tarjeta JCPDS No. 21-1272 con picos en 2θ = 25.3, 37.8 y 48 cuyas reflexiones basales son (101), (004) y (200) respectivamente. La reflexión basal de mayor intensidad (101) se empleará en este trabajo para identificar la presencia del soporte en los materiales. Así mismo en el difractograma se observa que existe una porción como material amorfo.

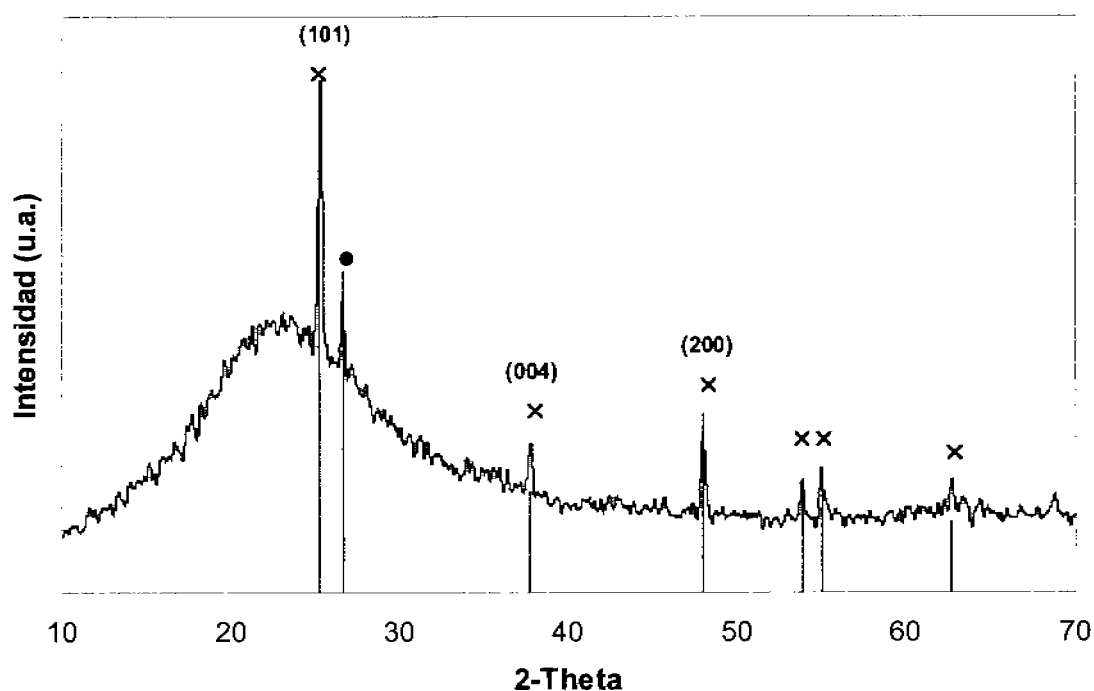


Figura 3.7. Patrón de difracción del soporte (caolinita) calcinado a 650°C. Fases cristalográficas: (x) TiO_2 y (•) SiO_2 .

3.1.1.2.3 Propiedades Texturales

El soporte calcinado a 650°C presenta un área superficial de 22 m^2/g con un volumen de poro de 0.14 cm^3/g y un diámetro de poro de 216 Å.

La isoterma de adsorción - desorción de nitrógeno de la arcilla calcinada, se presenta en la figura 3.8. La cantidad de volumen de nitrógeno adsorbido a la saturación total por esta muestra es de 85 cm^3/g y como se puede observar la curva de desorción se une a la de adsorción a una alta relación P/P_0 , lo cual es indicativo de que este material tiene poros grandes. El tipo de isoterma, de acuerdo con la ecuación de BET, es del tipo IV indicando que la arcilla es un material mesoporoso. La curva de histéresis es estrecha lo que indica que este material presenta poros en forma de ranuras con paredes paralelas, perteneciente a histéresis del grupo B, de acuerdo a De Boer [15].

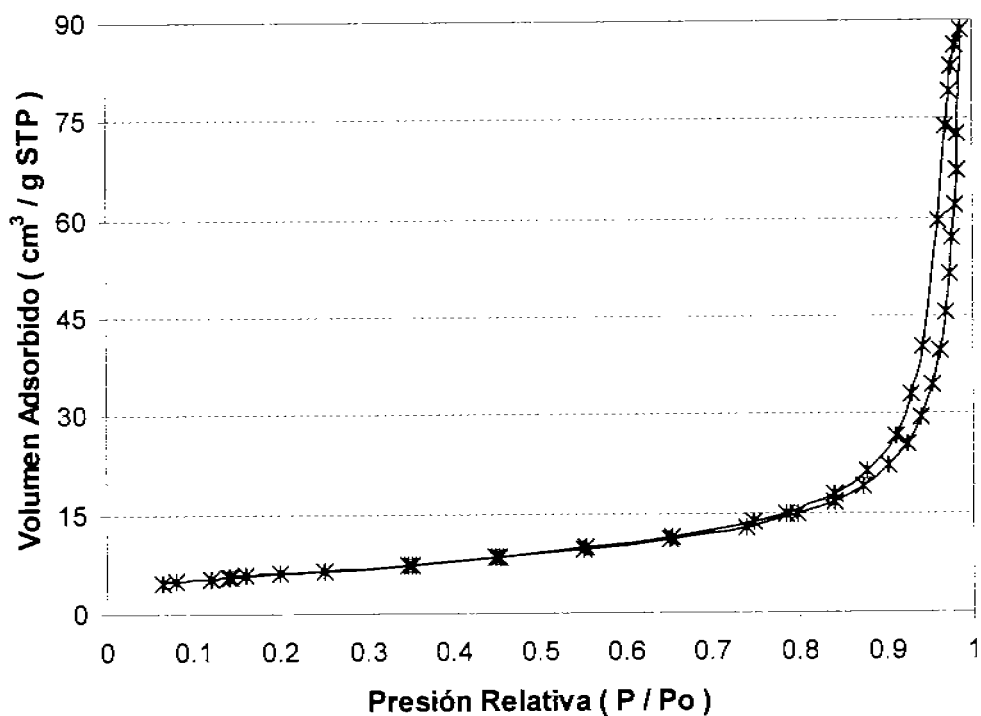


Figura 3.8. Isotherma de adsorción-desorción del soporte calcinado

Con respecto a la distribución de tamaño de poro que presenta este material, figura 3.9, es unimodal en el rango de los macroporos, con tamaño de poro entre 100 y 800 Å.

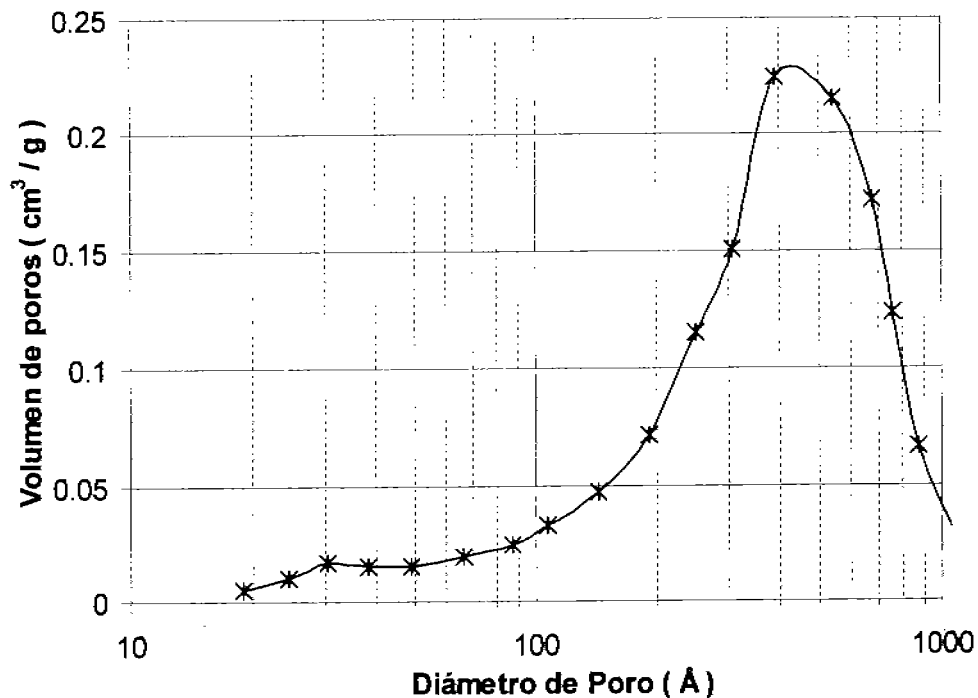


Figura 3.9. Distribución de diámetro de poro del soporte calcinado

3.1.1.2.4 Análisis Térmicos

3.1.1.2.4.a Análisis Térmico Gravimétrico (TGA)

El comportamiento de la pérdida de peso del soporte en función de la temperatura se presentan en la figura 3.10 y tabla 3.4. La muestra perdió en total 14.1 % peso desde temperatura ambiente hasta 1000 °C en atmósfera de aire. La primer pérdida de peso que presenta la muestra es debido a la pérdida de agua fisisorbida superficialmente. En el intervalo de temperatura de 400 a 625°C existe la mayor perdida de peso en esta muestra, atribuido a la deshidratación del soporte (pérdida de grupos OH) [16,17].

Tabla 3.4. Análisis térmico gravimétrico del soporte

Intervalo de Temperatura (°C)	Pérdida de Peso (%)
TA - 425	2.2
426 - 1000	12.0
TA - 1000	14.2

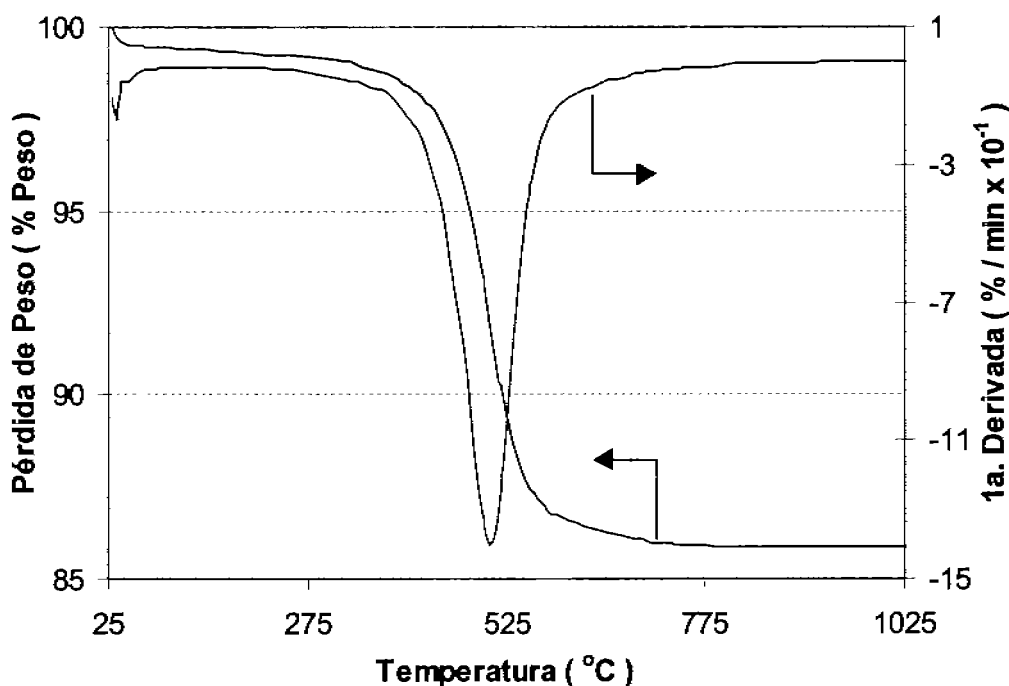


Figura 3.10. Análisis térmico gravimétrico del soporte

3.1.1.2.4.b Análisis Térmico Diferencial (DTA)

En general, las arcillas presentan dos transiciones al someterse a un tratamiento térmico [16], una de ellas endotérmica a temperaturas menores de 650 °C y otra exotérmica a temperaturas mayores de 900 °C. La primer transición se da por la pérdida grupos OH⁻ llevando a un cambio en la estructura cristalina y la exotérmica es consecuencia de la presencia de impurezas en la caolinita, como lo demuestra Cailierre [18] también se puede deber a la formación de nuevas fases las cuales de acuerdo con Comefero [19] y Richardson [20] puede ser mullita y/o γ -Al₂O₃.

Las transiciones que presenta la arcilla en función de la temperatura, se observan en el diagrama térmico – diferencial (figura 3.11). El material muestra una transición endotérmica a 538 °C y corresponde de acuerdo con el análisis térmico – gravimétrico a la etapa de mayor pérdida de peso, adicionalmente se tiene una transición a 983 °C siendo de tipo exotérmica. En ésta última transición se descarta la formación de γ -Al₂O₃ porque a la temperatura de calcinación de los materiales (650 °C) no se favorece la formación de ésta como se menciona en el punto 3.1.1.1.1.

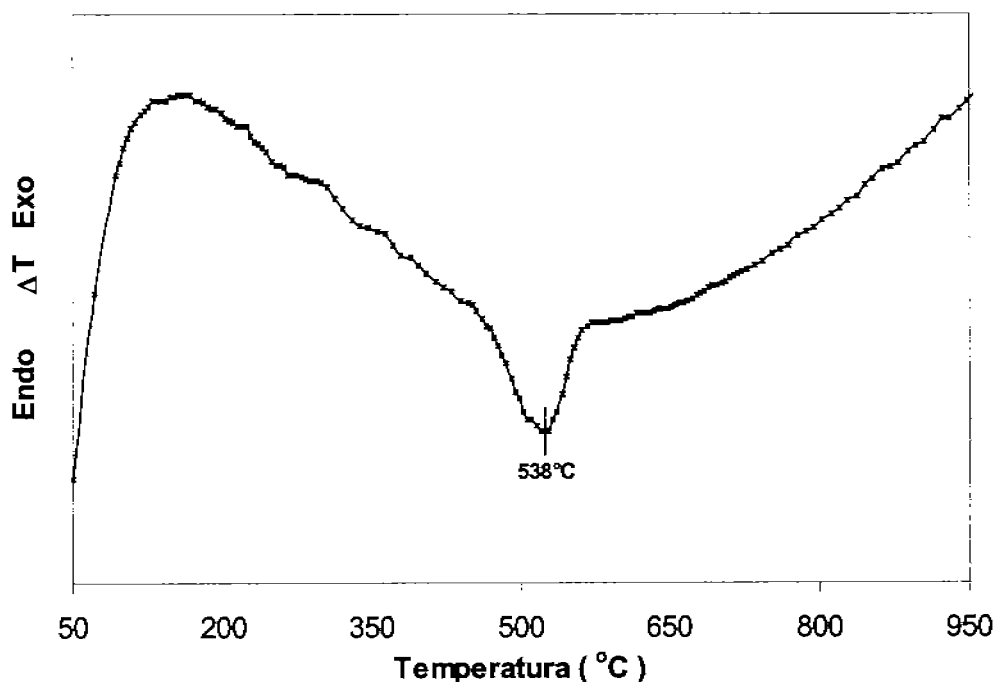


Figura 3.11. Análisis térmico diferencial de la arcilla (soporte)

3.1.2 Aditivos reductores de SO_x

3.1.2.1 Hidrotalcitas Mg/Al = 3.0 y 5.0 soportadas en arcilla y modificadas con CeO₂ y V₂O₅.

Una vez descritos los materiales base usados en la preparación de los aditivos, se empleará la información generada para el mejor entendimiento del sistema en estudio, los aditivos reductores de SO_x. Estos materiales contienen hidrotalcita de relación molar Mg/Al = 3.0 (serie 1) y 5.0 (serie 2) soportados en arcilla con contenidos que van de 0-100% en peso de hidrotalcita y modificados con 10% en peso de CeO₂ y 3% en peso de V₂O₅, como se resume en la tabla 2.1 del capítulo de desarrollo experimental.

3.1.2.1.1 Difracción de Rayos X

Los difractogramas de las muestras preparadas con hidrotalcita relación 3.0 y 5.0, calcinadas a 650 °C, se presentan en las figuras 3.12 y 3.13, respectivamente. Después de la descomposición térmica esta serie de muestras exhiben la fase cristalográfica periclasa (JCPDS No. 4-829) y la intensidad de los picos en $2\theta = 42.9$ y 62.3 (reflexiones basales (200) y (220), respectivamente) se incrementa con la concentración de hidrotalcita en el material. Las muestras preparadas con la relación Mg/Al = 5.0 presentan picos más agudos e intensos indicando que el MgO en estos materiales tiene mayor cristalinidad y una estructura mejor definida; lo anterior debido a que la cantidad de Mg presente en el precursor (HT) es mayor. También aparece en los materiales CeO₂, en fase cristalográfica cerianita (JCPDS No. 34-394; reflexiones basales (111), (220), (311) y (200)) altamente concentrado en la superficie; la intensidad de este compuesto en la serie 1 es similar a diferencia de la serie 2 en la que al incrementarse la concentración de magnesio la intensidad de la cerianita disminuye, no obstante ambas series contienen 10% en peso de CeO₂.

Adicionalmente se aprecia una porción de material amorfo (arcilla), que presenta como impureza la titania, en fase anatasa, con reflexión basal (101) ($2\theta = 25.3$) la cual puede emplearse para identificar la presencia de la arcilla en los

aditivos. La intensidad de esta reflexión se incrementa al disminuir la concentración de hidrotalcita en los materiales.

Con respecto a la presencia de aluminio se presenta el mismo fenómeno que en los compuestos producto de la calcinación de las hidrotalcitas, mismo que se discutió en la sección 3.1.1.1.1.

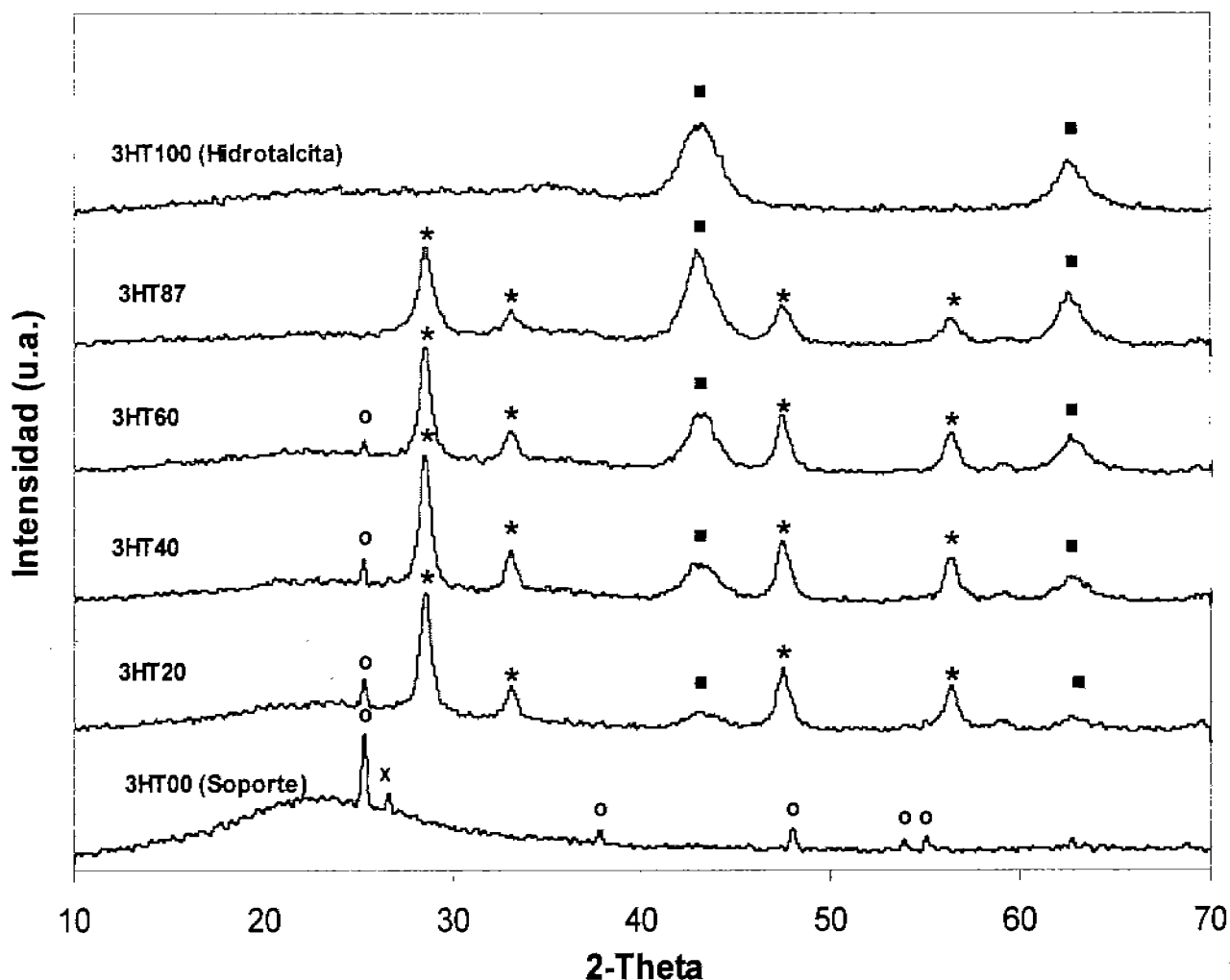


Figura 3.12. Difractogramas de los aditivos preparados con hidrotalcita Mg/Al = 3.0, (0 - 100% HT) soportada en arcilla con 10% de CeO_2 y 3% de V_2O_5 , calcinados a 650 °C. (■) MgO , (o) TiO_2 , (*) CeO_2 y (x) SiO_2 .

Dado que la concentración del vanadio en el aditivo es pequeña y posiblemente esté altamente disperso en el aditivo entonces no se detecta la presencia de éste metal por difracción de rayos X.

Las muestras no exhiben fases cristalógraficas asociadas a la hidrotalcita, confirmando que se tuvo una descomposición completa de los materiales.

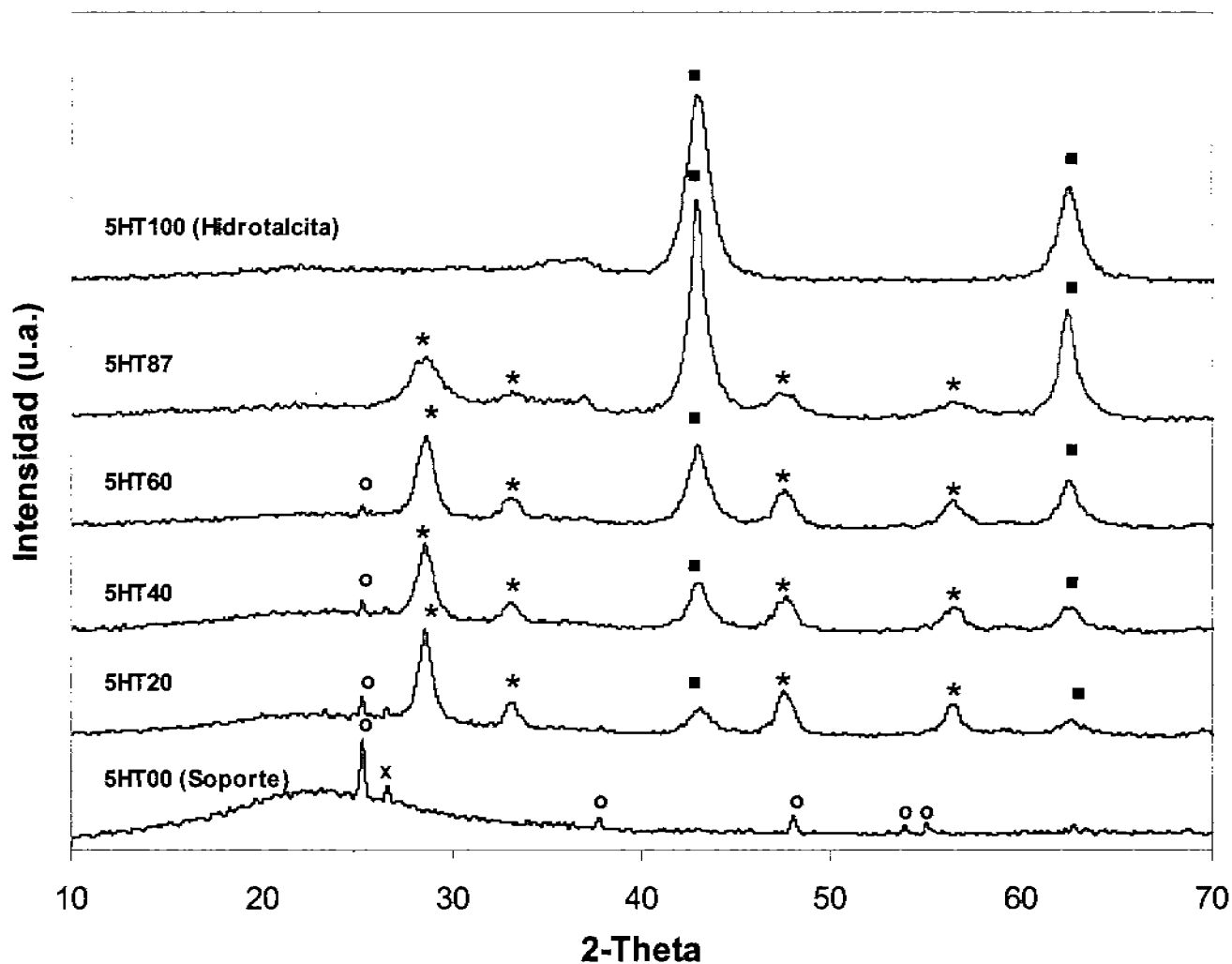


Figura 3.13. Difractogramas de los aditivos preparados con hidrotalcita Mg/Al = 5.0, (0-100% HT) soportada en arcilla con 10% de CeO₂ y 3% de V₂O₅, calcinados a 650 °C. (■) MgO, (○) TiO₂, (*) CeO₂ y (x) SiO₂.

3.1.2.1.2 Propiedades Texturales

Las propiedades texturales de las muestras preparadas con hidrotalcita 3.0 y 5.0, calcinadas a 650°C, se presentan en la tabla 3.5. Como se observa, para ambas series, existe un incremento en el área superficial en función de la cantidad presente de hidrotalcita. Este incremento va desde 22 a 252 m²/g para los materiales preparados con la relación 3.0, y para la relación 5.0 va de 22 a 210 m²/g. El aumento de ésta propiedad es lineal lo cual sugiere que no existe interacción entre el soporte y la fase activa. Adicionalmente se observa que al incrementar el contenido de hidrotalcita también lo hace el volumen de poro; mientras que se observa una relación inversa con el diámetro de poro. Las muestras de la serie 1, presentan mayor área debido a que la cantidad de CO₂ producido durante la etapa de calcinación es más alta. En las figuras 3.14 y 3.15 se muestra de manera gráfica el área superficial y el volumen promedio de poro de las muestras en función del contenido de hidrotalcita en el soporte.

Tabla 3.5. Propiedades texturales de los aditivos preparados con hidrotalcita Mg/Al = 3.0 y 5.0, (0 - 100% HT) soportada en arcilla con 10% de CeO₂ y 3% de V₂O₅, calcinados a 650°C.

Aditivo	Área superficial (m ² / g)	Volumen de Poro (cm ³ / g)	Diámetro de Poro (Å)
3HT00	22	0.14	216
3HT20	56	0.26	137
3HT40	102	0.49	133
3HT60	163	0.67	99
3HT87	246	0.95	100
3HT100	252	1.13	112
5HT00	22	0.14	216
5HT20	56	0.25	127
5HT40	96	0.42	121
5HT60	145	0.64	116
5HT87	210	0.94	110
5HT100	210	0.94	119

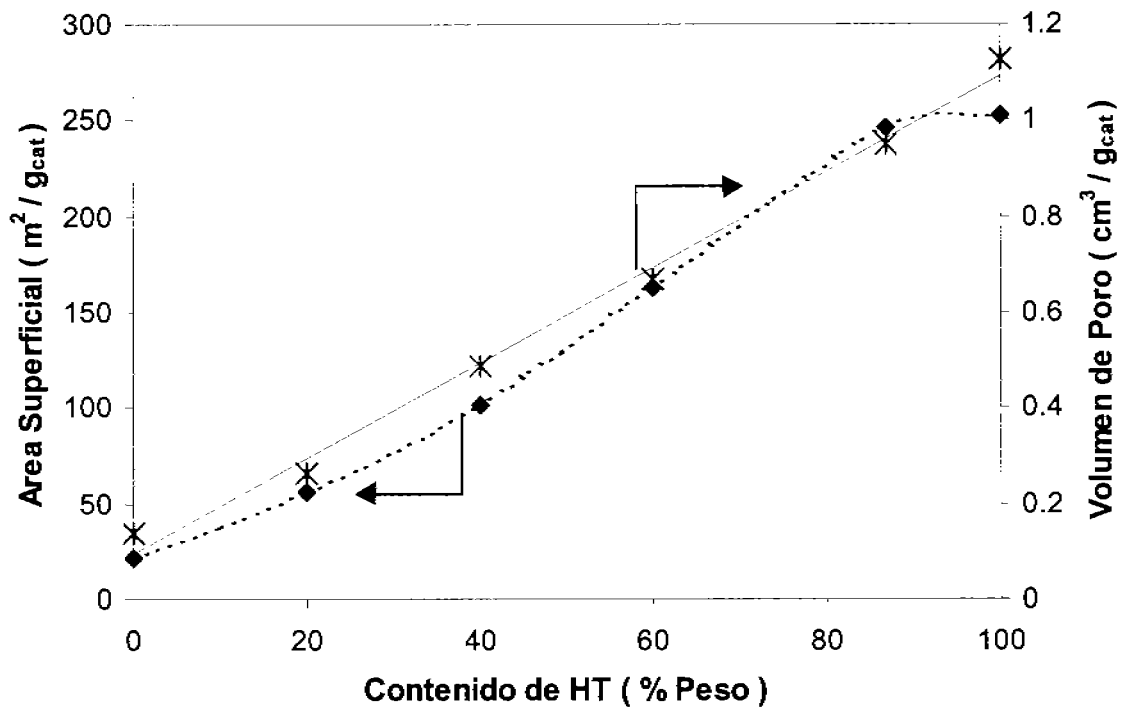


Figura 3.14. Área específica y volumen de poro en función del contenido de HT, para $Mg/Al = 3.0$

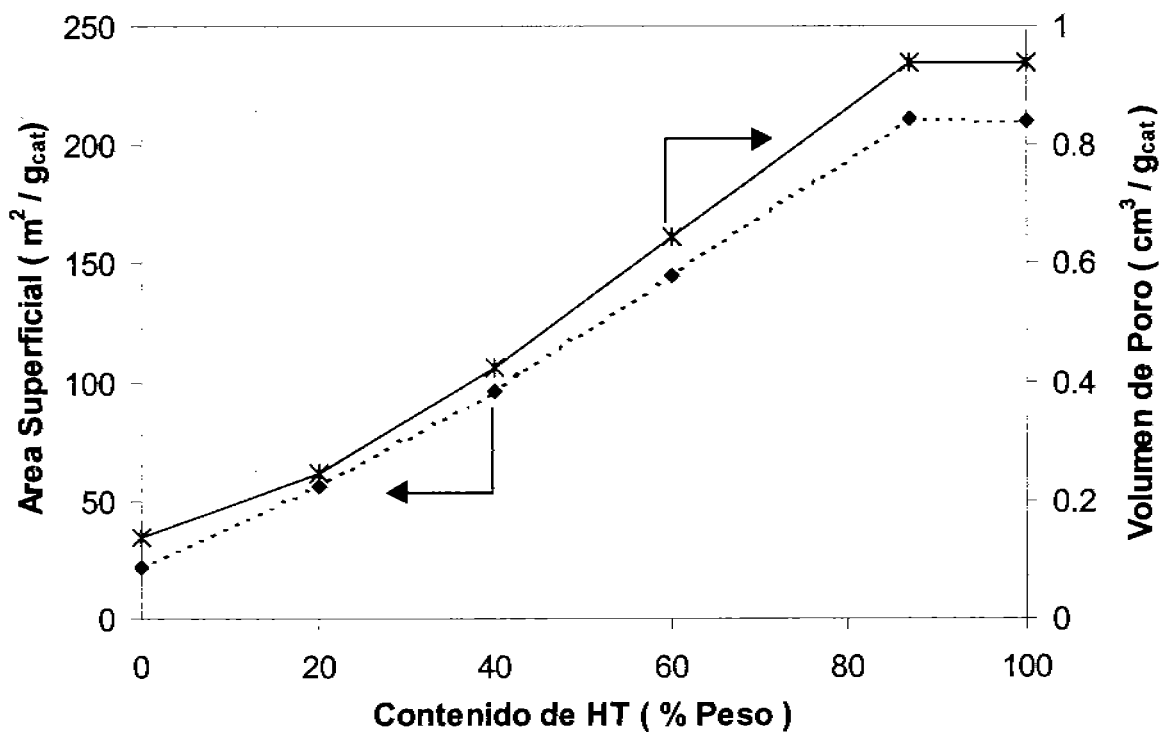


Figura 3.15. Área específica y volumen de poro en función del contenido de HT, para $Mg/Al = 5.0$,

Las isothermas de adsorción-desorción de nitrógeno para las series preparadas con hidrotalcita $Mg/Al = 3.0$ y 5.0 , calcinados a $650^{\circ}C$, se presentan en las figuras 3.16 y 3.17, respectivamente. En éstas se observa que el volumen adsorbido es función del contenido de hidrotalcita en los materiales. Para los aditivos con la relación 3.0 el volumen adsorbido es mayor que para la serie 5.0 , en concordancia con la mayor área de los primeros. El tipo de isoterma que presentan todas las muestras es del tipo IV, asociada a adsorbentes mesoporosos. Con respecto al análisis de las curvas de histéresis se tiene que para ambas series los poros tienen forma de ranuras con paredes paralelas, grupo B.

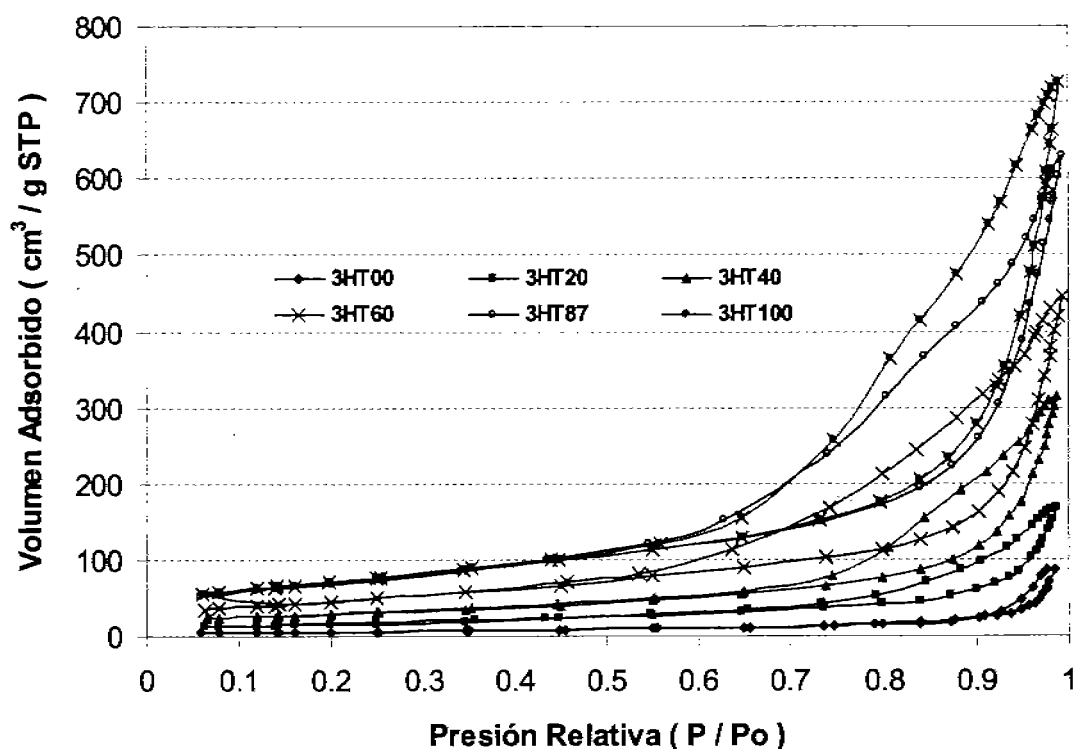


Figura 3.16. Isothermas de adsorción-desorción de los aditivos con hidrotalcita $Mg/Al = 3.0$, calcinados a $650^{\circ}C$

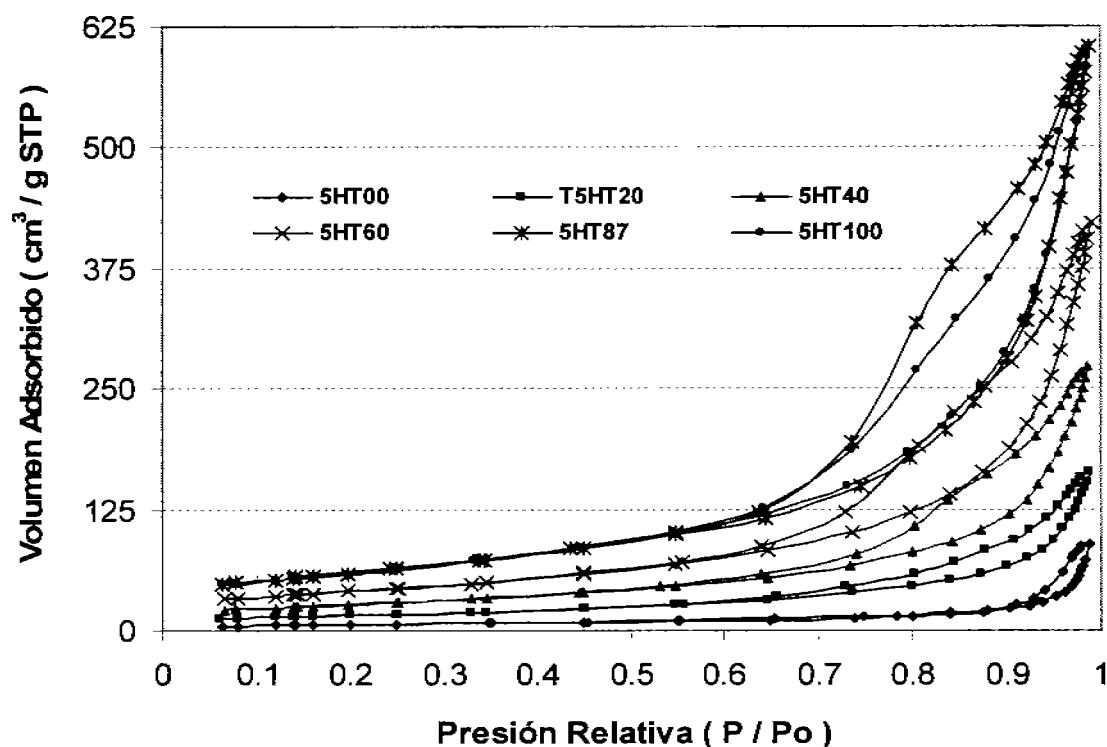


Figura 3.17. Isotermas de adsorción-desorción de los aditivos con hidrotalcita Mg/Al = 5.0, calcinados a 650 °C

La distribución del diámetro de poro de los materiales preparados con hidrotalcita de Mg/Al = 3.0 y 5.0 calcinados a 650°C, se presenta en las figuras 3.18 y 3.19, respectivamente. En ambas figuras se observa que los materiales con contenidos intermedios de hidrotalcita presentan una transición continua, tanto en forma como en el tamaño de poro, con una distribución bimodal, en su mayoría formada por mesoporos en el intervalo de 50 a 200 Å y en menor proporción por poros entre 300 y 600 Å. La transición continua va desde la distribución de la muestra con 0% de hidrotalcita (soporte) hasta la de 100%, lo cual refuerza la idea de no interacción entre el soporte y la fase activa como se mencionó en el punto 3.1.2.1.2.

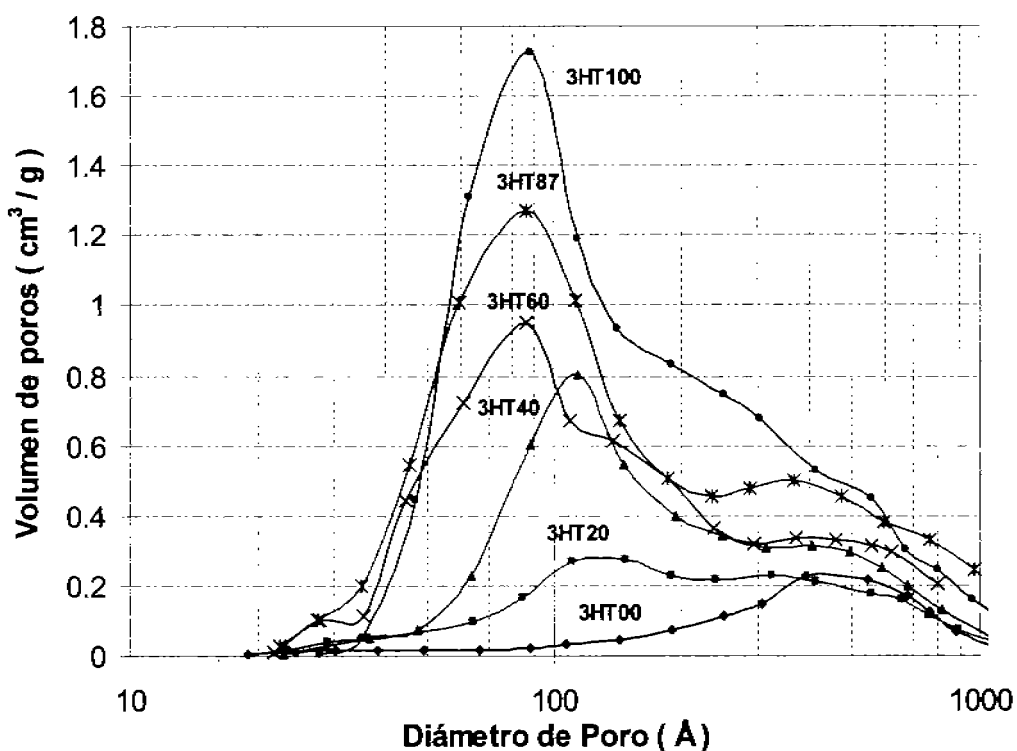


Figura 3.18. Distribución de diámetro de poro de los materiales con hidrotalcita Mg/Al = 3.0, calcinados a 650 °C

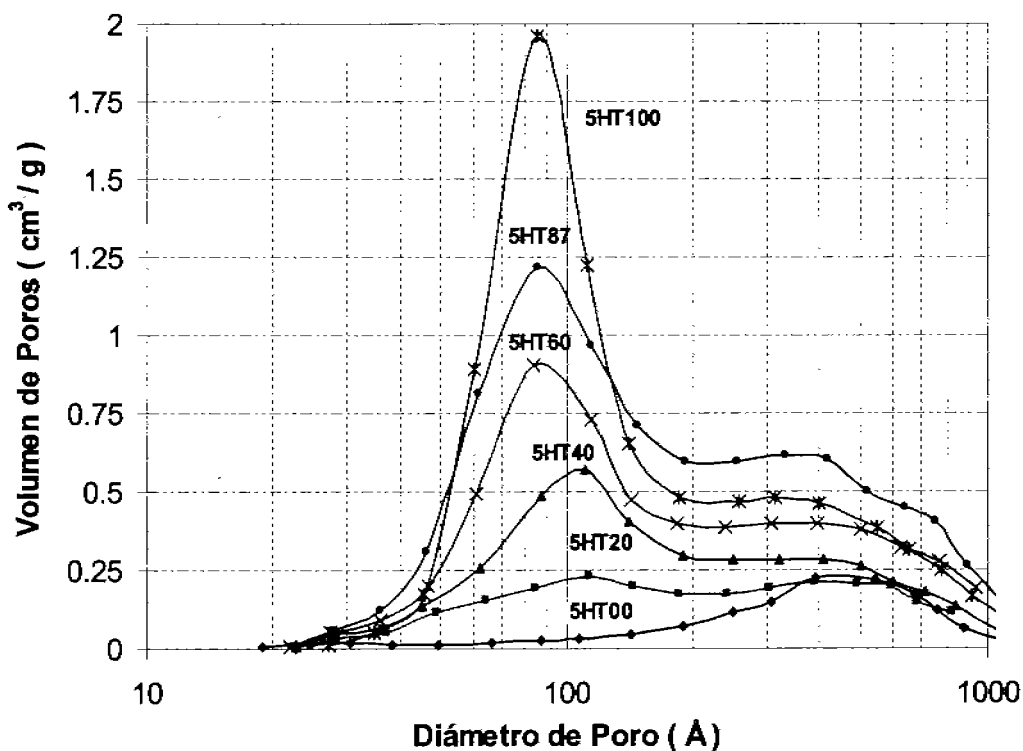


Figura 3.19. Distribución de diámetro de poro de los materiales con hidrotalcita Mg/Al = 5.0, calcinados a 650 °C

3.1.2.1.3 Análisis Térmicos

3.1.2.1.3.a Análisis Térmico Gravimétrico (TGA)

Con el propósito de conocer el comportamiento de los aditivos al soportarlos en arcilla, éstos se sometieron a un análisis térmico gravimétrico y térmico diferencial, obteniendo los siguientes resultados.

Los análisis termogravimétricos de las series preparadas con hidrotalcita Mg/Al = 3.0 (tabla 3.6 y figura 3.20) y 5.0 (tabla 3.7 y figura 3.21) desde temperatura ambiente hasta 1000°C, en atmósfera de aire, muestran un incremento en la pérdida de peso en función del contenido de hidrotalcita.

Las muestras 3HT00 y 5HT00 (soporte - arcilla) y 5HT00 perdieron entre 425 y 625°C aproximadamente un 12 % en peso.

Todas las muestras que contienen hidrotalcita presentaron comportamientos similares, en los que se observan principalmente dos etapas de pérdida de peso. La primera pérdida entre la temperatura ambiente y 200°C, intervalo de temperatura en el cual de acuerdo con lo expuesto en el punto 3.1.1.1.3.a existe una deshidratación de moléculas de agua fisisorbida superficialmente y después agua interlamina débilmente enlazada en las capas tipo brucita sin existir un colapso de la estructura. [7-11]. En el intervalo de 200 a 600°C se dio la segunda pérdida de peso, etapa en la que existe una deshidroxilación de las capas de hidróxidos dobles y la expulsión del anión interlamina el cual se convierte en un compuesto volátil [7-11]. Con respecto a la forma que presentan los termogramas, se observa que ésta depende de la relación molar de la hidrotalcita, teniendo para los materiales preparados con menor concentración de magnesio la etapa de descarboxilación y descomposición del anión interlamina, se da inmediatamente después de la deshidratación; por otra parte la pendiente de la etapa mencionada es mayor en las muestras preparadas con mayor contenido de magnesio.

Tabla 3.6. Análisis térmico gravimétrico de los aditivos con HT Mg/Al = 3.0

Intervalo de Temperatura (°C)	Pérdida de Peso (% Peso)					
	3HT00	3HT20	3HT40	3HT60	3HT87	3HT100
TA - 125	0.7	9.1	7.0	7.2	8.2	7.5
126 - 225	—	1.4	2.9	4.4	6.4	9.8
226 - 425	1.5	12.3	16.8	19.3	21.1	22.7
426 - 625	11.6	9.1	8.5	7.7	7.3	5.4
625 - 1000	0.4	0.4	0.5	0.5	0.4	0.2
TA - 1000	14.2	32.3	35.7	39.1	43.4	45.6

TA = Temperatura Ambiente

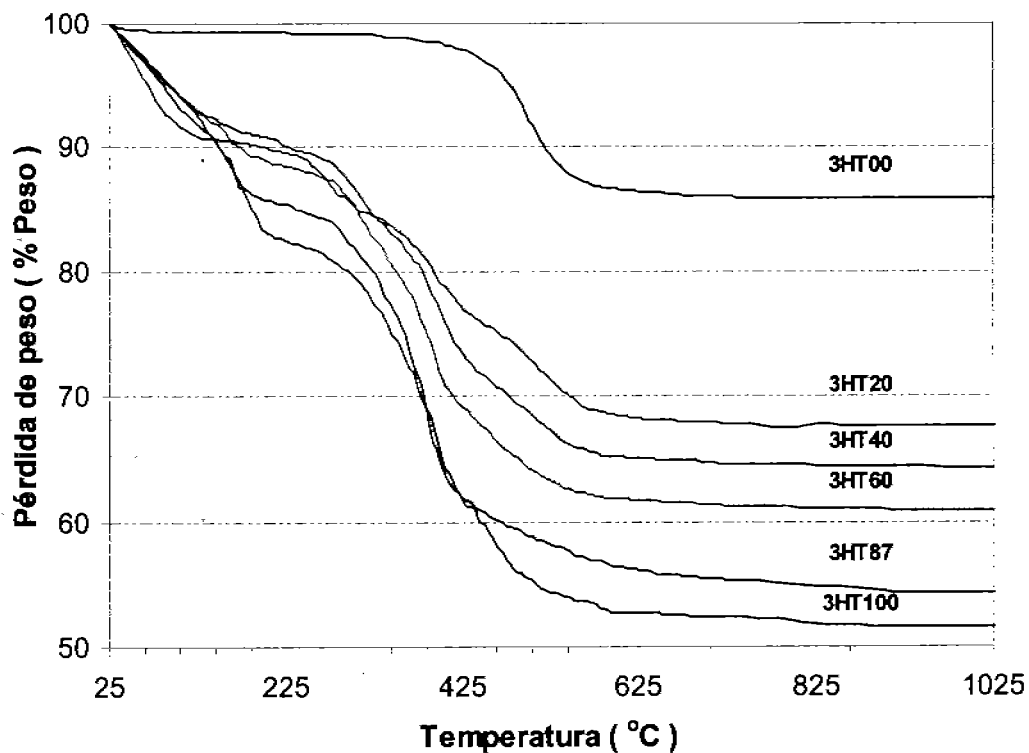


Figura 3.20. Análisis térmico gravimétrico de los aditivos con HT Mg/Al = 3.0.

Después de los 650°C no existe pérdida de peso apreciable en ninguna de las muestras.

Tabla 3.7. Análisis térmico gravimétrico de los aditivos con HT Mg/Al = 5.0.

Intervalo de Temperatura (°C)	Pérdida de Peso (% Peso)					
	5HT00	5HT20	5HT40	5HT60	5HT87	5HT100
TA - 125	0.7	6.3	6.1	10.4	8.2	10.6
126 - 225	---	1.6	1.6	2.4	6.4	2.7
226 - 425	1.5	13.3	17.5	20.2	21.1	23.1
426 - 625	11.6	9.6	10.0	9.9	7.3	10.5
625 - 1000	0.4	0.5	0.9	0.6	0.4	1.4
TA - 1000	14.2	31.3	36.1	43.5	43.4	48.3

TA = Temperatura Ambiente

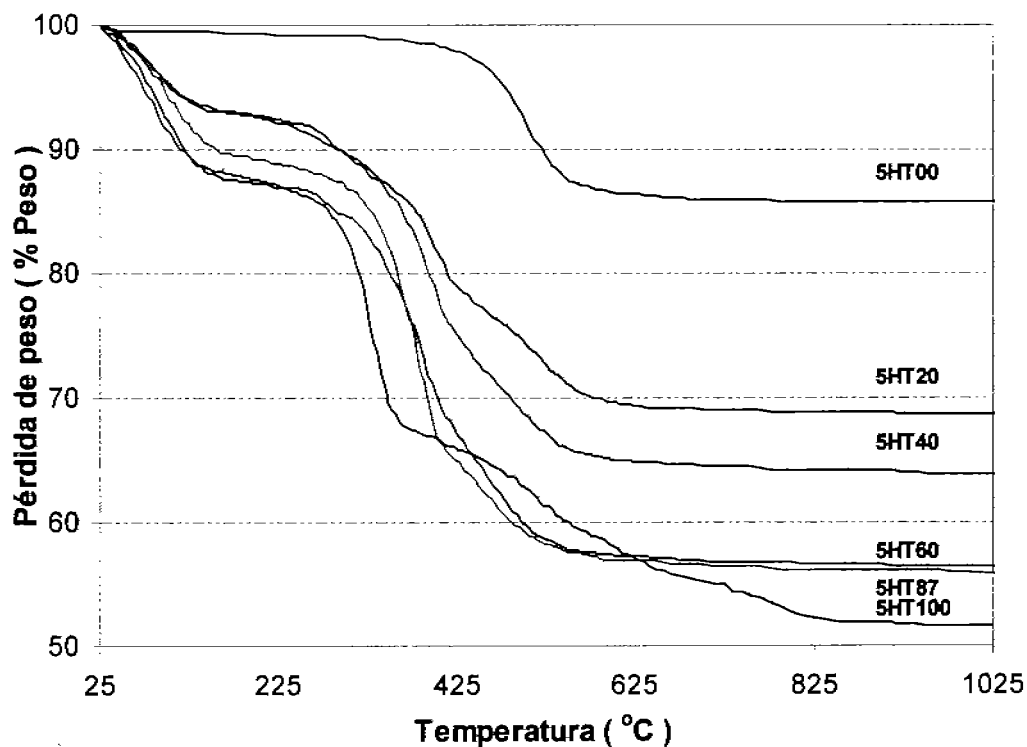


Figura 3.21. Análisis térmico gravimétrico de los aditivos con HT Mg/Al = 5.0.

En la figura 3.22 se presenta de manera gráfica la pérdida de peso total de las muestras en función de la concentración de hidrotalcita en el soporte.

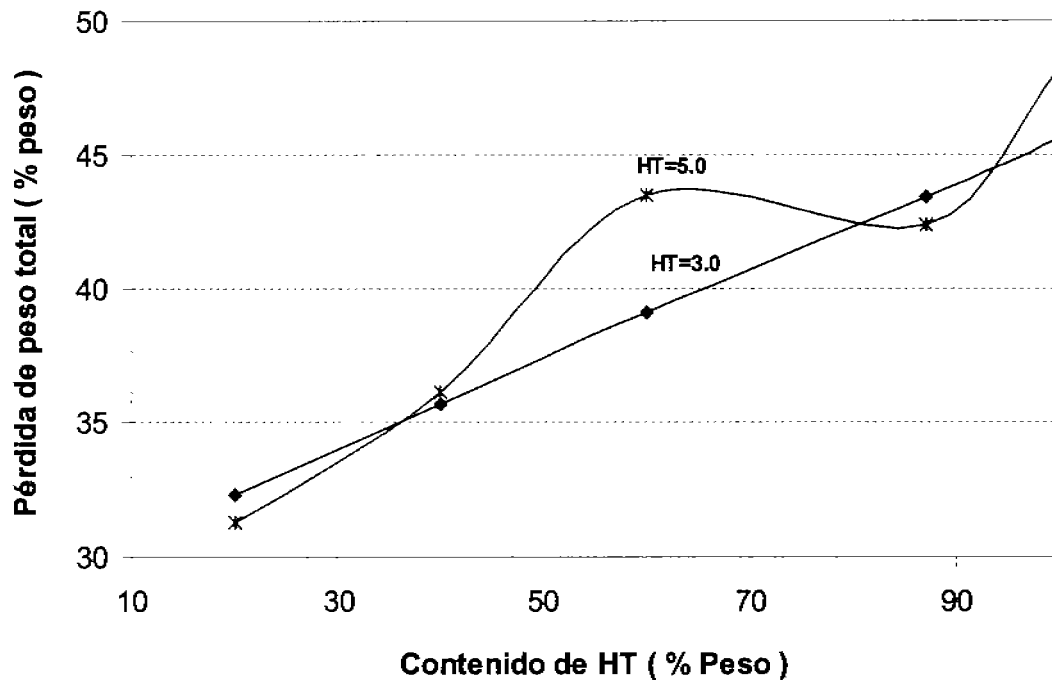


Figura 3.22. Pérdida de peso total en función del contenido de hidrotalcita para ambas series de aditivos.

3.1.2.1.3.b Análisis Térmico Diferencial (DTA)

Los análisis térmico diferenciales (figuras 3.23 y 3.24 y tablas 3.8 y 3.9) correlacionan con los resultados del análisis termogravimétrico de manera similar con los intervalos de temperatura.

Tabla 3.8. Análisis térmico diferencial de los aditivos preparados con hidrotalcita Mg/Al = 3.0 (0-100%), soportados en arcilla con 10% de CeO_2 y 3% de V_2O_5 .

Muestra	Temperatura, °C					
	1er. Pico	Transición	2do. Pico	Transición	3er. Pico	Transición
3HT00	—	—	—	—	538	Endotérmica
3HT20	276	Endotérmica	446	Endotérmica	534	Endotérmica
3HT40	270	Endotérmica	437	Endotérmica	544	Endotérmica
3HT60	267	Endotérmica	427	Endotérmica	553	Endotérmica
3HT87	259	Endotérmica	423	Endotérmica	—	—
3HT100	224	Endotérmica	411	Endotérmica	—	—

Tabla 3.9. Análisis térmico diferencial de los aditivos preparados con hidrotalcita Mg/Al = 5.0 (0-100%), soportados en arcilla con 10% de CeO₂ y 3% de V₂O₅.

Muestra	Temperatura, °C					
	1er. Pico	Transición	2do. Pico	Transición	3er. Pico	Transición
5HT00	---	---	---	---	538	Endotérmica
5HT20	276	Endotérmica	420	Endotérmica	555	Endotérmica
5HT40	268	Endotérmica	413	Endotérmica	552	Endotérmica
5HT60	257	Endotérmica	409	Endotérmica	547	Endotérmica
5HT87	217	Endotérmica	398	Endotérmica	---	---
5HT100	210	Endotérmica	395	Endotérmica	---	---

Los aditivos que contienen hidrotalcita y están soportados, presentan tres transiciones del tipo endotérmico, a diferencia de los aditivos que no contienen arcilla. En ambos casos, la primer transición es a menos de 300°C, la cual se desplaza a una menor temperatura a medida que la concentración de hidrotalcita en el aditivo se incrementa; ésta transición en forma es más ancha para la serie que contiene hidrotalcita 5.0, lo cual como se mencionó anteriormente es debido a que la distribución de energías de deshidratación no es homogénea (picos anchos), lo cual está de acuerdo a lo reportado en la literatura [2,5,7,8].

Entre 370 y 460°C se tiene otro pico de tipo endotérmico, que es más intenso y estrecho que el primero, de igual manera se desplaza a menores temperaturas en función del contenido de hidrotalcita presente en los materiales, este pico es asociado a la etapa deshidroxilación y eliminación del anión [8,11]. La intensidad del pico está asociado con la energía requerida para romper los enlaces Mg-OH presentes en la muestra. El desplazamiento del pico de descomposición hacia una mayor temperatura es debido a la cantidad de magnesio. Los resultados obtenidos confirman que al disminuir la cantidad de Mg en las muestras se tiene una mayor cantidad de iones carbonato que descomponer por lo que se requiere llevarlo a una mayor temperatura.

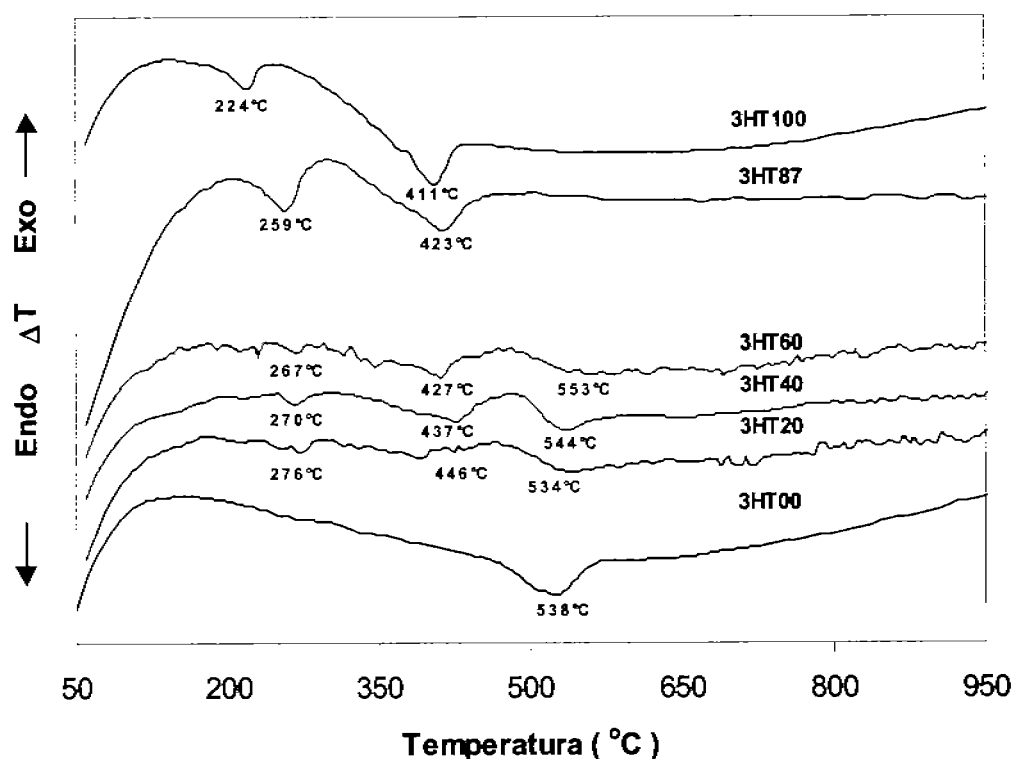


Figura 3.23. Análisis térmico diferencial de los aditivos preparados con HT Mg/Al = 3.0.

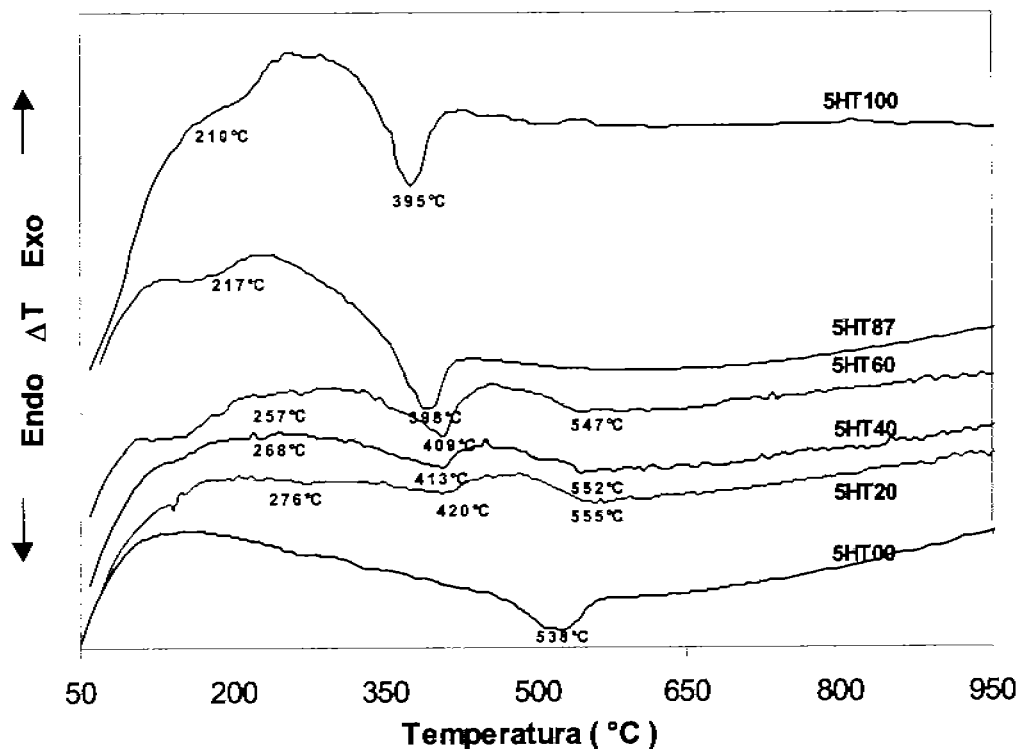


Figura 3.24. Análisis térmico diferencial de las muestras preparadas con HT Mg/Al = 5.0.

A temperaturas mayores de 500°C los materiales con contenidos bajos de HT presentan otra transición ancha de tipo endotérmica, la cual se recorre a una mayor temperatura a medida que se aumenta la concentración de hidrotalcita en los materiales. Como puede observarse en las muestras 3HT00 y 5HT00 ésta transición endotérmica está asociada al soporte (arcilla), el pico corresponde de acuerdo con el punto 3.1.2.1.3.b a un cambio en la estructura cristalina de la arcilla debida a la pérdida de grupos OH⁻.

3.1.2.1.4 Termodesorción Programada de CO₂ (TPD)

Las propiedades básicas de los materiales calcinados a 650°C se estudiaron por termodesorción programada de CO₂ desde 30 hasta 700°C, con una velocidad de calentamiento de 10°C/min. Los termogramas de desorción de CO₂ se presentan en las figuras 3.25 y 3.26. En éstos se exhibe una curva de desorción ancha, la cual es característica de materiales con superficie heterogénea, es decir, presentan basicidad de distinta fuerza. Las señales de desorción corresponden a dióxido de carbono quimisorbido sobre sitios básicos de la superficie, con múltiples señales entre 30 y 700°C. En todos los casos la temperatura de desorción de la molécula de CO₂ puede relacionarse con la fuerza básica de los sitios. De acuerdo a la temperatura las muestras presentan 3 niveles de basicidad: débil (75 – 115°C), media (125 – 420°C) y fuerte (450 – 650), la suma de los tres niveles representa la basicidad total.

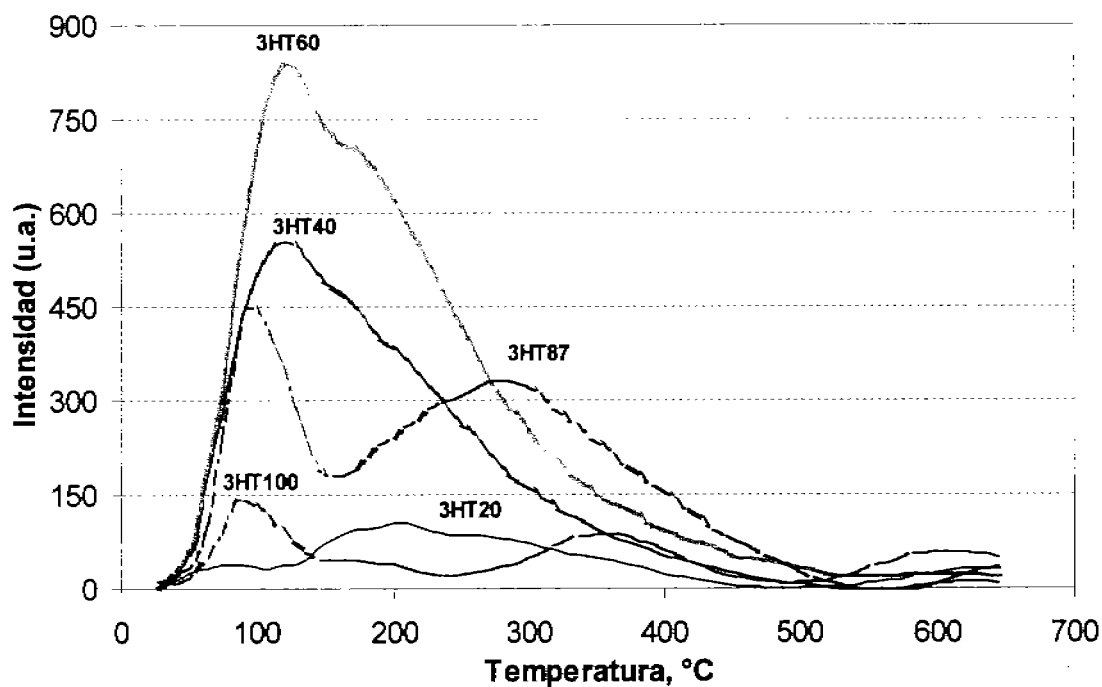


Figura 3.25. Termogramas de desorción de CO_2 quimisorbido en las muestras de $\text{Mg}/\text{Al} = 3.0$.

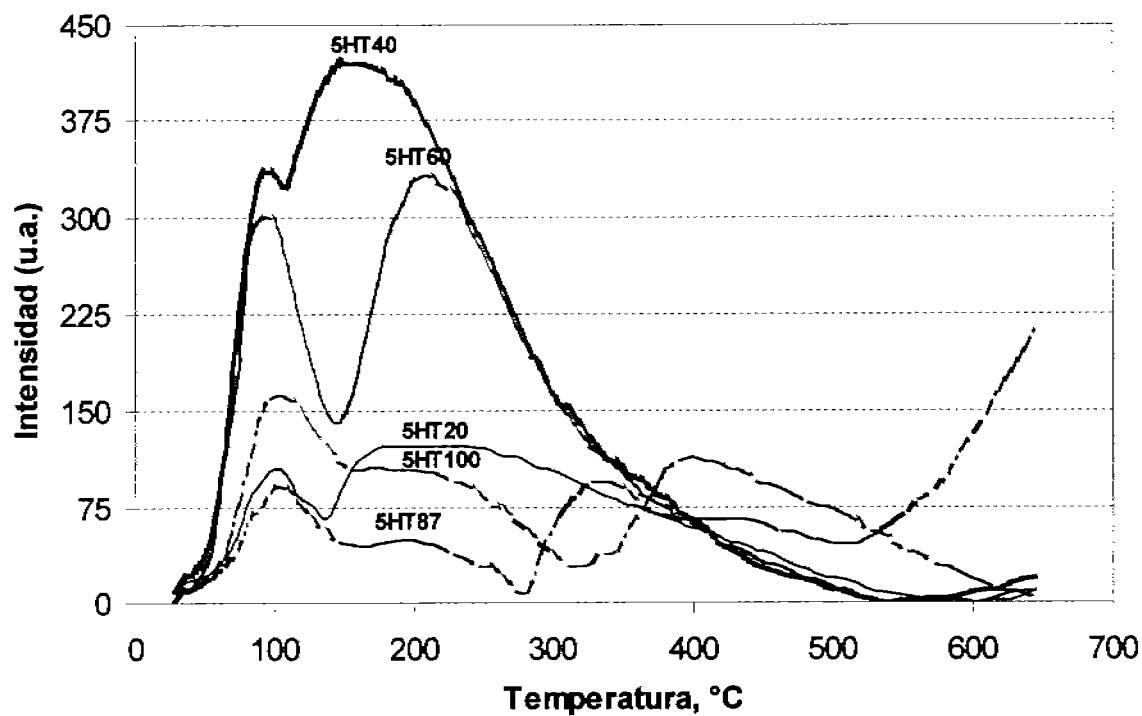


Figura 3.26. Termogramas de desorción de CO_2 quimisorbido en las muestras de $\text{Mg}/\text{Al} = 5.0$.

En los termogramas se aprecian principalmente dos picos que corresponden a la basicidad baja y media de acuerdo con los rangos de temperatura, observándose que el primer pico es más intenso para las muestras preparadas con hidrotalcita 3.0. La basicidad fuerte después de 450°C es muy baja, en realidad su contribución es pequeña. En la tabla 3.10 se muestran las temperaturas de desorción en que se presentan los diferentes niveles de basicidad de los materiales.

Tabla 3.10. Temperaturas de desorción de CO₂ para determinar las basicidades

Muestra	Débil	Media ₁	Media ₂	Media ₃	Fuerte
	T _{MAX1} , °C	T _{MAX2} , °C	T _{MAX2} , °C	T _{MAX2} , °C	T _{MAX3} , °C
3HT20	74	153	193	251	617
3HT40	101	143	203	267	623
3HT60	110	177	267	367	625
3HT87	99	219	289	374	635
3HT100	92	166	242	352	605
5HT20	97	171	234	403	649
5HT40	89	129	188	294	637
5HT60	97	192	231	341	640
5HT87	105	192	331	415	645
5HT100	103	180	259	385	465

Los resultados de basicidad parcial y total de los materiales preparados con hidrotalcita relación Mg/Al = 3.0 y 5.0 se presentan en la tabla 3.11, en ésta se observa que las cantidades de CO₂ que adsorben las muestras preparadas con hidrotalcita Mg/Al de relación molar 5.0 es menor que las de relación 3.0. Fisher et. al. [21] encontraron resultados similares al medir la densidad de sitios básicos por TPD de CO₂ en hidrotalcitas calcinadas de Mg/Al con relación molar 3.0 y 5.0, encontrando que al incrementarse el contenido de aluminio en la hidrotalcita la cantidad de dióxido de carbono quimisorbido también aumentaba, la explicación de estos resultados es basada en el arreglo geométrico y defectos de la estructura de los planos cristalográficos expuestos por el óxido metálico, de acuerdo con el

modelo de Derouane [2]; quien encontró que al calcinar hidrotalcitas de diferente relación molar Mg/Al, la cristalinidad y el tamaño de celda unitario del MgO disminuía con el contenido de aluminio, lo cual se atribuye a que existe la migración de iones aluminio dentro de la estructura del MgO, la presencia del aluminio crea una vacancia electrónica haciendo que la superficie actúe como un hueco y se genere una vacancia electrónica. Entonces cuando el contenido de aluminio se incrementa la capacidad de adsorción de hidrotalcitas calcinadas aumenta, sugiriendo que se forman más defectos sobre la superficie y que se tienen más pares $Mg^{2+} - O^{\ominus}$ expuestos en el plano más estable (100) de la estructura del MgO los cuales son necesarios para la quimisorción de CO_2 .

En las figuras 3.27 y 3.28 se muestran de manera gráfica los resultados de la tabla 3.11, en éstas se observa que la mayor contribución es debida a la basicidad de fuerza media.

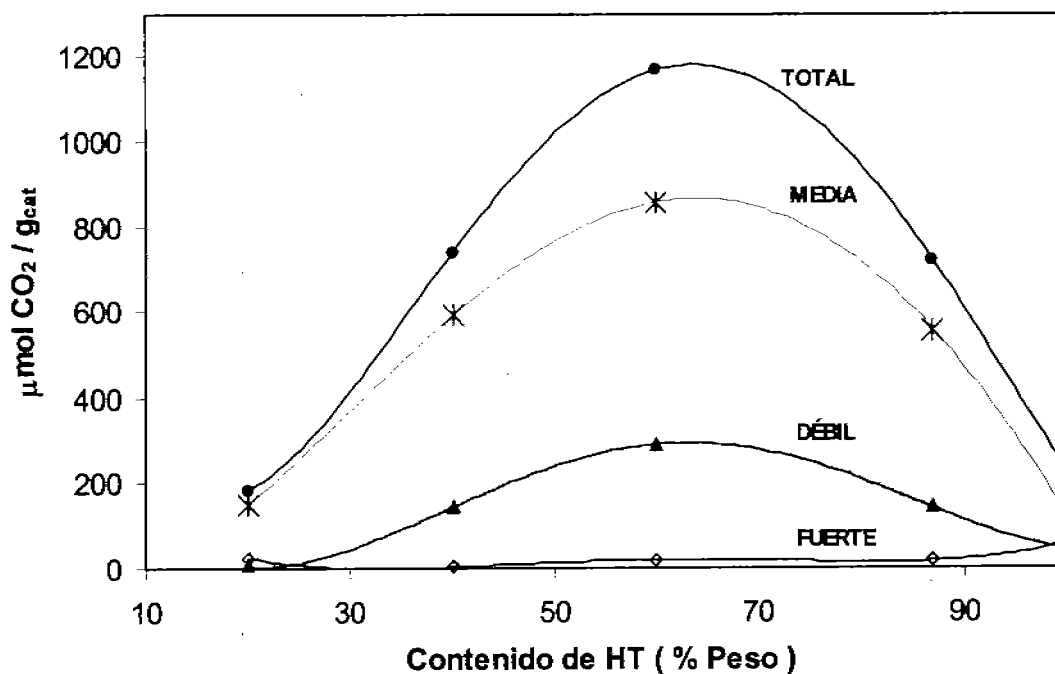


Figura 3.27. Basicidad parcial y total de CO_2 quimisorbido en las muestras con HT Mg/Al = 3.0.

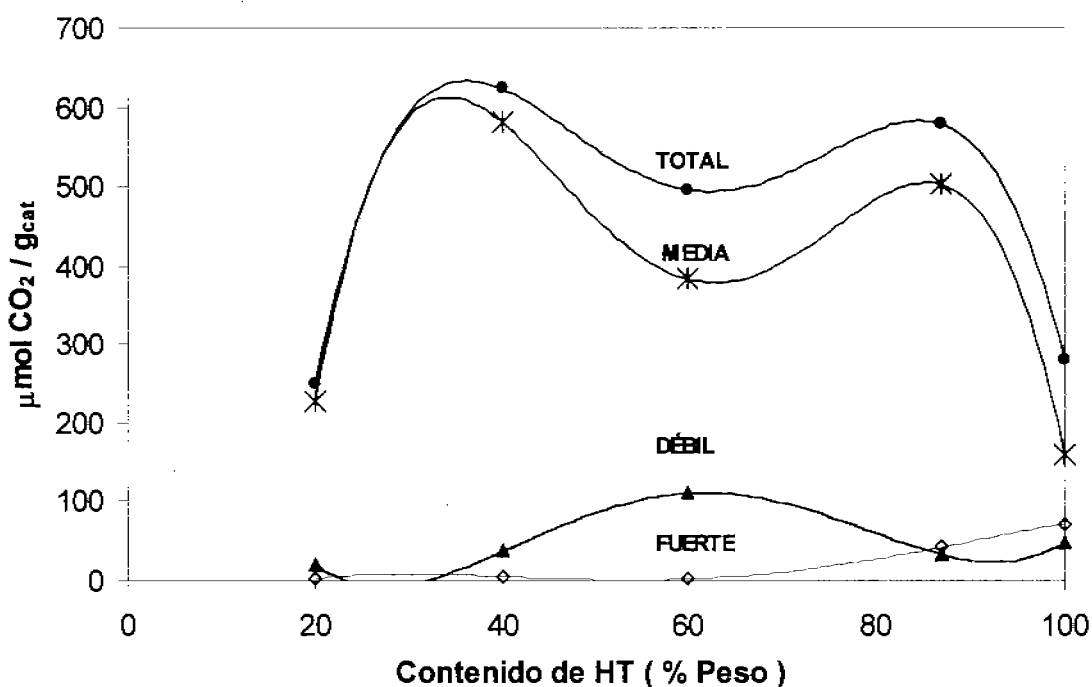


Figura 3.28. Basicidad parcial y total de CO₂ quimisorbido en las muestras con HT Mg/Al = 5.0.

Tabla 3.11. Basicidad parcial y total de las muestras calcinadas a 650°C

Muestra	Basicidades Parciales, μmol CO ₂ / g _{cat}					Basicidad Total
	Débil	Media ₁	Media ₂	Media ₃	Fuerte	
3HT20	8	7	14	131	25	185
3HT40	146	181	214	195	3	739
3HT60	293	526	190	140	20	1169
3HT87	145	308	88	160	17	718
3HT100	47	38	8	79	59	230
5HT20	21	9	176	42	2	250
5HT40	37	95	304	182	5	623
5HT60	111	84	195	103	2	496
5HT87	34	120	188	194	42	578
5HT100	49	99	20	40	72	280

En la figura 3.29 se presenta de manera gráfica la cantidad total de dióxido de carbono quimisorbido en función del contenido de hidrotalcita para ambas series de materiales, en ésta se exhibe que las muestras con contenidos de 20 y 100% de hidrotalcita adsorben cantidades similares de dióxido de carbono. Los materiales que presentan la mayor basicidad total son los que contienen entre 40 y 87%, dentro de éstas últimas las de relación 5.0 son las que quimisorben menor cantidad de CO₂.

Dado que los materiales presentan diferente área, la cantidad de CO₂ quimisorbido se calculó por unidad de área superficial, tabla 3.12. Los resultados muestran que para la serie preparada con HT = 3.0, el aditivo 3HT60 tiene la mayor basicidad total pero la cantidad de CO₂ por metro cuadrado es similar a la muestra 3HT40, lo que sugiere que en ésta última hay mayor densidad de sitios básicos en la superficie después de la calcinación. De manera similar el sólido 5HT40 tiene la mayor cantidad de CO₂ por unidad de área.

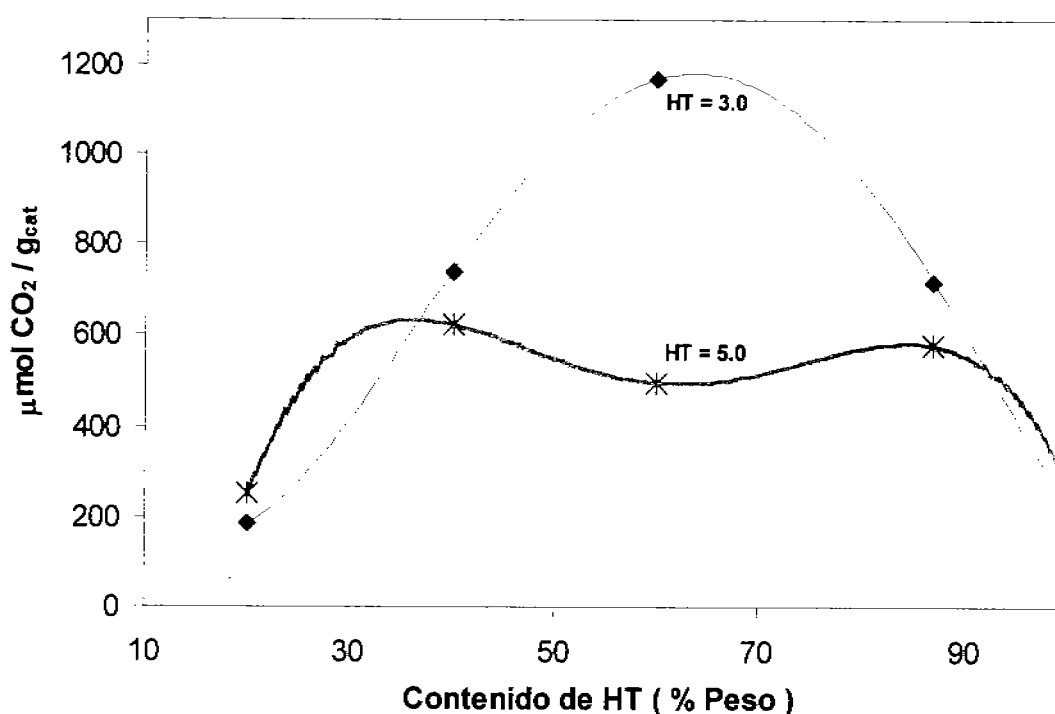


Figura 3.29. Basicidad total de CO₂ quimisorbido en las muestras de Mg/Al 3.0 y 5.0.

Tabla 3.12. Cantidad de CO₂ quimisorbido/m² para los aditivos con hidrotalcita de Mg/Al = 3.0 y 5.0

Muestra	Area superficial m ² / g _{cat}	Basicidad total μmol CO ₂ / g _{cat}	μmol CO ₂ / m ²
3HT20	56	185	3.30
3HT40	102	739	7.25
3HT60	163	1169	7.17
3HT87	246	718	2.91
3HT100	252	230	0.91
5HT20	56	250	4.46
5HT40	96	623	6.49
5HT60	145	496	3.42
5HT87	210	578	2.75
5HT100	210	280	1.33

En ambas series se observa que los aditivos soportados entre 40 y 60% de HT tienen una mayor basicidad total y también una mayor densidad de sitios por unidad de área que puede explicarse con la hipótesis de que la arcilla ayuda a dispersar la fase activa presentando, entonces, una mayor cantidad de sitios básicos expuestos en la superficie de las muestras. De acuerdo con estos resultados se sugiere emplear entre 40 y 60% de HT en los aditivos teniendo así, mayor cantidad de sitios básicos para atrapar moléculas ácidas.

La relación de los μmoles de CO₂ /m² en función del contenido de hidrotalcita soportada se presenta en figura 3.30.

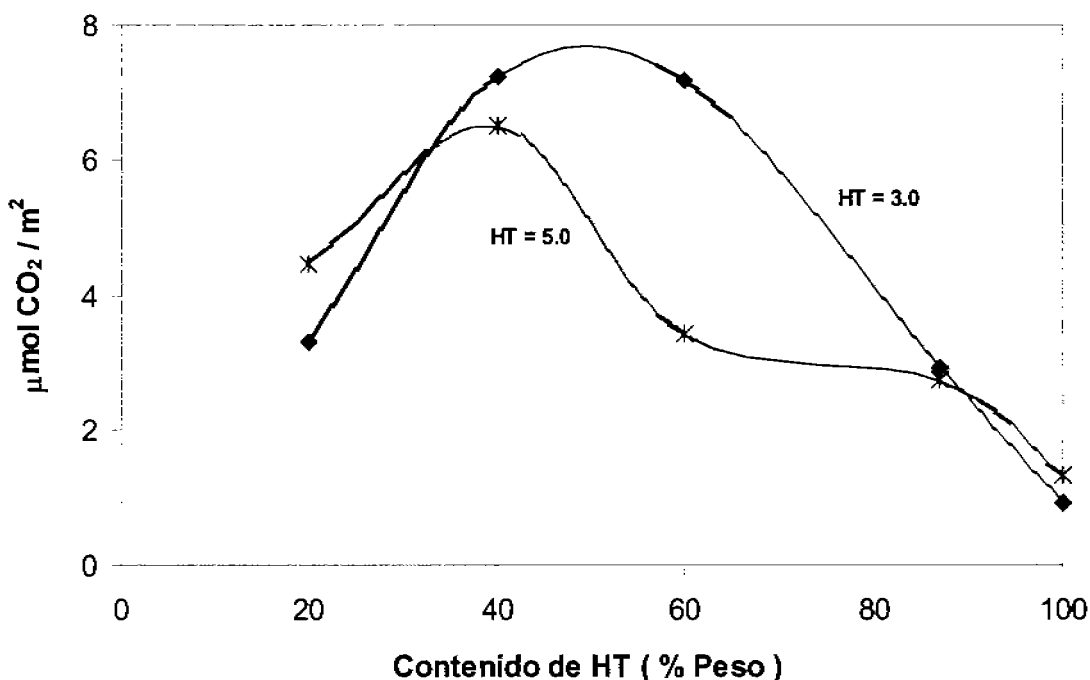


Figura 3.30. CO₂ quimisorbido por m² en función del contenido de hidrotalcita.

3.1.2.2 Hidrotalcitas Mg/Al = 3.0 y 5.0 soportadas en arcilla y modificadas con CeO₂.

En esta sección se presentan los resultados de caracterización de los materiales que contienen 40 % de hidrotalcita de relación molar Mg/Al = 3.0 y 5.0, series 3 y 4) soportados en arcilla y modificados con diferentes contenidos de CeO₂ (0 - 14% en peso) de acuerdo como se resume en la tabla 2.2.

3.1.2.2.1 Difracción de Rayos X

Los análisis de difracción de rayos X de los materiales preparados con hidrotalcita Mg/Al = 3.0 y 5.0 (calcinados a 650°C) se presentan en las figuras 3.31 y 3.32, respectivamente; en estas figuras se observa que todos los aditivos exhiben la fase cristalográfica del MgO en fase periclusa (JCPDS No. 4-829), CeO₂ en fase cerianita (JCPDS No. 34 – 394) y la arcilla con intensidad en los picos $2\theta = 25.3$ y 26.7 . La intensidad de los picos en $2\theta = 42.9$ y 62.3 , correspondiente al MgO, dicha intensidad es similar en cada serie siendo para los materiales que contiene HT con relación 5.0 más agudos, indicando que el MgO

presenta una mayor cristalinidad y una estructura mejor definida. El CeO_2 cristalino se aprecia en todas las muestras altamente concentrado en la superficie, la altura de los picos en $2\theta = 28.5, 47.5$ y 56.3 (reflexiones basales (111), (220), (311) y (200)) se incrementa en función del contenido de cerianita en el material. Si se comparan los difractogramas de los aditivos con mayor contenido de cerio para ambas relaciones de HT (3Ce14 y 5Ce14) se aprecia que en la muestra 5Ce14 hay una mayor concentración de fase de cerianita, lo cual implicaría una mayor concentración de cerio en la superficie por efecto de una mayor cantidad de Mg; lo cual hace suponer que el cerio estaría emigrando a la superficie del magnesio. La intensidad de las reflexiones asociadas a la arcilla, disminuyen al incrementarse el contenido de CeO_2 . No se observa alguna fase cristalográfica asociada al aluminio [4]

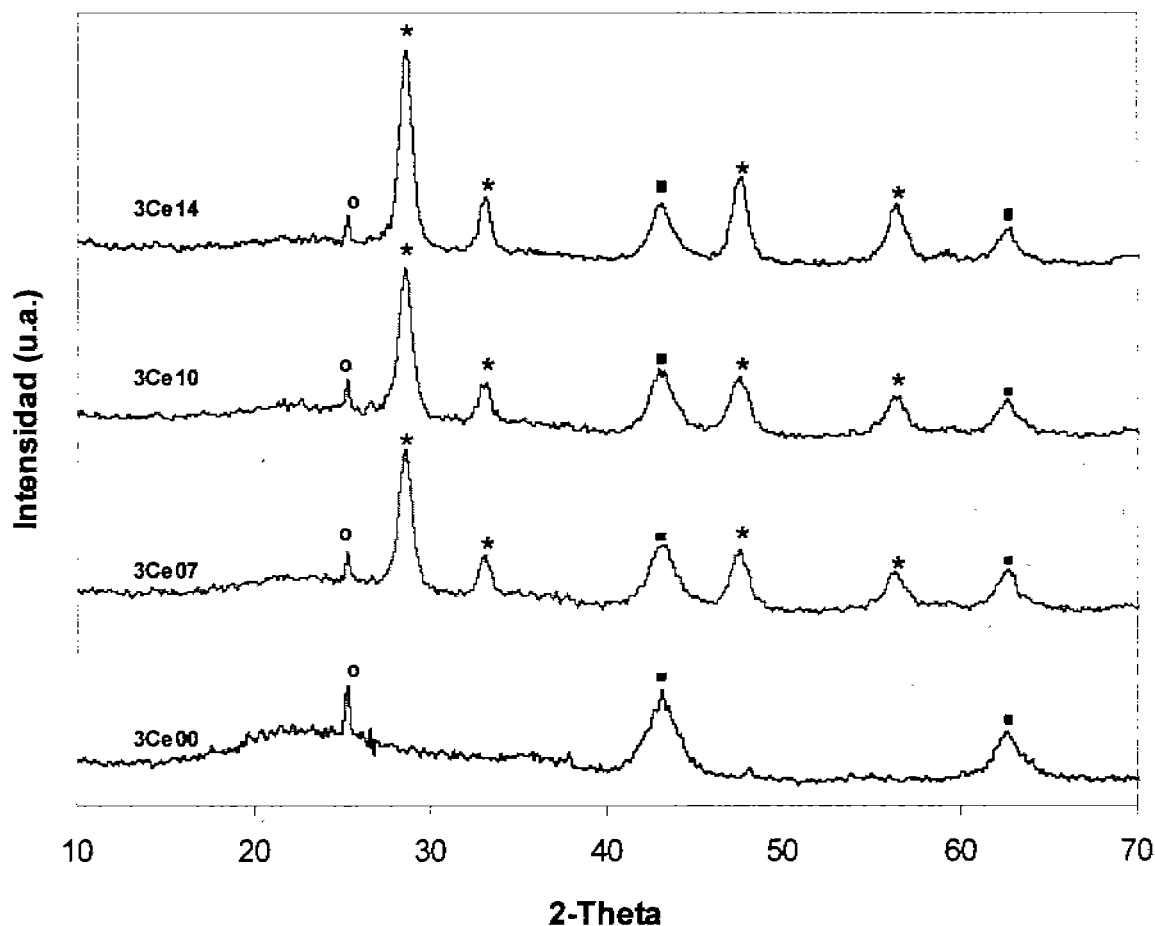


Figura 3.31. Patrones de Difracción de los aditivos hidrotalcita Mg/Al = 3.0, soportada en arcilla modificados con CeO_2 (0 - 14%), calcinados a 650°C . (■) MgO, (o) TiO_2 , (*) CeO_2 y (x) SiO_2 .

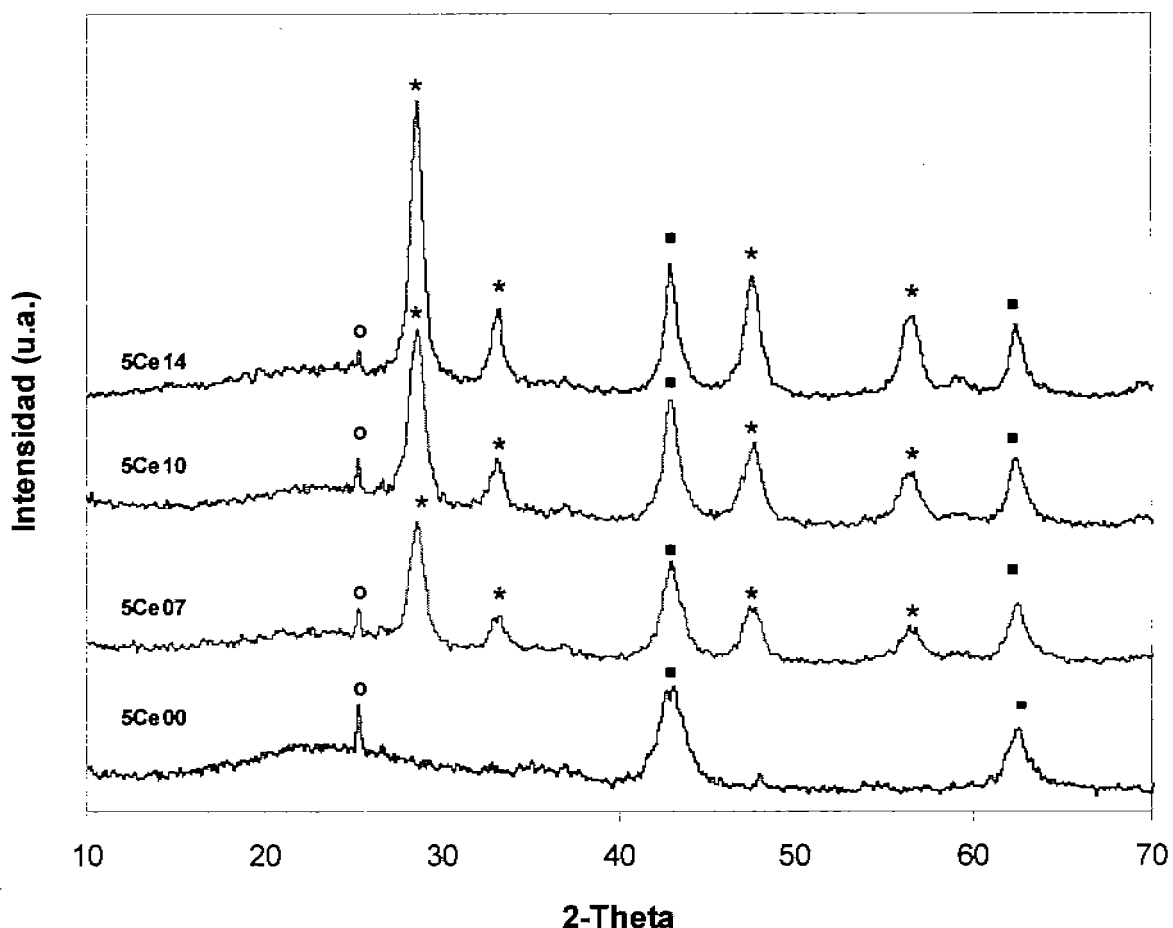


Figura 3.32. Patrones de Difracción de los aditivos hidrotalcita Mg/Al = 5.0, soportada en arcilla modificados con CeO₂ (0 - 14%), calcinados a 650 °C. (■) MgO, (○) TiO₂, (+) CeO₂ y (x) SiO₂.

3.1.2.2.2 Propiedades Texturales

Las propiedades texturales de las series preparadas con hidrotalcita Mg/Al = 3.0 y 5.0 modificadas con CeO₂, calcinadas a 650°C, se muestran en la tabla 3.13.

El área superficial de las muestras se encuentra en el intervalo de 61 a 113 m²/g, siendo las de menor área los materiales preparados con hidrotalcita 5.0, debido a que la hidrotalcita con mayor concentración de Al (relación Mg/Al = 3.0) produce por deshidroxilación de los grupos OH agua al calcinarse y altas cantidades de CO₂ [6,7].

Adicionalmente se observa que entre los aditivos de cada serie, existe un decremento en el área y en el volumen de poro con el incremento de la concentración de CeO_2 , con estos resultados se deduce que el cerio está obstruyendo los poros colocándose preferencialmente en la superficie.

Tabla 3.13 Propiedades texturales de los aditivos preparados con HT Mg/Al = 3.0 y 5.0, soportados en arcilla y modificados con CeO_2 (0 - 14%)

Aditivo	Área superficial (m²/g)	Volumen de Poro (cm³/g)	Diámetro de Poro (Å)
3Ce00	113	0.40	182
3Ce07	108	0.37	181
3Ce10	104	0.33	138
3Ce14	95	0.27	102
5Ce00	108	0.58	161
5Ce07	99	0.46	158
5Ce10	95	0.45	153
5Ce14	61	0.34	117

En las figuras 3.33 y 3.34 se presentan las gráficas del área superficial y el volumen de poro en función del contenido de cerio.

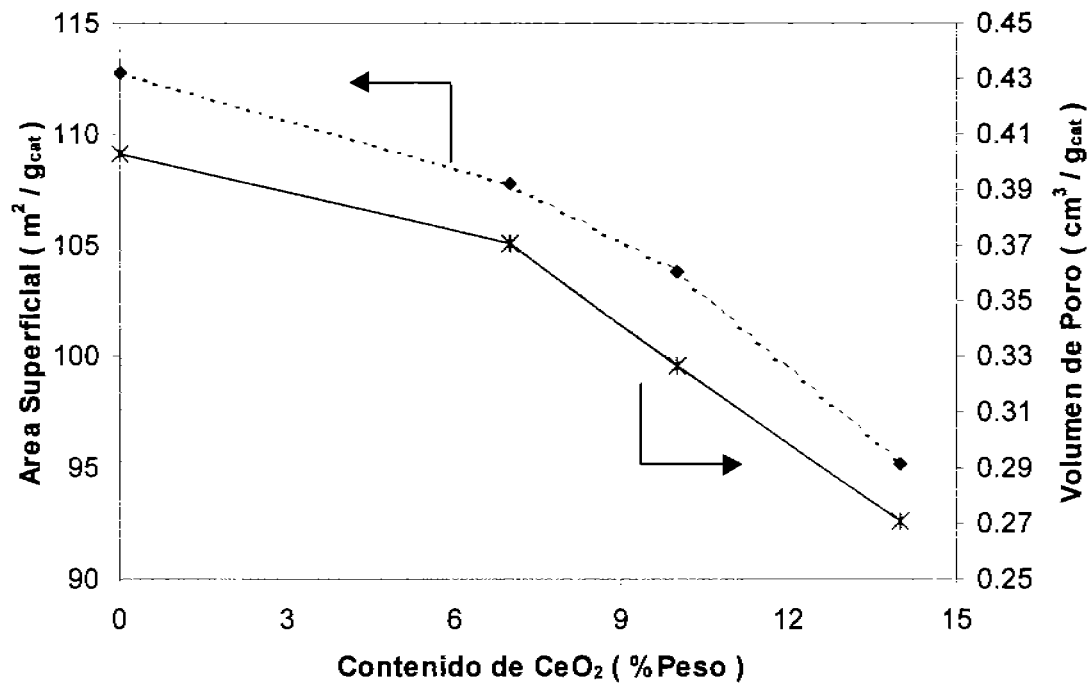


Figura 3.33 Área específica y volumen de poro en función del contenido de CeO_2 para hidrotalcita $\text{Mg}/\text{Al} = 3.0$.

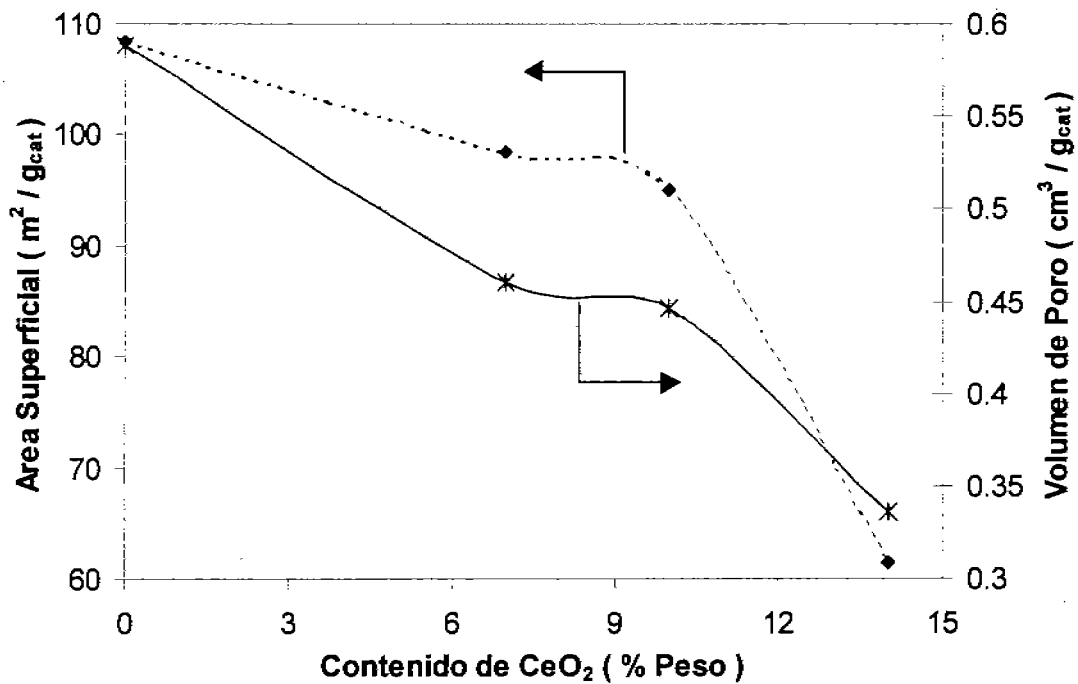


Figura 3.34 Área específica y volumen de poro en función del contenido de CeO_2 para hidrotalcita $\text{Mg}/\text{Al} = 5.0$.

Las isothermas de adsorción-desorción de nitrógeno para las series preparadas con hidrotalcita Mg/Al = 3.0 y 5.0, calcinadas a 650°C, se presentan en las figuras 3.35 y 3.36, respectivamente. En estas se tiene que la cantidad de nitrógeno adsorbido disminuye al incrementarse el contenido de CeO₂ en los materiales. Para la serie preparada con la relación 3.0 la cantidad de nitrógeno adsorbido es menor que para la serie 5.0. El tipo de isoterma que presentan ambas series es del tipo IV. Con respecto al análisis de las curvas de histéresis se tiene que ambas series presentan poros en forma de ranuras con paredes paralelas, grupo B.

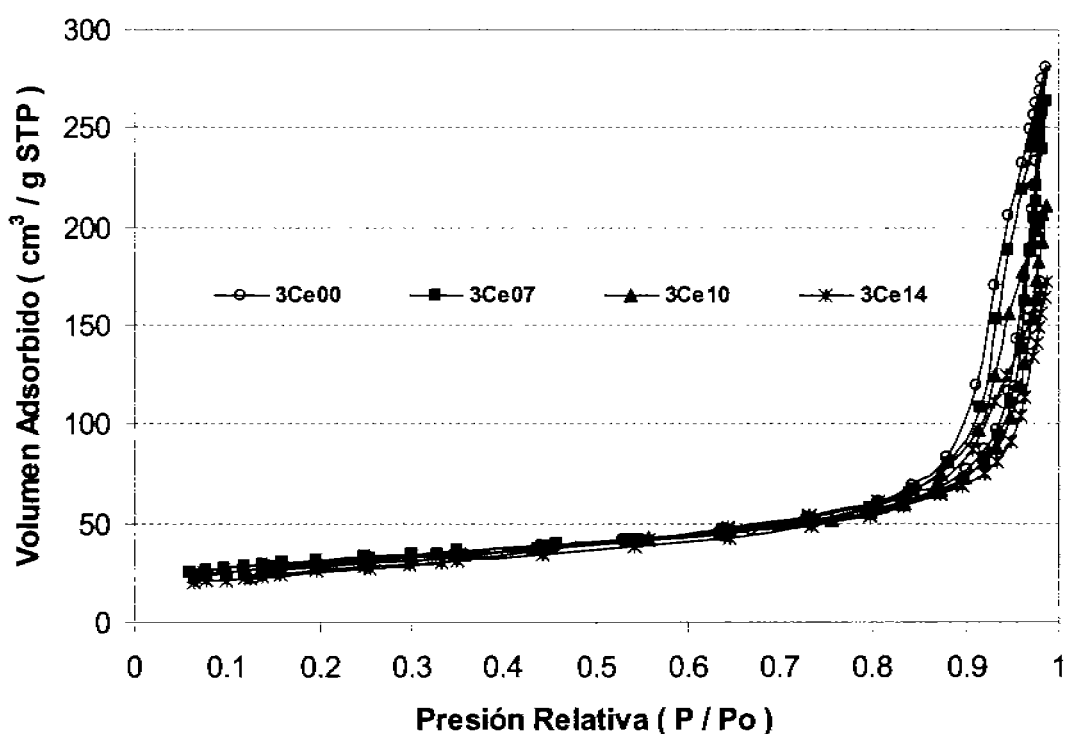


Figura 3.35 Isothermas de adsorción-desorción de los aditivos con hidrotalcita Mg/Al = 3.0, calcinados a 650°C

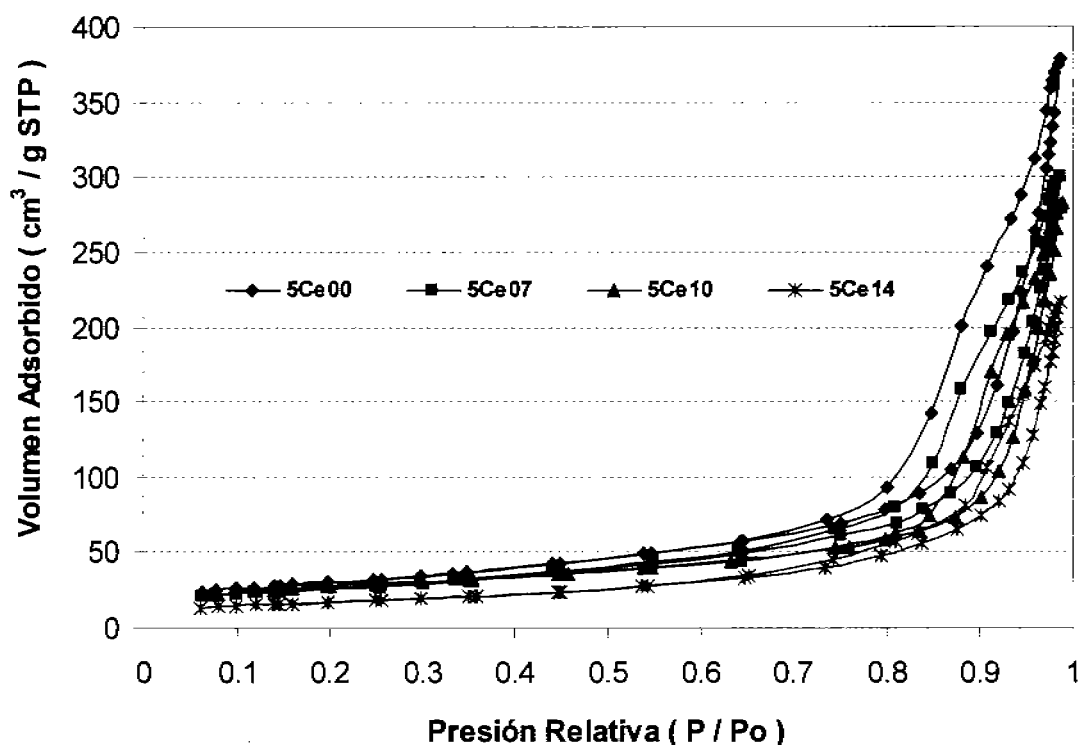


Figura 3.36 Isothermas de adsorción-desorción de los aditivos con hidrotalcita Mg/Al = 5.0, calcinados a 650°C

La distribución del diámetro de poro de las series preparadas con hidrotalcita Mg/Al = 3.0 y 5.0 se presenta en las figuras 3.37 y 3.38, respectivamente.

Los materiales que contienen HT 3.0 muestran una transición continua con volumen de poro entre 0.4 y 1 cm³/g y una distribución con diámetros de poro comprendido en su mayoría por mesoporos en su mayor parte con diámetros entre 100 y 400 Å y en poca proporción poros entre 30 y 40 Å, además de presentar macroporos entre 500 y 900 Å. Las muestras preparadas con hidrotalcita 5.0 están constituidas por una distribución bimodal, en su mayoría formada por mesoporos en el intervalo de 100 a 300 Å y en menor proporción por poros entre 300 y 800 Å, con un volumen de poro entre 0.4 y 1.2 cm³/g. En ambos casos se observa una fuerte disminución del volumen de poro al incrementarse el contenido de cerio.

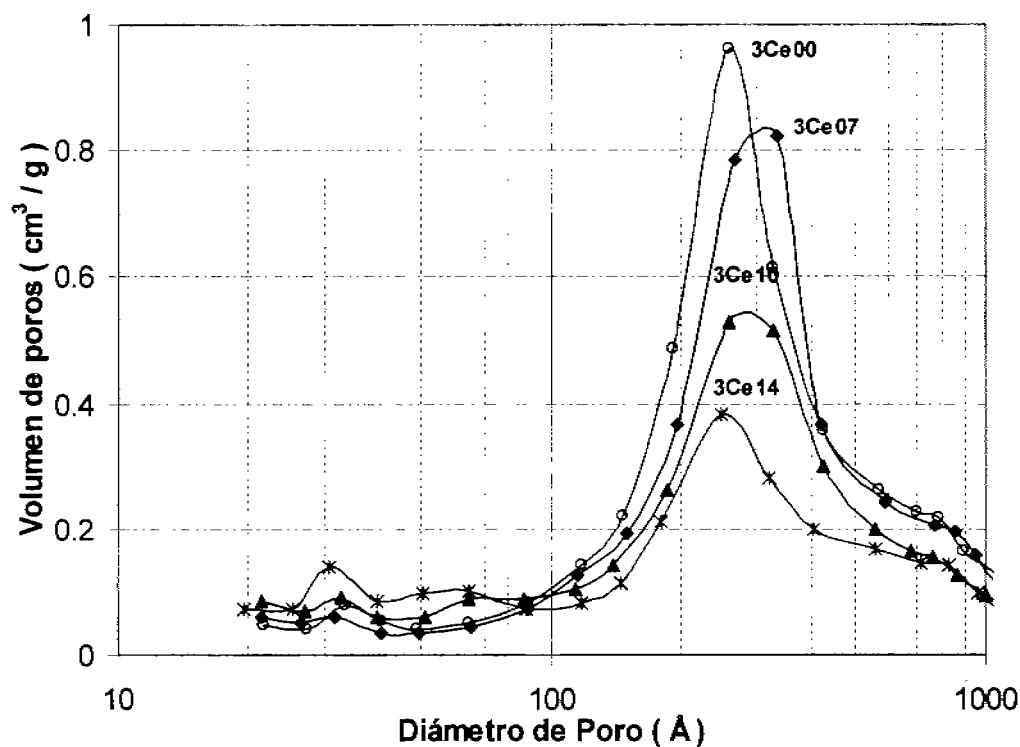


Figura 3.37 Distribución de diámetro de poro de los materiales con hidrotalcita Mg/Al = 3.0, calcinados a 650°C

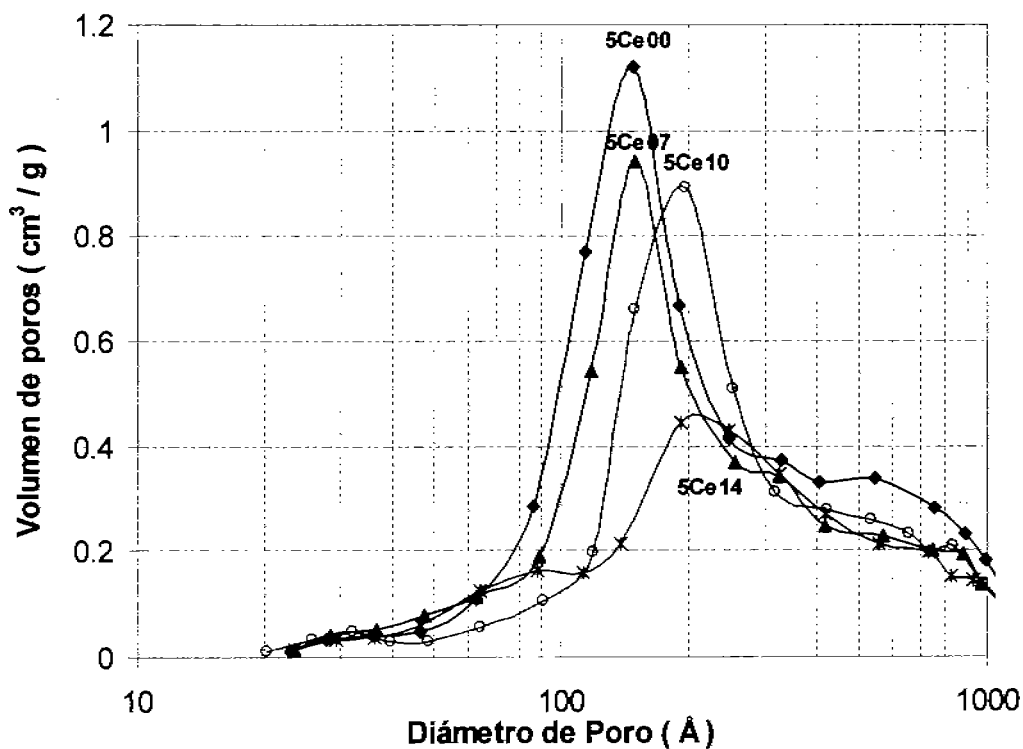


Figura 3.38 Distribución de diámetro de poro de los materiales con hidrotalcita Mg/Al = 5.0, calcinados a 650°C

3.1.2.2.3 Análisis Térmicos

3.1.2.2.3.a Análisis Térmico Gravimétrico (TGA)

Los análisis termogravimétricos de las series preparadas con hidrotalcita Mg/Al = 3.0 (tabla 3.14) y 5.0 (tabla 3.15) muestran que desde temperatura ambiente hasta 1000°C, en atmósfera de aire, un incremento en la pérdida de peso en función del contenido de CeO₂.

Tabla 3.14 Análisis térmico gravimétrico de los aditivos con HT Mg/Al = 3.0.

Intervalo de Temperatura (°C)	Pérdida de Peso (% Peso)			
	3Ce00	3Ce07	3Ce10	3Ce14
TA-125	6.70	6.08	6.68	9.34
126-325	4.95	6.93	3.40	7.31
326-400	7.77	8.21	9.06	10.37
400-550	8.97	8.92	9.65	9.85
550-1000	1.74	1.56	1.48	1.53
TA-1000	30.13	31.70	33.27	38.40

TA = temperatura ambiente

Tabla 3.15 Análisis térmico gravimétrico de los aditivos con HT Mg/Al = 5.0.

Intervalo de Temperatura (°C)	Pérdida de Peso (% Peso)			
	5Ce00	5Ce07	5Ce10	5Ce14
TA-125	8.24	8.55	8.19	11.12
126-325	3.97	6.65	6.10	5.20
326-400	11.00	9.98	11.88	11.84
400-550	7.82	8.96	8.03	10.48
550-1000	1.91	1.33	1.77	1.72
TA-1000	32.94	35.47	35.97	40.36

TA = temperatura ambiente

Todas las muestras presentan comportamientos similares en los que se observan principalmente tres pérdidas de peso. La primera de ellas se da en el intervalo de temperatura ambiente a 125°C, asociada a la deshidratación de moléculas de agua superficial fisisorbida. La segunda entre 125 y 250°C, debido a la eliminación de agua interlamina de tipo zeolítico que se encuentra en las capas tipo brucita sin existir colapso de la estructura [7,11] y a la presencia del Nitrato de Cerio (precursor de CeO₂), que al descomponerse térmicamente entre 100 y 220°C presenta una pérdida de peso significativa, como lo reportan Strydom et. al. [22] y el Seadler Research Laboratories [23].

En el rango de temperatura entre 250 y 600°C (última etapa) existe la mayor pérdida de peso en ambas series, esta pérdida es atribuida a la presencia del soporte, la descomposición de la hidrotalcita (deshidroxilación y descarboxilación) y a la reacción redox que sufre el nitrato de cerio para pasar a CeO₂ [22]. A temperaturas mayores de 600°C no existe pérdida de peso apreciable en las muestras. En las figuras 3.39 y 3.40 se pueden observar las pérdidas de peso en función de la temperatura.

En lo respecta a la forma de los termogramas se observa que la pendiente de la tercer etapa de pérdida de peso es mayor en los materiales que contienen alta concentración de magnesio. Esta forma se asocia principalmente a la descomposición de la hidrotalcita y en particular para las muestras que contienen hidrotalcita 5.0 debido a que la concentración de Mg(OH)₂, es alta y su descomposición es abrupta.

En la figura 3.41, se presenta de manera gráfica la pérdida de peso total de las muestras en función del contenido de óxido de cerio, en ésta se observa que los materiales preparados con hidrotalcita de relación Mg/Al = 5.0 tienen una mayor pérdida de peso en relación con las 3.0.

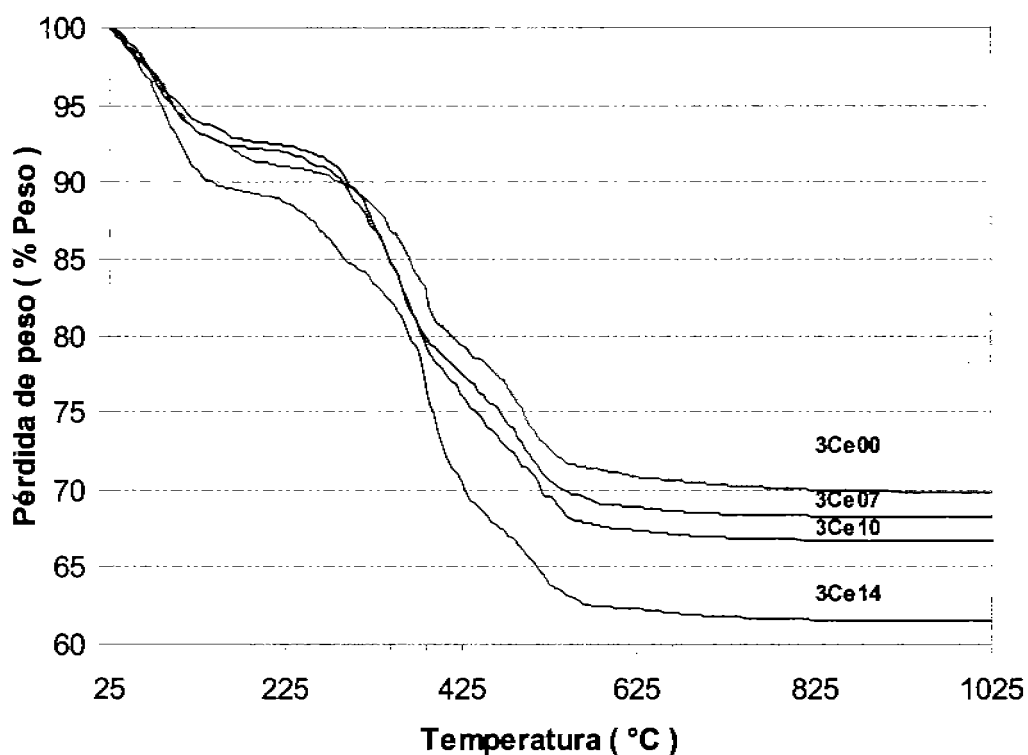


Figura 3.39. Análisis térmico gravimétrico de los aditivos con HT Mg/Al = 3.0 modificados con CeO₂.

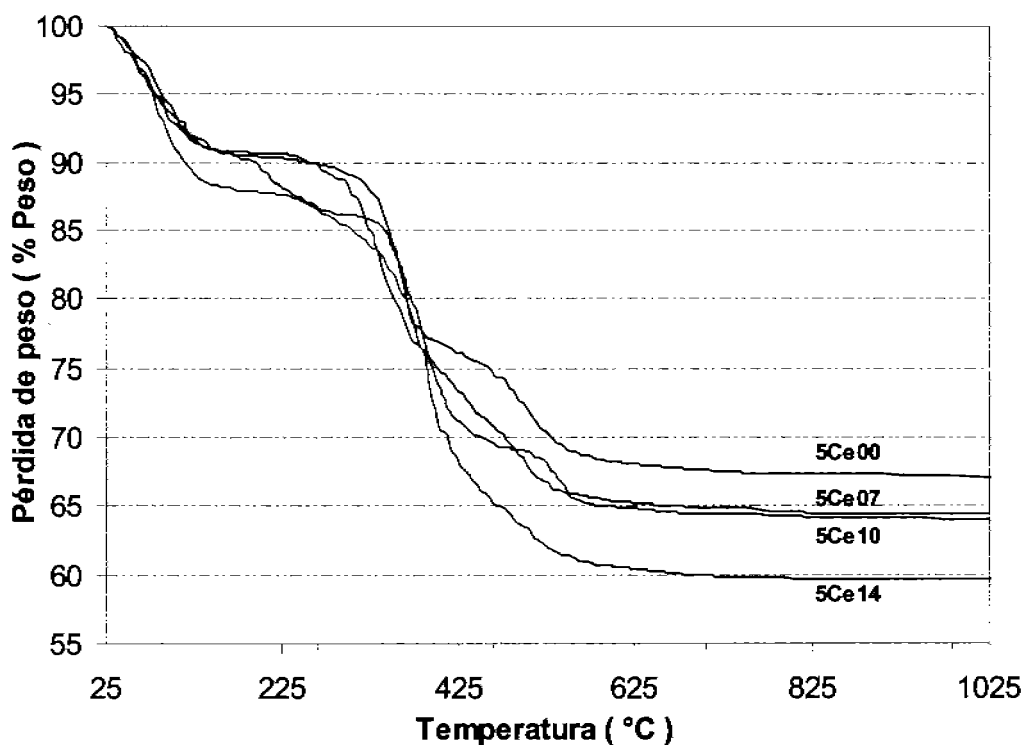


Figura 3.40. Análisis térmico gravimétrico de los aditivos con HT Mg/Al = 5.0 modificados con CeO₂.

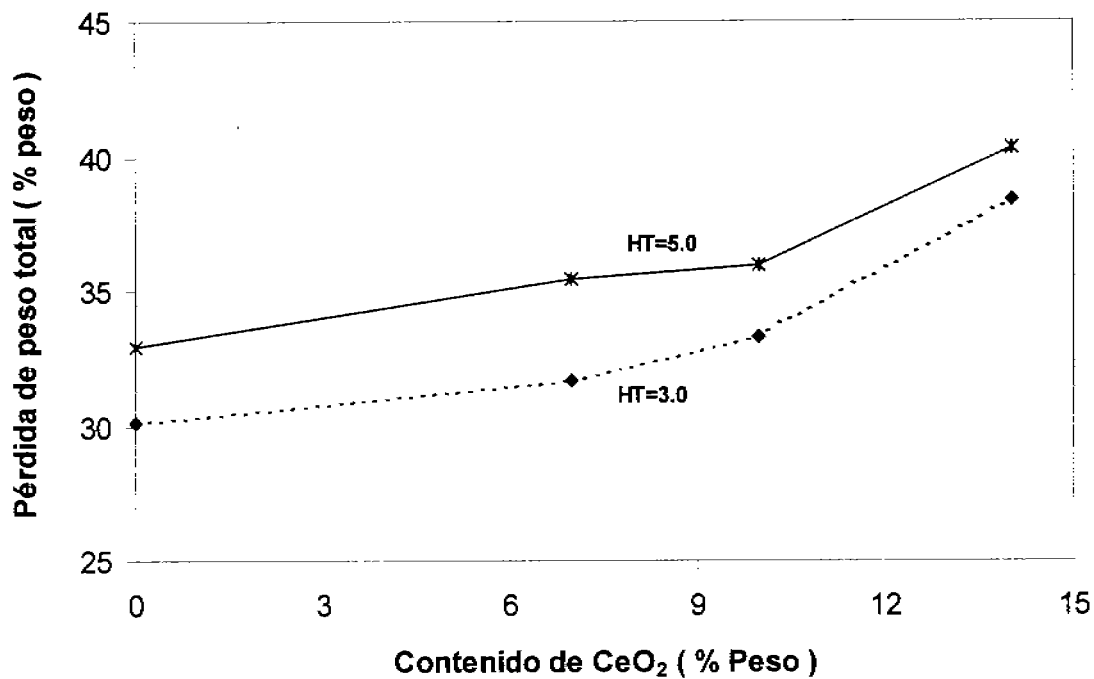


Figura 3.41. Pérdida de peso total en función del contenido de CeO₂

3.1.2.2.3.b Análisis Térmico Diferencial

Los aditivos que contienen hidrotalcita relación molar 3.0 presentan cuatro transiciones de tipo endotérmico a diferencia de la serie preparada con hidrotalcita 5.0 que solo presenta dos de ellas.

La primer transición, en ambas series, ocurre en el rango de 100 a 150°C, éste pico en cada serie se desplaza hacia menores temperaturas al incrementarse la concentración de óxido de cerio en el aditivo. La forma de este pico es diferente entre las dos series, siendo más ancho en los materiales con hidrotalcita 5.0.

En el intervalo de temperatura entre 200 y 250°C únicamente los aditivos que contienen hidrotalcita 3.0 presentan un pico endotérmico, el cual como se mencionó en el punto 3.1.1.1.3.b es asociado al desprendimiento de moléculas de agua de tipo zeolítico [5,8]. Este pico disminuye con la presencia de cerio, que como se indicó anteriormente parece ubicarse en la superficie de los aditivos y de

acuerdo a lo reportado por Strydom et. al. [22] ésta transición es asociada a la primer descomposición del nitrato de cerio.

Posiblemente el desprendimiento de moléculas de agua de tipo zeolítico en las muestras con relación 5.0 no se aprecia en los resultados de análisis térmico diferencial porque como se observa en la figura 3.24, para una concentración con 40% en peso de hidrotalcita es poco perceptible además de que son muy anchos por la distribución de energías de deshidratación no homogénea [8,10,12].

Entre 370 y 420°C se tiene otro pico, el cual va disminuyendo su intensidad y se desplaza a menores temperaturas al incrementarse el contenido de CeO_2 , esta transición está asociada a la etapa de descomposición de la hidrotalcita [8,11] y a la reacción redox que sufre el nitrato de cerio para pasar a CeO_2 [22].

La profundidad de este pico es mayor en la serie con hidrotalcita 5.0, y está asociado con la energía requerida para romper los enlaces Mg-OH presentes en la muestra.

A temperaturas mayores de 500°C los materiales presentan una transición, endotérmica, de forma ancha la cual se recorre a una mayor temperatura a medida que se incrementa la concentración de cerio y disminuye el contenido de arcilla, esta transición se atribuye a la presencia del soporte porque a estas condiciones térmicas se da la pérdida grupos OH^- llevando a un cambio en la estructura cristalina [18].

Los análisis térmico diferenciales (tablas 3.16 y 3.17 y figuras 3.42 y 3.43) se correlacionan con los resultados del análisis termogravimétrico relativo a las pérdidas de peso en los diferentes intervalos de temperatura.

Tabla 3.16 Análisis térmico diferencial de los aditivos con HT Mg/Al =3.0 modificados con CeO₂

Muestra	Temperatura, °C (Transiciones Endotérmicas)			
	1er. Pico	2do. Pico	3er. Pico	4to. Pico
3Ce00	130	224	400	524
3Ce07	110	228	381	526
3Ce10	105	228	386	526
3Ce14	96	228	390	528

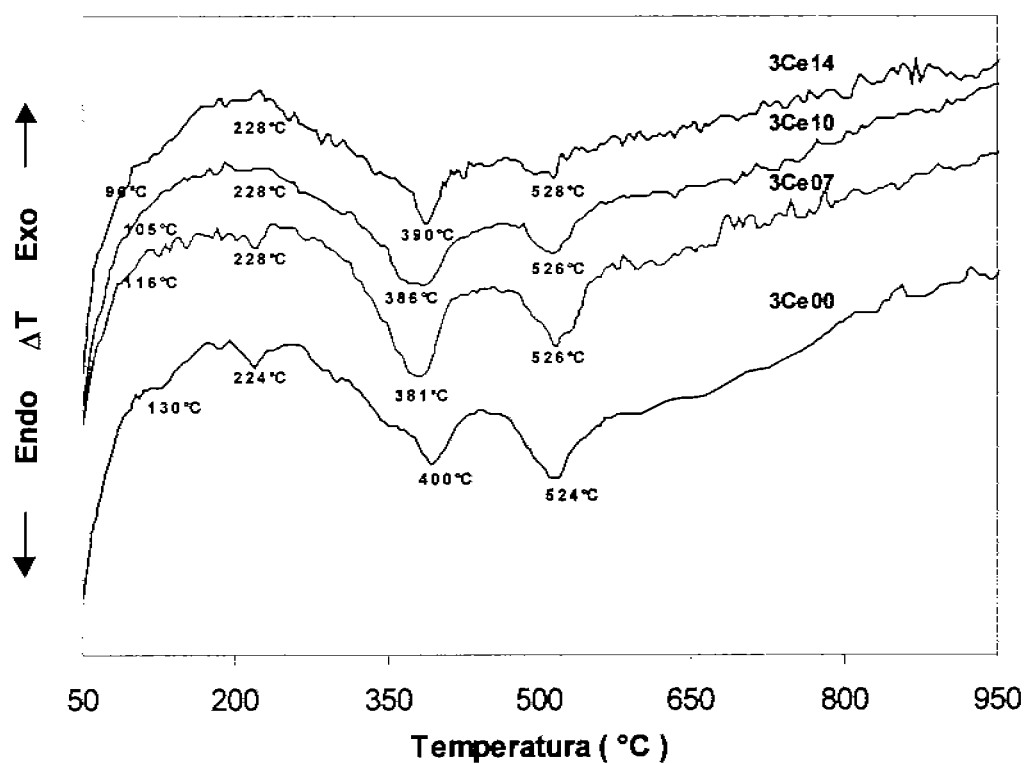


Figura 3.42. Análisis térmico diferencial de las muestras con HT Mg/Al = 3.0 modificadas con CeO₂.

Tabla 3.17 Análisis térmico diferencial de los aditivos con HT Mg/Al =5.0 modificados con CeO₂

Muestra	Temperatura, °C (Transiciones Endotérmicas)			
	1er. Pico	2do. Pico	3er. Pico	4to. Pico
5Ce00	147	—	385	520
5Ce07	143	—	362	525
5Ce10	139	—	370	527
5Ce14	109	—	390	531

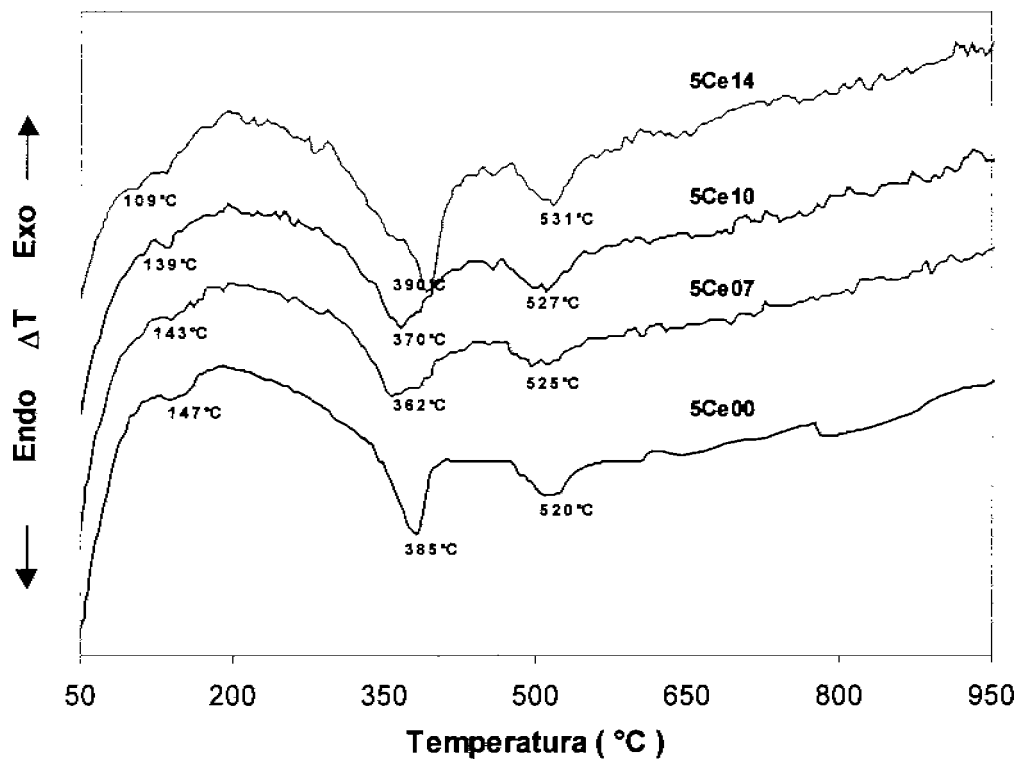


Figura 3.43. Análisis térmico diferencial de las muestras con HT Mg/Al = 5.0 modificados con CeO₂.

3.1.2.3 Hidrotalcitas Mg / Al = 3.0 y 5.0 soportadas en arcilla y modificadas con V₂O₅.

En esta sección se presentan los resultados de caracterización de los materiales que contienen 40 % de hidrotalcita de relación molar Mg/Al = 3.0 y 5.0, (series 5 y 6) soportados en arcilla y modificados con diferentes contenidos de V₂O₅ (0 - 3%) de acuerdo como se resume en la tabla 2.3.

3.1.2.3.1 Difracción de Rayos X

En las figuras 3.44 y 3.45 se presentan los análisis de difracción de rayos X de los materiales preparados con hidrotalcita Mg/Al = 3.0 y 5.0 y modificados con V₂O₅ (calcinados a 650°C), respectivamente. En estos se observa que todos los aditivos presentan la fase cristalográfica del MgO en fase periclasa (JCPDS No. 4-829) y la arcilla con intensidad en los picos $2\theta = 25.3$ y 26.7 . Las intensidades en $2\theta = 42.9$ y 62.3 , correspondientes al óxido de magnesio, son semejantes indicando que la concentración de la fase periclasa es la misma en los materiales. La intensidad de las reflexiones asociadas a la arcilla, disminuyen al incrementarse el contenido de pentóxido de vanadio.

Con respecto al V₂O₅ no se observan reflexiones asociadas a este metal, posiblemente por que la concentración de éste óxido en los materiales es muy pequeña y se encuentre altamente disperso en el aditivo. De igual manera que las series anteriores no se observa alguna fase cristalográfica asociada al aluminio [4].

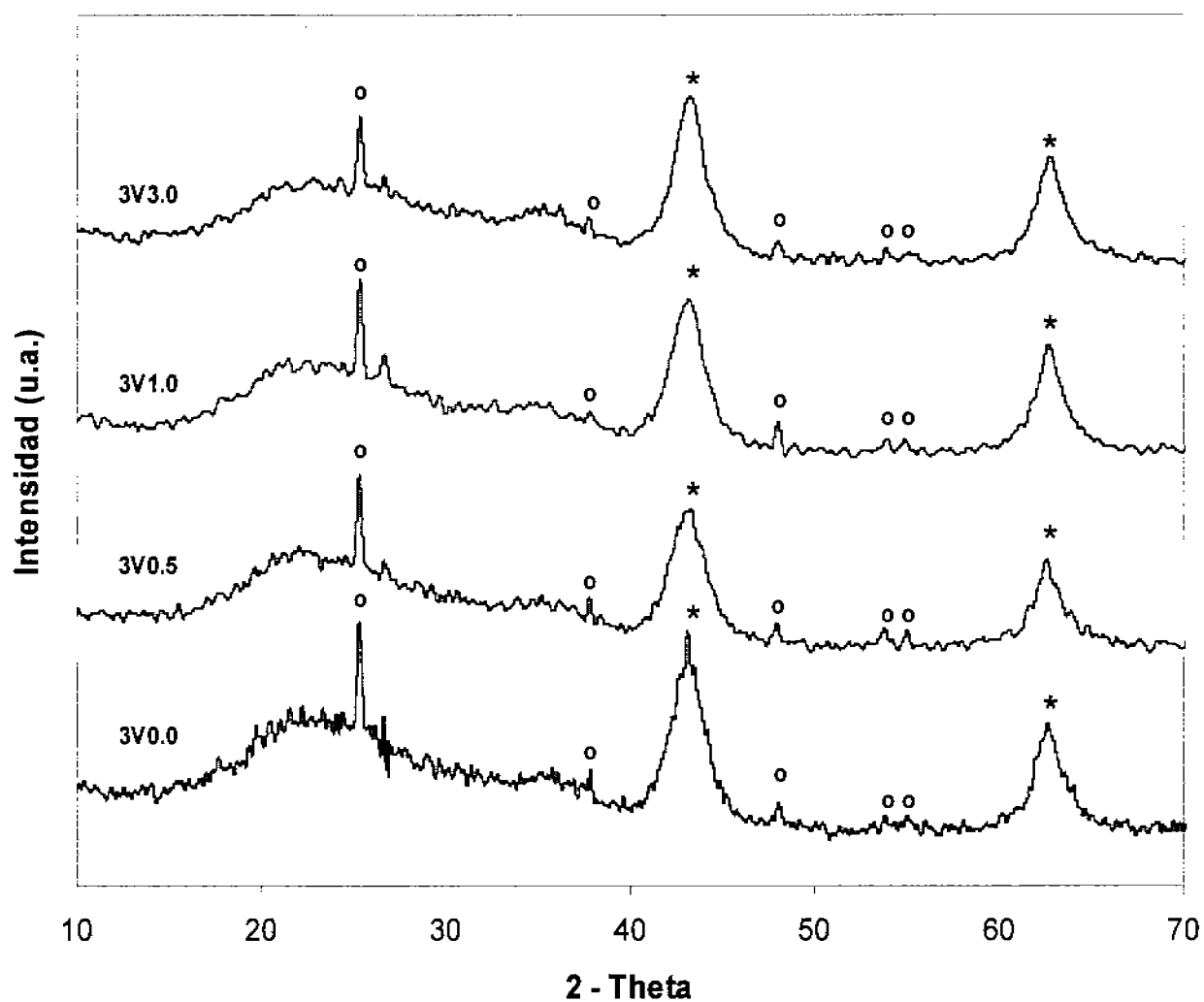


Figura 3.44. Patrones de difracción de los aditivos con hidrotalcita Mg/Al = 3.0, soportada en arcilla modificados con V₂O₅ (0 - 3%), calcinados a 650°C. (*) MgO, (o) TiO₂ y (■) SiO₂

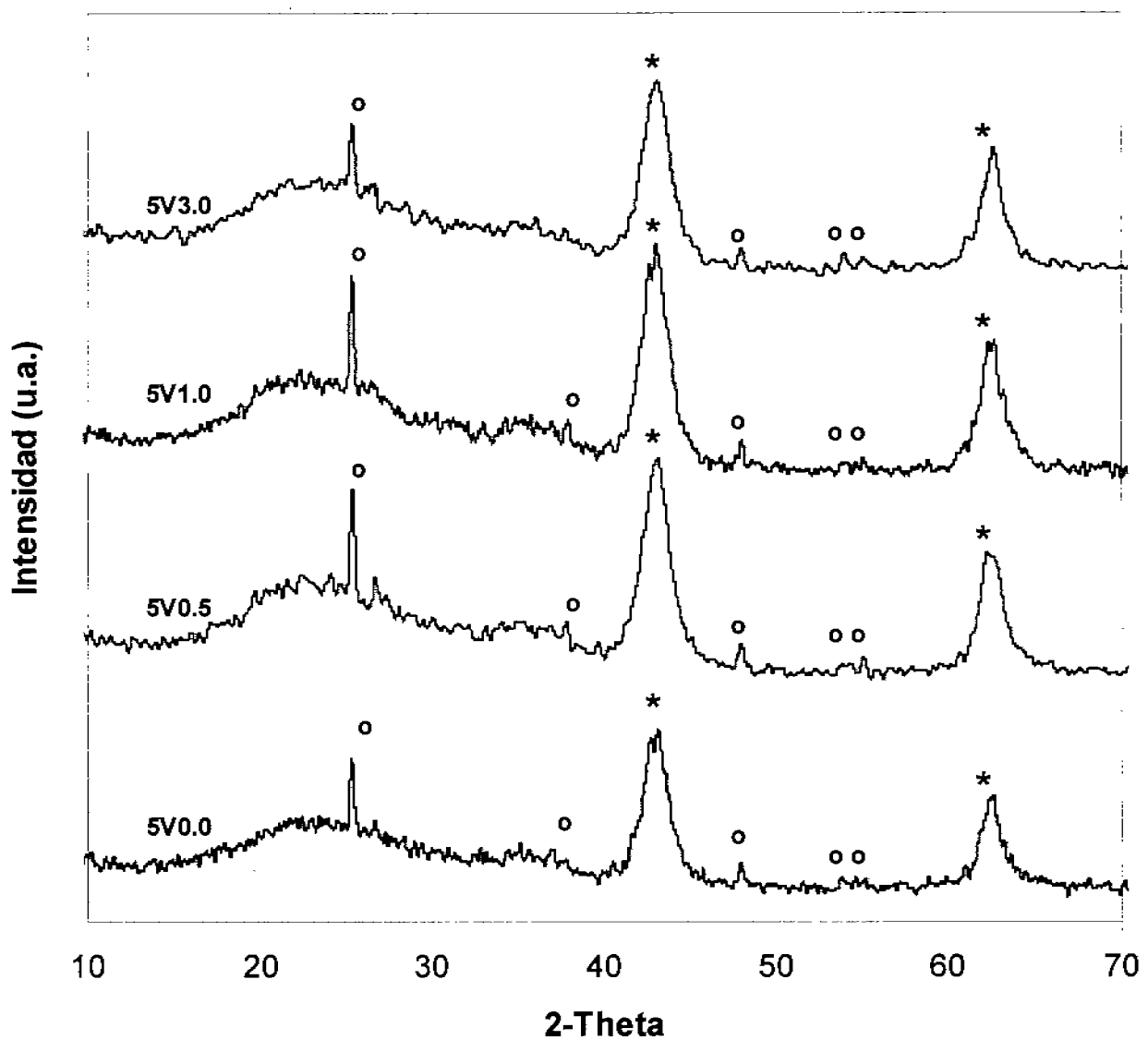


Figura 3.45. Patrones de difracción de los aditivos con hidrotalcita Mg/Al = 5.0, soportada en arcilla modificados con V_2O_5 (0 - 3%), calcinados a 650°C . (*) MgO, (o) TiO_2 y (■) SiO_2 .

3.1.2.3.2 Propiedades Texturales

Las propiedades texturales de las series preparadas con hidrotalcita Mg/Al = 3.0 y 5.0, calcinadas a 650°C, se muestran en la tabla 3.18. En ésta se observa que existe un decremento en el área superficial y en el volumen de poro con el aumento de la concentración de pentóxido de vanadio. En ambas series se tiene una disminución significativa en el volumen de poro al modificar el aditivo con vanadio. El área superficial de las muestras se encuentra en el intervalo de 99 a 113 m²/g.

Tabla 3.18. Propiedades texturales de los aditivos preparados con HT Mg/Al = 3.0 y 5.0, soportados en arcilla y modificados con V₂O₅ (0 - 3%)

Aditivo	Área superficial (m ² /g)	Volumen de Poro (cm ³ /g)	Diámetro de Poro (Å)
3V0.0	113	0.40	182
3V0.5	109	0.38	137
3V1.0	103	0.35	114
3V3.0	99	0.33	101
5V0.0	108	0.58	161
5V0.5	107	0.46	125
5V1.0	106	0.45	116
5V3.0	102	0.42	113

El área superficial y volumen de poro de los materiales en función del contenido de V₂O₅ se presenta de manera gráfica en las figuras 3.46 y 3.47.

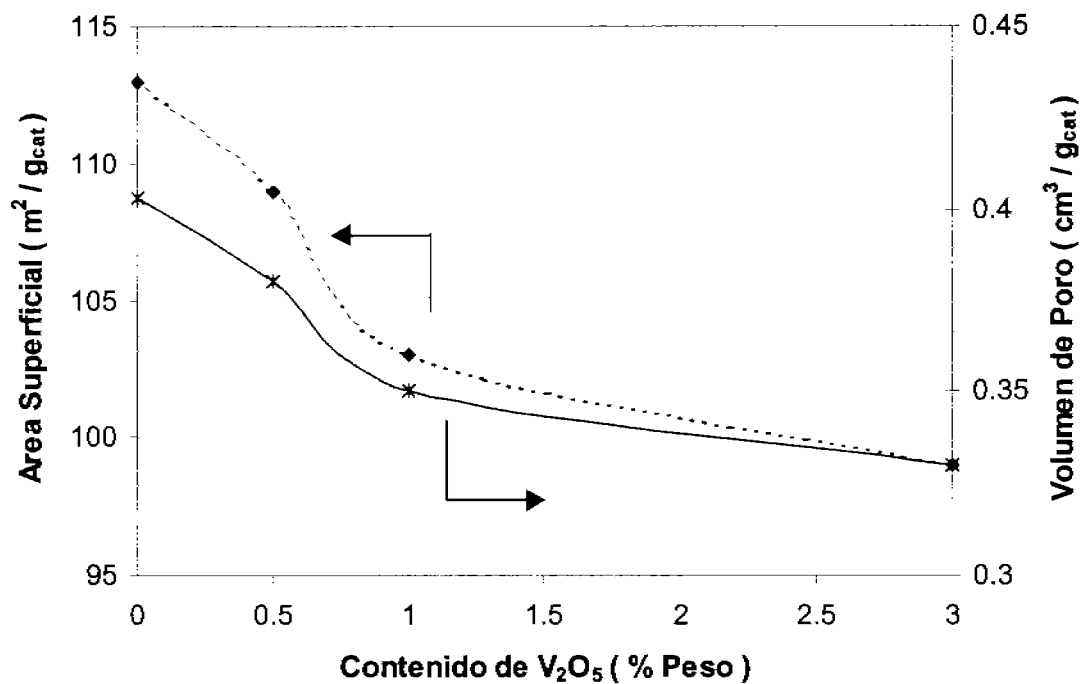


Figura 3.46. Área específica y volumen de poro en función del contenido de V_2O_5 para hidrotalcita Mg/Al = 3.0.

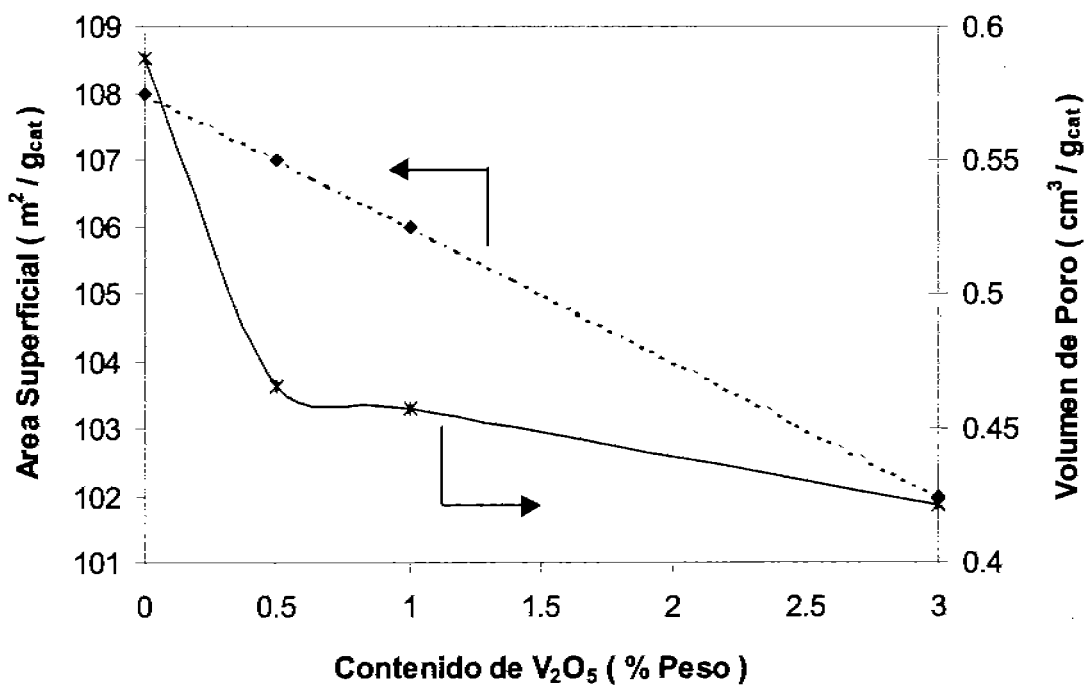


Figura 3.47. Área específica y volumen de poro en función del contenido de V_2O_5 para hidrotalcita Mg/Al = 5.0.

En las figuras 3.48 y 3.49 se presentan las isotermas de adsorción-desorción de nitrógeno para las series calcinadas a 650°C.

La cantidad de nitrógeno adsorbido por las muestras preparadas con hidrotalcita relación Mg/Al = 3.0 es menor que las de relación 5.0. La cantidad adsorbida en cada serie disminuye al incrementarse el contenido de V₂O₅ en los materiales. El tipo de isoterma que presentan ambas series, de acuerdo con la ecuación de BET, es del tipo IV perteneciente a adsorbentes mesoporosos. Con respecto al análisis de las curvas de histéresis se tiene que todos los aditivos también tienen poros en forma de ranuras con paredes paralelas, grupo B.

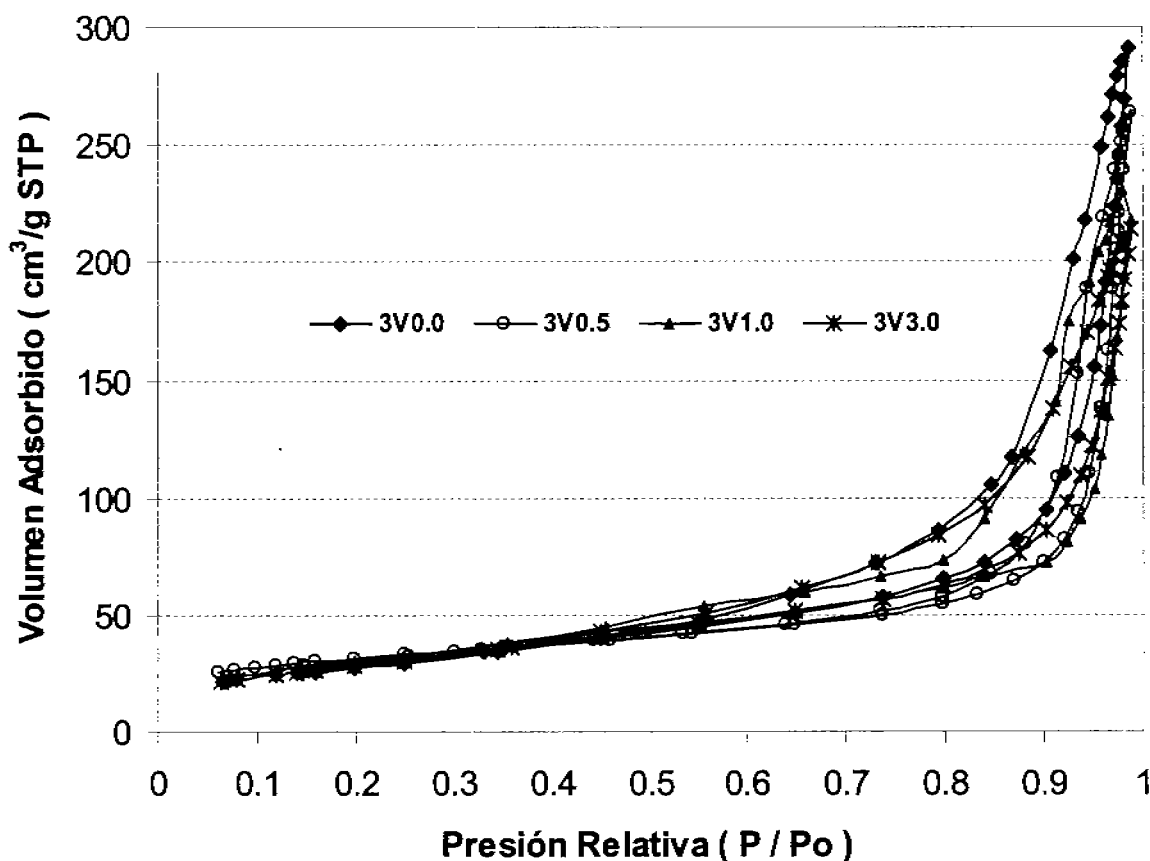


Figura 3.48. Isotermas de adsorción-desorción de los aditivos con hidrotalcita Mg/Al = 3.0, calcinados a 650°C

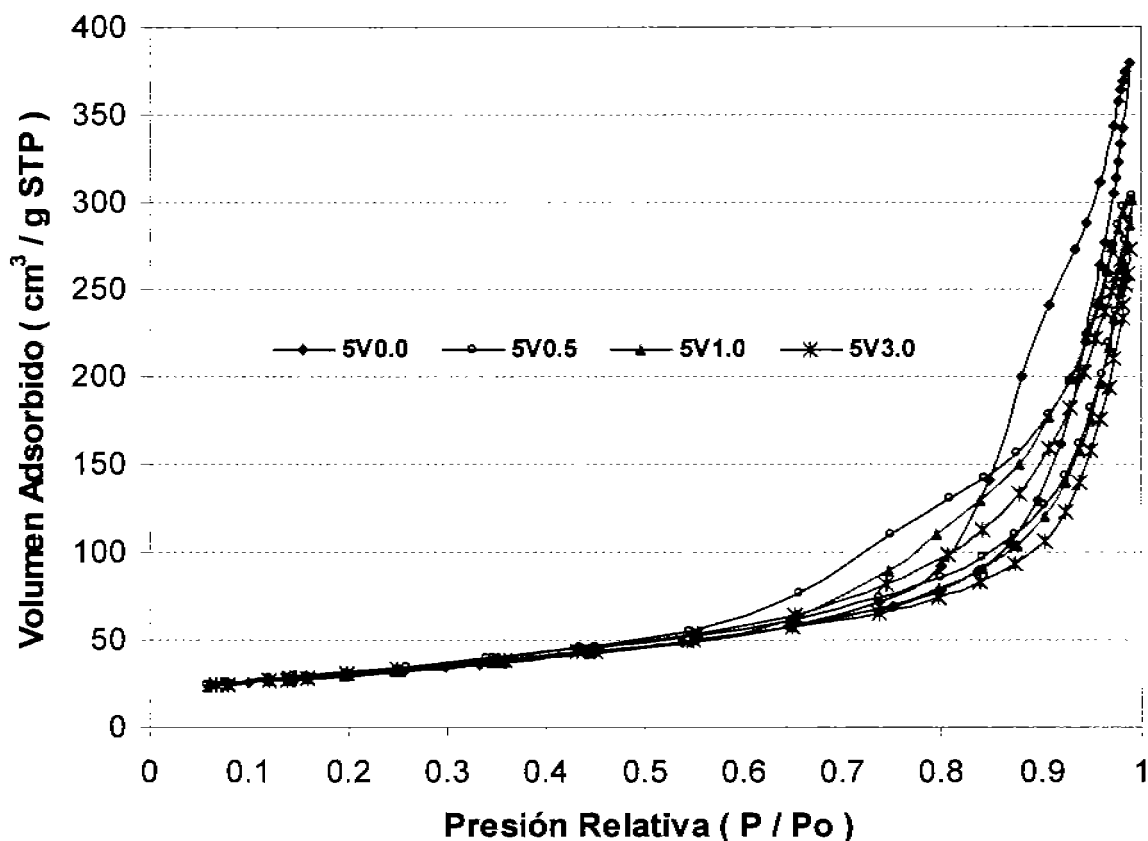


Figura 3.49. Isothermas de adsorción-desorción de los aditivos con hidrotalcita Mg/Al = 5.0, calcinados a 650°C

Los aditivos preparados con hidrotalcita 3.0 presentan una transición continua con volumen de poro entre 0.3 y 0.9 cm³/g y una distribución con diámetros de poro comprendido en su mayoría mesoporos en su mayor parte por poros entre 100 y 400 Å y en muy baja proporción por poros entre 20 y 40 Å, además de presentar macroporos entre 500 y 900 Å, figura 3.50. Las muestras preparadas con HT 5.0 muestran una distribución bimodal, en la cual se observa que los materiales que están modificados con vanadio presentan mesoporos en los intervalos de 40 a 100 Å y de 200 a 800 Å. La distribución del aditivo 5V0.0 está formada en su mayoría por mesoporos en el intervalo de 100 y 300 Å y en poca proporción por poros entre 200 y 800 Å, con un volumen de poro entre 0.4 y 1.2 cm³/g, figura 3.51. Al comparar el comportamiento de las muestras 3V0.0 y 5V0.0 con el resto, se comprueba que el vanadio obstruye parte del sistema poroso.

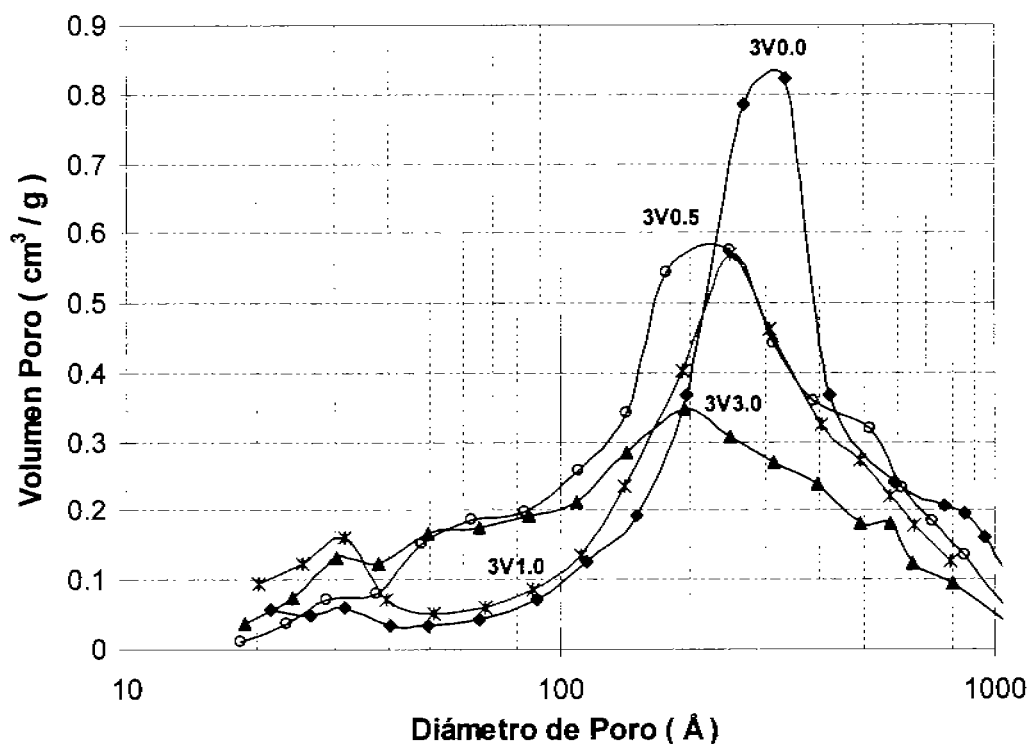


Figura 3.50. Distribución de diámetro de poro de los materiales con hidrotalcita Mg/Al = 3.0, calcinados a 650°C

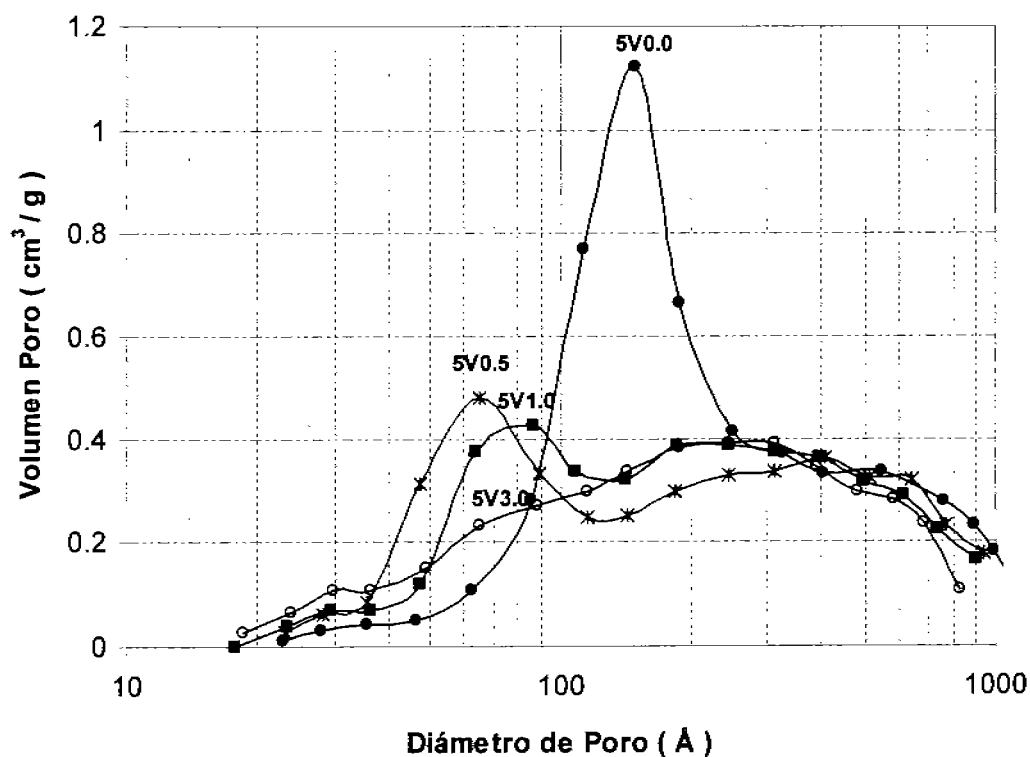


Figura 3.51. Distribución de diámetro de poro de los materiales con hidrotalcita Mg/Al = 5.0, calcinados a 650°C

3.1.2.3.3 Análisis Térmicos

3.1.2.3.3.a Análisis Térmico Gravimétrico

Los análisis termogravimétricos de las series preparadas con hidrotalcita Mg/Al = 3.0 (tabla 3.19) y 5.0 (tabla 3.20) muestran que de temperatura ambiente hasta 1000°C, en atmósfera de aire, una pérdida de peso similar.

Tabla 3.19. Análisis térmico gravimétrico de los aditivos con HT Mg/Al = 3.0 modificados con V₂O₅.

Intervalo de Temperatura (°C)	Pérdida de Peso (% Peso)			
	3V0.0	3V0.5	3V1.0	3V3.0
TA-125	6.70	4.32	6.33	5.63
126-300	3.61	7.30	7.02	6.43
301-400	10.45	9.05	9.22	8.84
401-550	7.63	7.16	6.66	7.10
550-1000	1.74	2.22	2.06	2.14
TA-1000	30.13	30.05	31.29	30.14

TA = temperatura ambiente

Tabla 3.20. Análisis térmico gravimétrico de los aditivos con HT Mg/Al = 5.0 modificados con V₂O₅.

Intervalo de Temperatura (°C)	Pérdida de Peso (% Peso)			
	5V0.0	5V0.5	5V1.0	5V3.0
TA-125	8.38	8.13	8.46	8.20
126-300	2.50	2.96	3.56	3.51
301-400	12.32	12.56	12.03	12.00
401-550	7.82	7.68	7.63	7.46
550-1000	1.92	1.83	1.56	1.76
TA-1000	32.94	33.16	33.24	32.93

TA = temperatura ambiente

En las muestras se observan dos pérdidas de peso, con comportamientos similares. La primera, para ambas series, se tiene en el intervalo de temperatura ambiente a 200°C, asociada a la deshidratación de moléculas de agua superficial fisisorbida y a la eliminación de agua interlaminar de tipo zeolítico que se encuentra en las capas tipo brucita sin existir colapso de la estructura [7,11]. En el intervalo de 250 a 575°C se presenta otra pérdida de peso la cual es significativa en ambas series, en esta etapa la disminución es debido a la presencia del soporte [17] y a la descomposición de la hidrotalcita (deshidroxilación y descarboxilación) [7,11].

Comparando la forma de los termogramas se observa que la segunda pérdida de peso en los aditivos que contiene hidrotalcita 3.0 se da inmediatamente después de la deshidratación, por otra parte la pendiente de ésta disminución de peso es mayor en las muestras preparadas con HT Mg/Al = 5.0, la cual como se expuso en el punto 3.1.1.1.3. es debida a la alta concentración de $Mg(OH)_2$, cuya descomposición es abrupta [7-11].

Después de 650°C no existe pérdida de peso apreciable en alguna de las muestras. En las figuras 3.52 y 3.53 se presentan los comportamientos de pérdida de peso de los materiales en función de la temperatura.

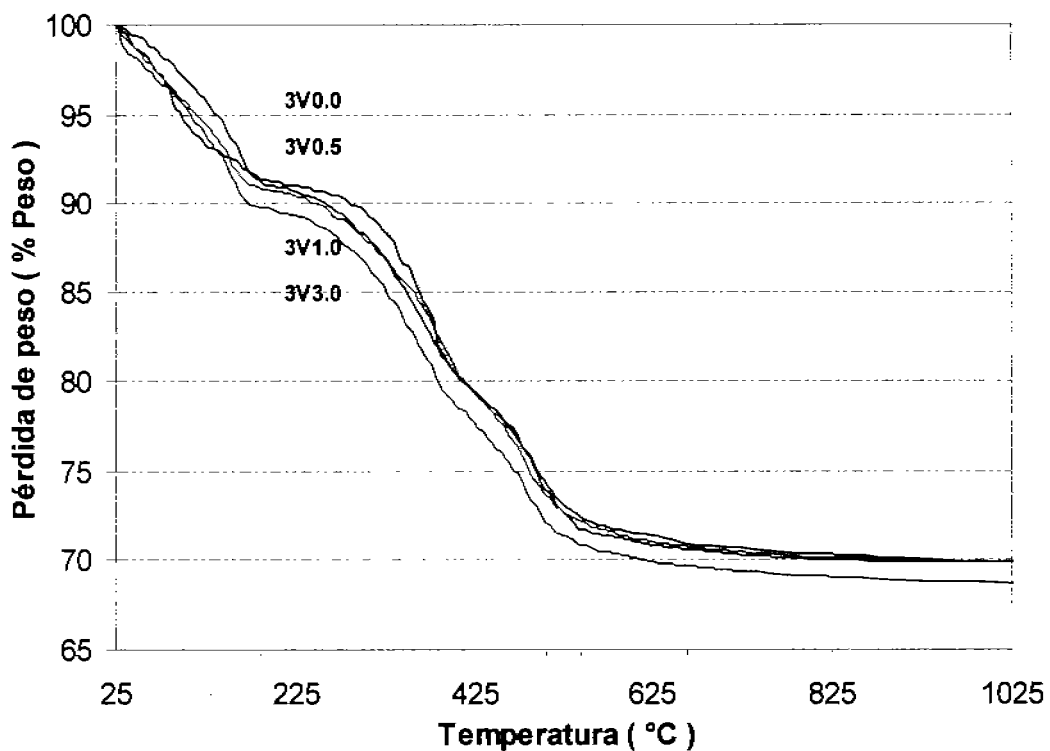


Figura 3.52. Análisis térmico gravimétrico de los aditivos con HT Mg/Al = 3.0 modificados con V₂O₅.

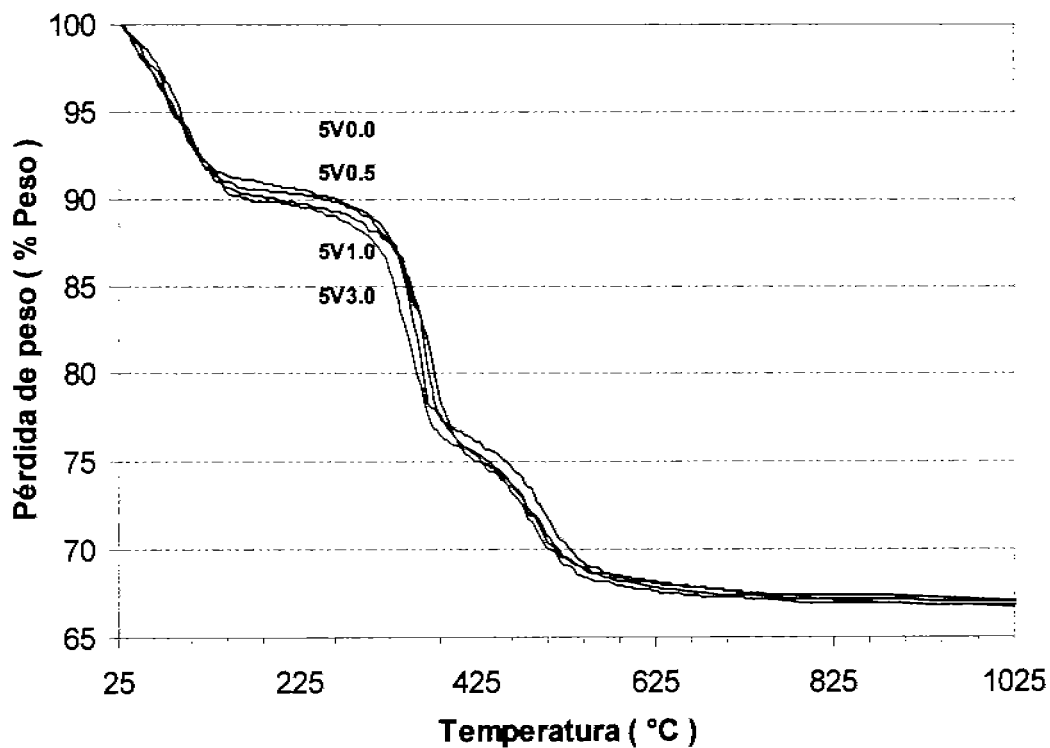


Figura 3.53. Análisis térmico gravimétrico de los aditivos con HT Mg/Al = 5.0 modificados con V₂O₅.

3.1.2.3.3.b Análisis Térmico Diferencial

Los análisis térmico diferenciales (tablas 3.21 y 3.22) son congruentes con los resultados del análisis termogravimétrico de manera correlativa con las pérdidas de peso en los diferentes intervalos de temperatura.

Tabla 3.21. Análisis térmico diferencial de los aditivos con HT Mg/Al =3.0 modificados con V₂O₅

Temperatura, °C (Transiciones Endotérmicas)				
Muestra	1er. Pico	2do. Pico	3er. Pico	4to. Pico
3V0.0	130	224	400	524
3V0.5	—	210	402	524
3V1.0	—	216	404	525
3V3.0	—	218	410	527

Tabla 3.22. Análisis térmico diferencial de los aditivos con HT Mg/Al =5.0 modificados con V₂O₅

Temperatura, °C (Transiciones Endotérmicas)				
Muestra	1er. Pico	2do. Pico	3er. Pico	4to. Pico
5V0.0	147	—	385	520
5V0.5	157	—	401	524
5V1.0	158	—	395	522
5V3.0	160	—	401	522

Todos los materiales presentan tres transiciones de tipo endotérmico a excepción del aditivo 3V0.0, el cual presenta un pico adicional el cual se encuentra en el intervalo de 180 y 280°C atribuido al rompimiento de moléculas de agua de tipo zeolítico de la hidrotalcita [5,8].

En el caso de las muestras con hidrotalcita 5.0 presentan la primer transición entre 140 y 180°C, desplazándose hacia mayores temperaturas en

función del contenido de vanadio, lo cual sugiere que al adicionar vanadio a los aditivos, se incrementa la fuerza del enlace de las moléculas de agua de tipo zeolítica de la hidrotalcita.

Entre 370 y 420°C se tiene otro pico, el cual va disminuyendo su intensidad y al incrementarse el contenido de pentóxido de vanadio, la transición es asignada a la etapa de descomposición de la hidrotalcita [8,11].

La profundidad de este pico es mayor en la serie con hidrotalcita 5.0, y está asociado con la energía requerida para romper los enlaces Mg-OH presentes en la muestra.

A temperaturas mayores de 500°C los materiales presentan una transición, endotérmica, de forma ancha la cual se recorre a una mayor temperatura a medida que se incrementa la concentración de cerio y disminuye el contenido de arcilla, esta transición se atribuye a la presencia del soporte porque a estas condiciones térmicas se da la pérdida grupos OH⁻ llevando a un cambio en la estructura cristalina [18].

En las figuras 3.54 y 3.53 se presentan de manera gráfica los diagramas térmico-diferenciales, en los que se observan las transiciones endotérmicas que presentan los aditivos.

De acuerdo con lo reportado en la literatura [24,25] el oxalato de vanadio (precursor del pentóxido de vanadio) a temperaturas mayores de 600° se transforma en V₂O₅ C. Sin embargo no existe alguna transición asociada a la formación del pentóxido de vanadio, posiblemente porque la concentración del oxalato es baja.

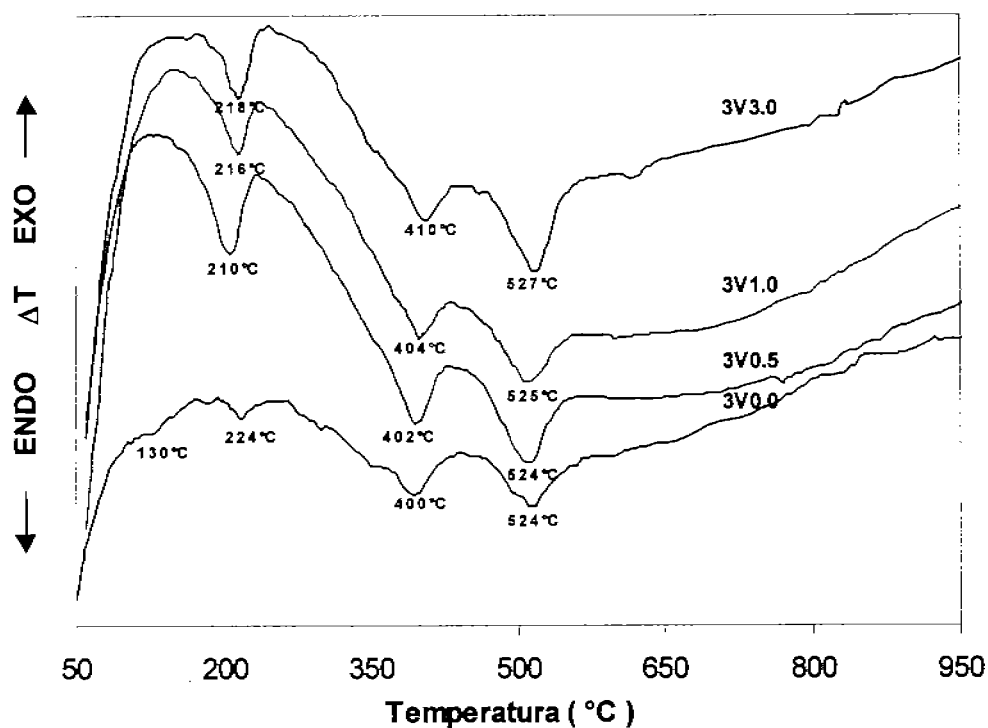


Figura 3.54. Análisis térmico diferencial de las muestras con HT Mg/Al = 3.0 modificadas con V_2O_5 .

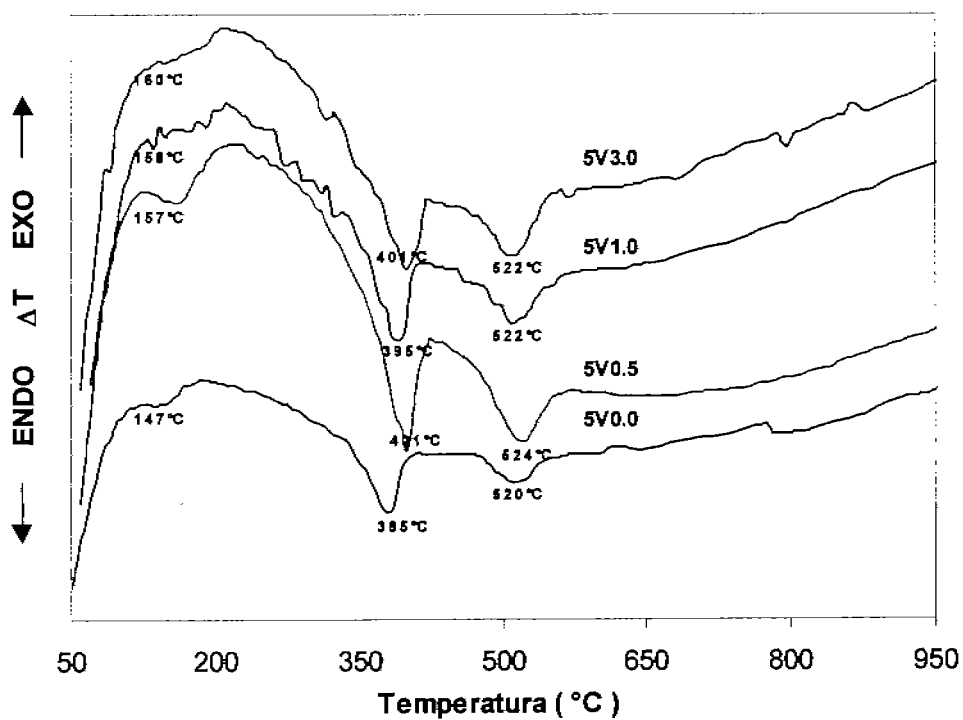


Figura 3.55. Análisis térmico diferencial de las muestras con HT Mg/Al = 5.0 modificados con V_2O_5 .

3.2 Evaluación Catalítica

3.2.1 Evaluación de la capacidad de adsorción de SOx

La capacidad de adsorción y desorción de los materiales se evaluó empleando el método termogravimétrico propuesto por Bhattacharyya [29,30,31], basado en el cambio de peso del aditivo en las etapas de adsorción de SO₃ (650°C) y reducción con hidrógeno (a 550 y 650°C).

3.2.1.1 Hidrotalcitas Mg/Al = 3.0 soportadas en arcilla y modificadas con CeO₂ y V₂O₅

3.2.1.1.1 Eficiencia y Velocidad de Adsorción de SOx

Los tiempos de saturación de los materiales que contienen hidrotalcita Mg/Al=3.0 (en adelante serie 1) se presentan en la tabla 3.23, en la cual se observa que los materiales modificados con CeO₂ y V₂O₅ se saturan en promedio en 60 minutos. La muestra 3HT100 se satura en un tiempo equivalente a 1.5 veces el de las muestras modificadas. El MgO y el AC se saturan en un tiempo mayor, siendo hasta 2.5 veces más lentos. Se observa que la arcilla, 3HT00, no presenta adsorción; lo que sugiere que ésta no actúa en el proceso de adsorción.

Tabla 3.23. Tiempo de saturación a 650°C de materiales preparados con hidrotalcita Mg/Al = 3.0, MgO y referencia comercial.

Muestra	Tiempo de Saturación (minutos)
3HT20	57
3HT40	62
3HT60	62
3HT87	60
3HT100 ⁽¹⁾	90
MgO ⁽²⁾	120
AC ^(2,3)	145

(1) La muestra no contiene CeO₂ ni V₂O₅.

(2) Datos tomados de la patente MX-996,321 [25].

(3) Aditivo comercial.

En la tabla 3.24 y figura 3.56, se muestran los resultados de adsorción y velocidad de adsorción a 650°C de los aditivos de la serie 1. En ésta se observa que la eficiencia de adsorción de SO₃ se incrementa con la cantidad de hidrotalcita, lo anterior es debido a que la cantidad de óxido básico (especie que captura el SO₃ a las condiciones del regenerador de una unidad FCC) es proporcional a la concentración de hidrotalcita en los materiales.

Tabla 3.24. Adsorción de SO_x a 650°C de materiales con hidrotalcita Mg/Al = 3.0, MgO y referencia comercial (AC).

Muestra ⁽⁵⁾	Adsorción Total (% peso)	Adsorción a 15 min. (% peso)	Vel. Adsorción (min ⁻¹) ⁽¹⁾	Vel. Adsorción ⁽¹⁾ (μmol SO ₃ /g _{cat} min)
3HT20	29.5	16.5	1.1	137.2
3HT40	52.7	30.2	2.0	251.7
3HT60	79.7	32.2	2.2	268.0
3HT87	114.5	42.7	2.8	355.8
3HT100 ⁽²⁾	112.3	28.2	1.9	234.9
MgO ⁽³⁾	134.6	20.1	1.3	167.5
AC ^(3,4)	59.6	5.7	0.4	47.6

(1) Calculada a 15 minutos iniciales

(2) La muestra no contiene CeO₂ ni V₂O₅.

(3) Información tomada de la patente MX-996,321 [25].

(4) Aditivo comercial.

(5) Las muestras 3HT20 a 3HT87 contienen CeO₂ y V₂O₅

Los materiales soportados y que contienen cerio y vanadio presentan un incremento lineal en la capacidad de adsorción. Los aditivos con 87 y 100% de hidrotalcita tienen una capacidad de captura similar, pero la primera de ellas se satura en menor tiempo.

Como referencia, en la tabla 3.24 se incluye la capacidad y velocidad de adsorción de un aditivo comercial y del óxido de magnesio [26]; al comparar éstos resultados con los de la serie uno se observa que la muestra 3HT40 presenta una capacidad similar a la del aditivo comercial con la diferencia de que éste último se satura en un tiempo mayor. Con respecto al óxido de magnesio, su eficiencia de adsorción es mayor con respecto a los aditivos pero su tiempo de saturación es mayor.

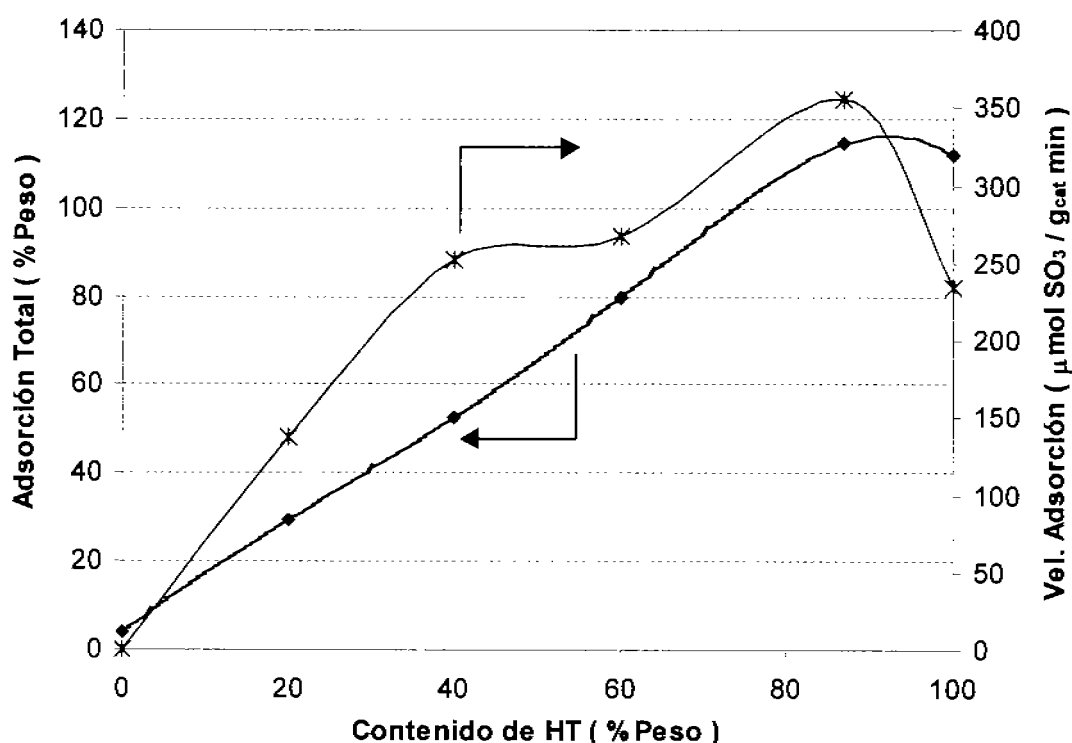


Figura 3.56. Capacidad y Velocidad de Adsorción de SO_3 a 650°C , aditivos preparados con hidrotalcita $\text{Mg}/\text{Al} = 3.0$

En la segunda y tercera columnas de la tabla 3.24, se observa que los aditivos modificados con cerio y vanadio (3HT20 a 3HT87) exhiben un incremento en la adsorción y velocidad de adsorción a los 15 minutos iniciales con respecto a la concentración de hidrotalcita (figura 3.56).

Las muestras 3HT87 y 3HT100 presentan una capacidad de saturación similar, sin embargo tienen una velocidad de adsorción distinta siendo la del primer aditivo 1.5 veces mayor, lo que hace suponer que a las condiciones de adsorción (650°C) el cerio y el vanadio actúan promoviendo la oxidación, teniendo así un incremento en la velocidad de adsorción, lo anterior se basa también en la diferencia del tiempo de saturación. Este comportamiento está de acuerdo con lo observado previamente para aditivos basados en hidrotalcitas $\text{Mg}-\text{Al}-\text{Cu}$ [27, 28] y espinelas $\text{Mg}-\text{Al}$ modificadas con agentes promotores [29].

La velocidad de adsorción de SO_3 del aditivo comercial es 2.8 veces más baja que la del aditivo 3HT20, no obstante éste último se satura con una cantidad menor.

En la figura 3.57 se muestra de manera gráfica la adsorción de SO_3 , a 650°C , a los 15 minutos iniciales. Se observa que al poner en contacto los aditivos con contenidos entre 40 y 87% de hidrotalcita en la mezcla gaseosa de SO_2 - aire, reaccionan rápidamente atrapando la molécula de SO_3 .

La muestra 3HT100 comienza a saturarse después de un minuto de encontrarse en la atmósfera oxidante, posiblemente porque este material no contiene metales que promuevan la oxidación de SO_2 a SO_3 . Por otra parte el aditivo comercial de igual manera que los aditivos de esta serie comienza a saturarse pero con una velocidad menor inclusive que la muestra 3HT20.

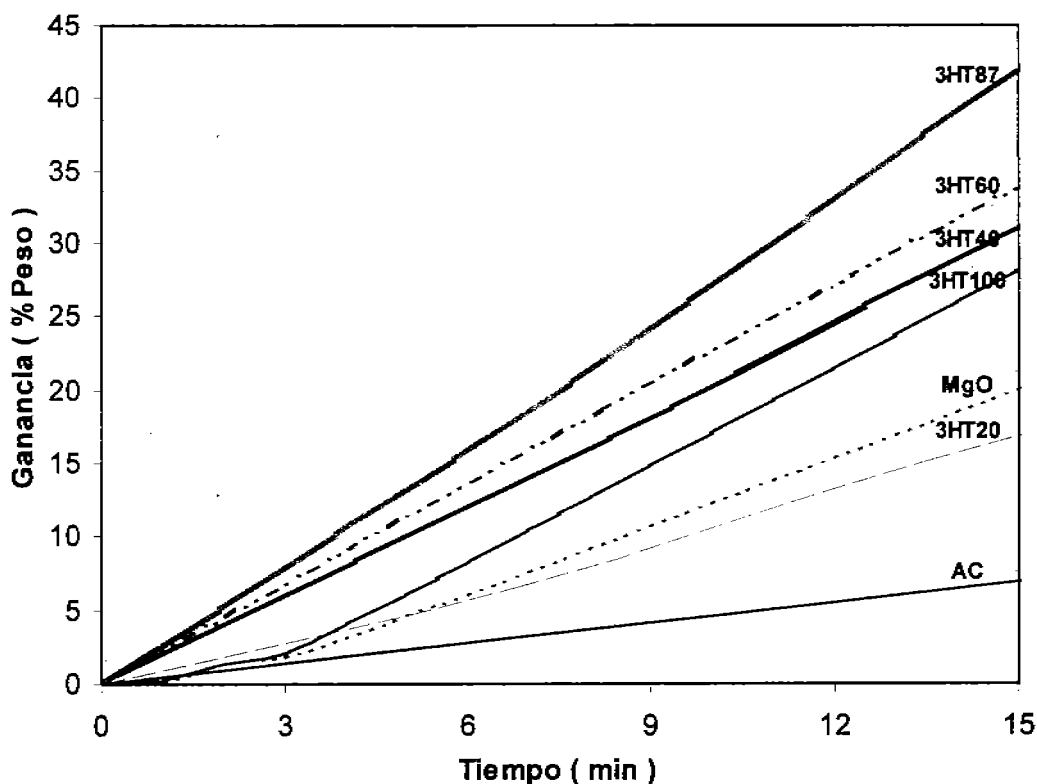


Figura 3.57. Adsorción de SO_3 a 650°C , aditivos con hidrotalcita $\text{Mg}/\text{Al} = 3.0$

Con el propósito de ver la eficiencia de cada una de las muestras, se calcula la cantidad de óxido de magnesio suponiendo que todo el magnesio presente en la muestra se transforma al calcinarse en óxido de magnesio y reacciona para adsorber SO_3 .

Los resultados se presentan en la tabla 3.25, así mismo se da la cantidad de SO_3 adsorbida a distintos tiempos y a saturación total. Observándose, para los diferentes tiempos, que la adsorción está en función del contenido de hidrotalcita; teniéndose que todas las muestras adsorben cantidades similares de SO_3 a los primeros cinco minutos. Los aditivos con 20 y 40% de hidrotalcita, se saturan casi completamente a los 30 minutos.

Tabla 3.25. Adsorción de SO_3 a diferentes tiempos y adsorción total en aditivos con hidrotalcita 3.0.

Muestra	% HT	mmol MgO ⁽¹⁾	mmol SO_3 adsorbidas				
			5 min	15 min	30 min	Total	Teórico ⁽²⁾
3HT20	20	2.9	0.5	2.1	3.4	3.7	2.9
3HT40	40	5.9	1.0	3.8	6.3	6.6	5.9
3HT60	60	8.8	1.1	4.0	7.9	10.0	8.8
3HT87	87	12.7	1.4	5.3	10.4	14.3	12.7
3HT100 ⁽³⁾	100	14.6	0.8	3.5	7.5	14.0	14.6

(1) Calculado suponiendo que todo el Mg de la HT se transforma al calcinarse a MgO.

(2) Calculado de acuerdo a la siguiente reacción: $\text{SO}_3 + \text{MgO(s)} \rightarrow \text{MgSO}_4$

(3) La muestra no contiene CeO_2 ni V_2O_5 .

La muestra 3HT100, a los diferentes tiempos, presenta una eficiencia de adsorción menor en comparación con las muestras que contienen Ce y V, reforzando con ello el papel óxido –reductor de estos metales.

En la última columna de la tabla 3.25, se presenta la cantidad de SO_3 adsorbida que tendrían los aditivos considerando que todo el óxido de magnesio presente reacciona con el SO_3 formando el sulfato correspondiente de acuerdo con la siguiente reacción:



Al comparar la cantidad adsorbida de SO_3 teórica (calculada) y total (experimental), se observa que todos los aditivos adsorben en promedio 15% más que la calculada, excepto la muestra 3HT100 la cual experimentalmente adsorbe una cantidad un poco menor (4.1%) a la calculada.

Lo anterior puede explicarse con la hipótesis de que al calcinar las hidrotalcitas a 650°C no sólo se tiene la formación de óxido de magnesio como lo mostraron los resultados de difracción de rayos X sino que también existe una especie que se forma al migrar iones aluminio dentro de la estructura del MgO [2], formando una solución sólida MgAlO_x [30,31] que no se observa al menos por la técnica de DRX.

Con base en lo anterior la solución sólida formada puede estar generando una estructura óptima de tal manera que la molécula de SO_3 sea adsorbida y forme un sulfato sobre una superficie O-Mg-O-Al-O- y es posible que en esta estructura parte del aluminio participe en la adsorción, llevando con ello a una mayor cantidad de SO_3 atrapada.

Así mismo se tiene que los materiales contienen cerio y vanadio, los cuales están promoviendo la oxidación de SO_2 a SO_3 llevando con ello a una mayor cantidad adsorbida sobre los materiales.

En la figura 3.58 se presentan de manera gráfica los resultados de la tabla 3.25.

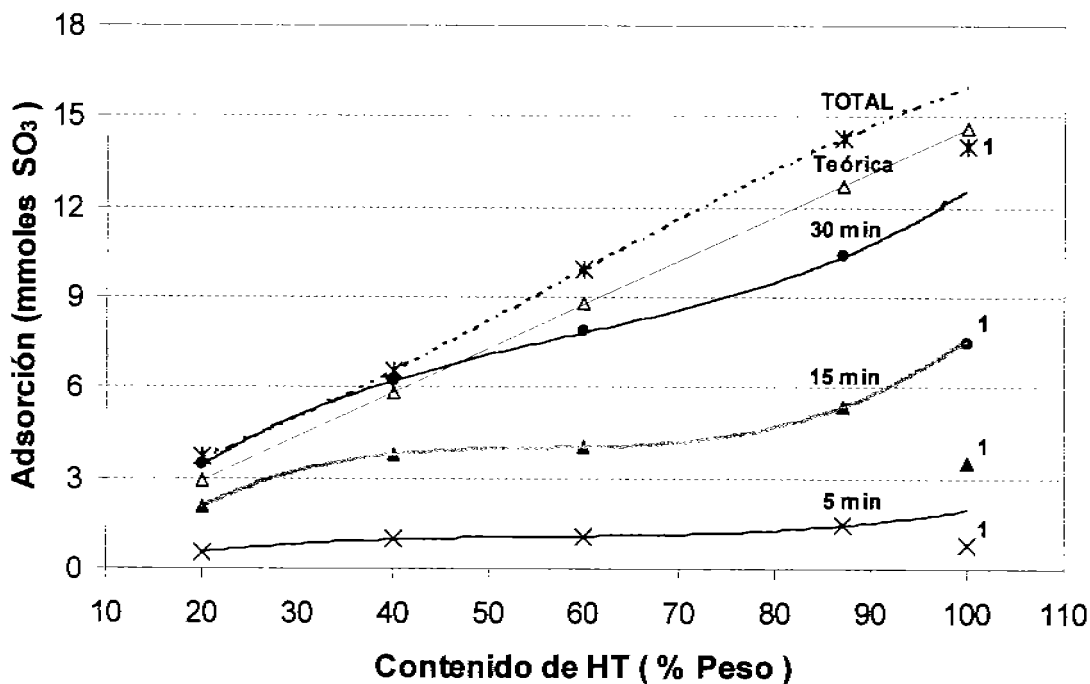


Figura 3.58. Adsorción de SO_3 en función del contenido de hidrotalcita a: 5, 15 y 30 min. iniciales, saturación total, saturación teórica. El aditivo 3HT100 está marcado con 1.

Dado de que los aditivos presentan áreas distintas, la cantidad de SO_3 adsorbida se calculó por unidad de área superficial, tabla 3.26. Los resultados muestran que el aditivo 3HT87 adsorbe la mayor cantidad de SO_3 y tiene la velocidad de adsorción y de reducción más alta (segunda y tercer columna de la tabla 3.24), pero por unidad de área es el que adsorbe menos SO_3 .

Tabla 3.26. Adsorción de SO_3 y basicidad para los aditivos de hidrotalcita $\text{Mg}/\text{Al}=3.0$, evaluados a 650°C .

Aditivo	Area superficial $\text{m}^2 / \text{g}_{\text{cat}}$	Adsorción total $\text{mmol SO}_3 / \text{g}_{\text{cat}}$	$\frac{\mu\text{mol SO}_3}{\text{m}^2}$	$\frac{\mu\text{mol CO}_2}{\text{m}^2}$
3HT20	56	3.42	61.0	3.30
3HT40	102	6.70	65.8	7.25
3HT60	163	10.51	64.5	7.17
3HT87	246	14.31	58.0	2.91
3HT100	252	14.04	55.7	0.91

Las muestras con contenidos de 40 y 60% de hidrotalcita presentan velocidades de adsorción similares y tienen la mayor concentración de SO_3 por unidad de área, lo que podría indicar que existe un mejor aprovechamiento de las especies activas en el aditivo, relacionado posiblemente con una mayor dispersión y el tamaño de los cristalitas, lo que conllevaría a una mayor cantidad de sitios básicos expuestos en la superficie después de la calcinación.

Lo anterior sugiere que el soporte está ayudando a dispersar las fases activas después de la calcinación.

Con relación a los sitios básicos en la superficie, los resultados de termodesorción de CO_2 demostraron que los aditivos de 40 y 60% de hidrotalcita tienen la mayor basicidad total por unidad de área, viéndose una buena correlación de éstos mismos en la velocidad de adsorción de SO_3 por unidad de área (cuarta y quinta columnas de la tabla 3.26).

En la figura 3.59 se muestra de manera gráfica los moles de CO_2 y de SO_3 por unidad de área, en función del contenido de hidrotalcita en el aditivo. En ésta se aprecia que existe una relación entre la densidad de sitios básicos y la adsorción de la molécula ácida en función de la concentración de HT.

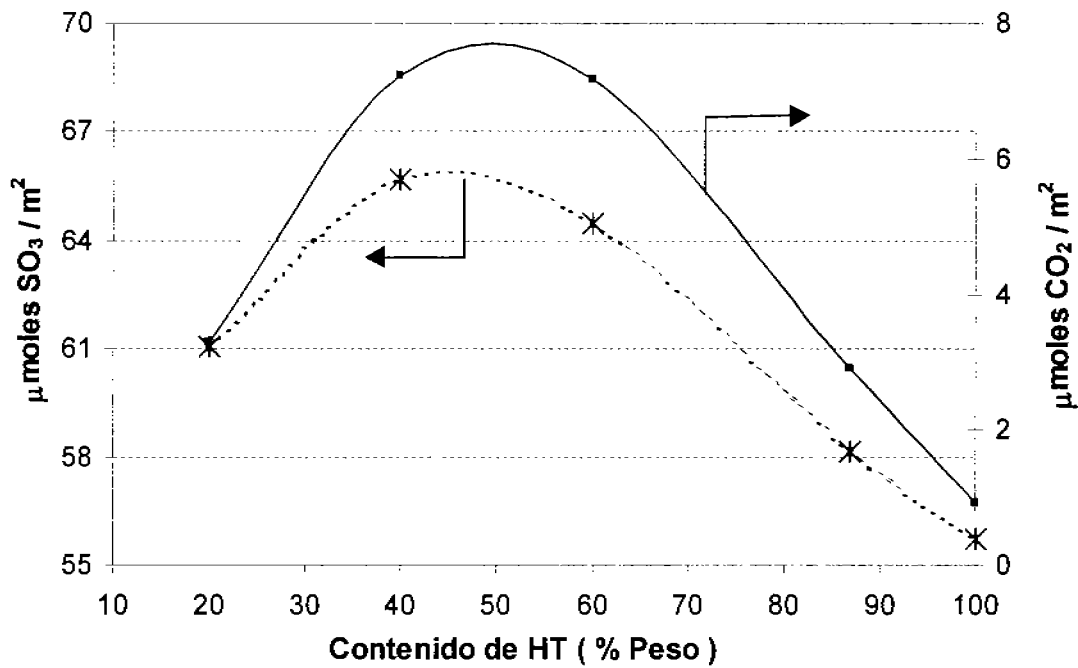


Figura 3.59. Adsorción de SO₃ y CO₂ por unidad de área, en función del contenido de hidrotalcita Mg/Al=3.0.

3.2.1.1.2 Regeneración y Velocidad de Reducción

Después de adsorber el SO₃ es necesaria su remoción mediante la reducción con H₂; teniendo que después de aproximadamente una hora de tener a 550°C en contacto con hidrógeno los aditivos que contienen cerio y vanadio se regeneran entre 29 y 60%, siendo el 3HT40 el que se reduce más. La muestra 3HT100 a dicha temperatura solo se reduce 2.5%. Al incrementarse la temperatura a 650°C, durante una hora, los materiales llegan a reducirse hasta 99%, como es el caso del aditivo 3HT20. El material que resulta ser menos eficiente para reducirse es el que contiene 100% de hidrotalcita, el cual solo se regenera 86%, presentando con ello una desventaja ya que su desactivación es rápida (figura 3.60).

A manera de referencia, en la figura 3.60 se incluye el porcentaje de reducción del óxido de magnesio y de un aditivo comercial [26], notándose que el aditivo comercial a 550°C se regenera 88% superando a los materiales de esta

serie, la reducción total del aditivo comercial es similar a los materiales de la serie 1. En cuanto al óxido de magnesio, éste solo se reduce 3.7% debido a que el sulfato formado es muy estable y a las condiciones térmicas en que se realiza la regeneración no se descompone, llevando con ello a su rápida desactivación.

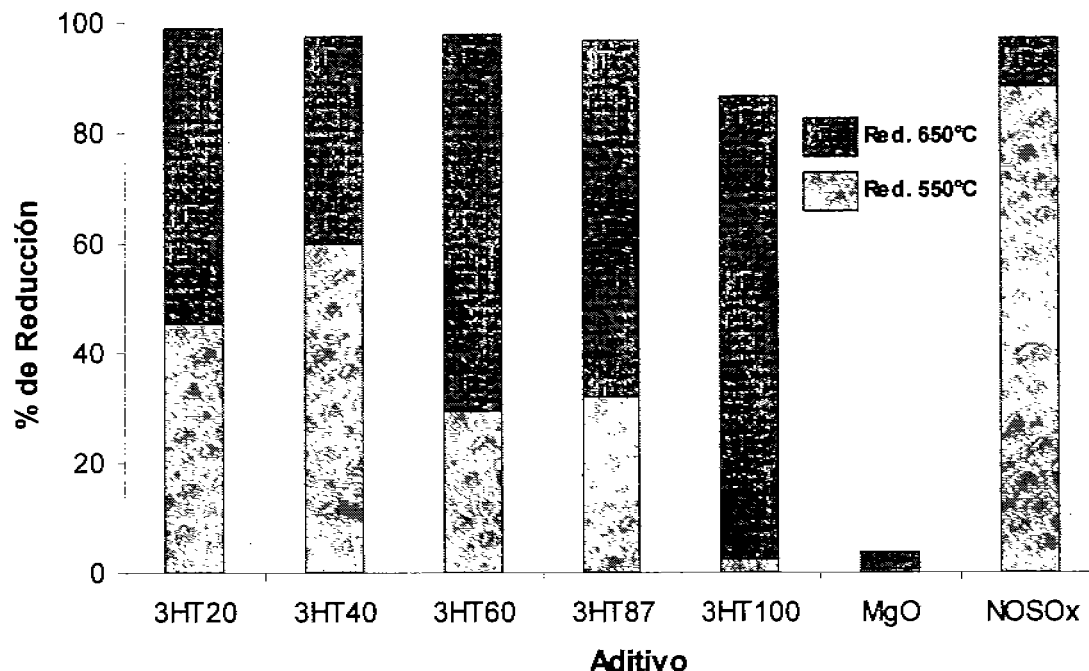


Figura 3.60. Porcentaje de Reducción a 550 y 650°C, aditivos con HT = 3.0, MgO y AC.

La velocidad de reducción se determinó a dos temperaturas (tabla 3.27), observándose que el aumento de esta variable la favorece. Los aditivos se regeneran lentamente a 550°C, teniendo que la velocidad de reducción (última columna de la tabla 3.27) va de 20 a 90 $\mu\text{mol SO}_3/\text{g}_{\text{cat}}\text{min}$. En estas condiciones el aditivo comercial, se regenera con una rapidez mayor siendo 1.7 veces mayor a los materiales de la serie 1.

A 650°C, la velocidad de reducción se incrementa con la concentración de hidrotalcita en los aditivos modificados, teniendo que el aditivo 3HT87 es el que se reduce más rápido. La muestra 3HT100 tiene la velocidad de reducción más baja, indicando que se regenera lentamente en comparación con el resto de los materiales.

Tabla 3.27. Porcentaje de Reducción y Velocidad de Reducción con H₂ a 550 y 650°C de materiales con hidrotalcita Mg/Al=3.0, MgO y AC.

Muestra	% Reducción		% Reducción Total	Vel. Reducción (min ⁻¹)		Vel. Reducción (μmol SO ₃ /g _{cat} min)	
	550°C	650°C		550°C ⁽¹⁾	650°C ⁽²⁾	550°C ⁽¹⁾	650°C ⁽²⁾
3HT20	45.4	53.6	99.0	0.17	3.1	21.5	384.8
3HT40	60.0	37.6	97.6	0.74	3.9	91.9	482.3
3HT60	29.4	68.3	97.7	0.50	6.7	61.2	832.5
3HT87	32.1	64.7	96.8	0.24	8.6	29.7	1,077.0
3HT100 ⁽³⁾	2.5	84.0	86.5	0.68	2.7	85.0	340.4
MgO	0.6	3.1	3.7	0.10	0.2	11.5	19.0
AC ⁽⁴⁾	88.3	8.7	97.0	1.00	1.1	127.0	144.6

(1) Calculada a 5 minutos iniciales

(2) Calculada a 4 minutos iniciales

(3) La muestra no contiene CeO₂ ni V₂O₅.

(4) Aditivo comercial.

La función del Ce y V como oxidante-reductor se aprecia en un aumento de 1.5 veces en la velocidad de adsorción y tres en la de reducción, en comparación con la muestra que no contiene estos metales (3HT100). Este comportamiento está de acuerdo con lo observado previamente para aditivos basados en espinelas de Mg-Al [29].

En la figura 3.61 se muestra de manera gráfica la regeneración de los aditivos a 550°C, teniendo que al primer minuto de poner en contacto las muestras en la atmósfera reductora comienzan a regenerarse lentamente a diferencia del aditivo comercial el cual se regenera de inmediato, alcanzando en 4 minutos una reducción del 5%. Al incrementar la temperatura a 650°C, figura 3.62, los materiales que contienen cerio y vanadio se regeneran a una mayor velocidad llegando a reducirse cerca del 20% en cuatro minutos, como es el caso del aditivo 3HT87.

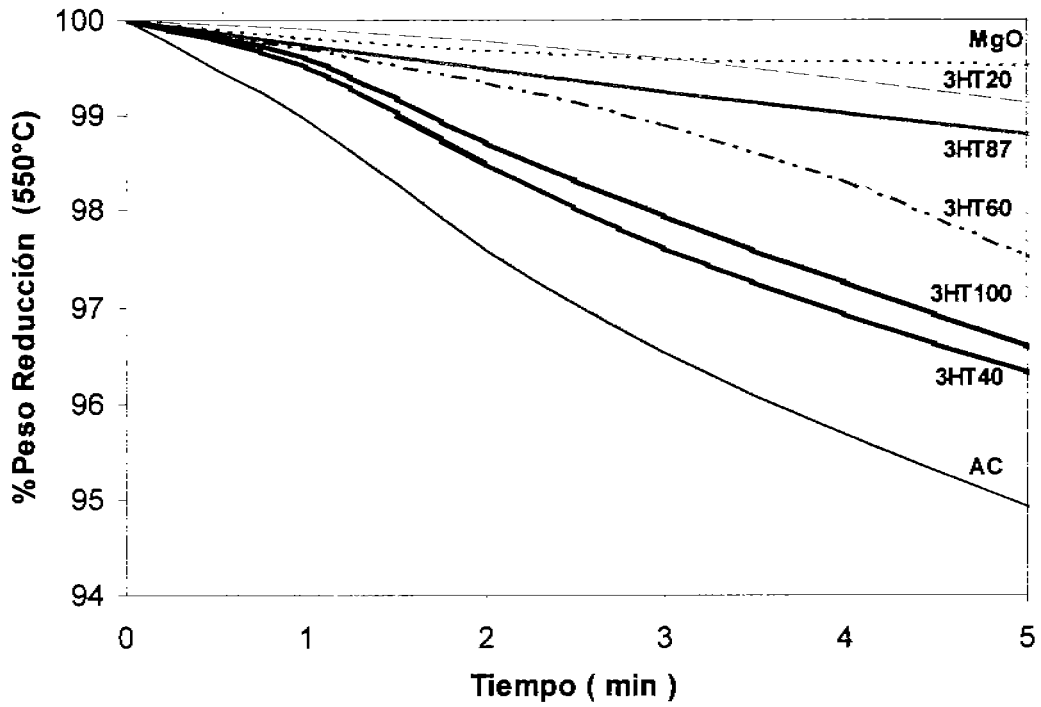


Figura 3.61. Reducción con H₂ a 550°C, aditivos con HT = 3.0, MgO y AC.

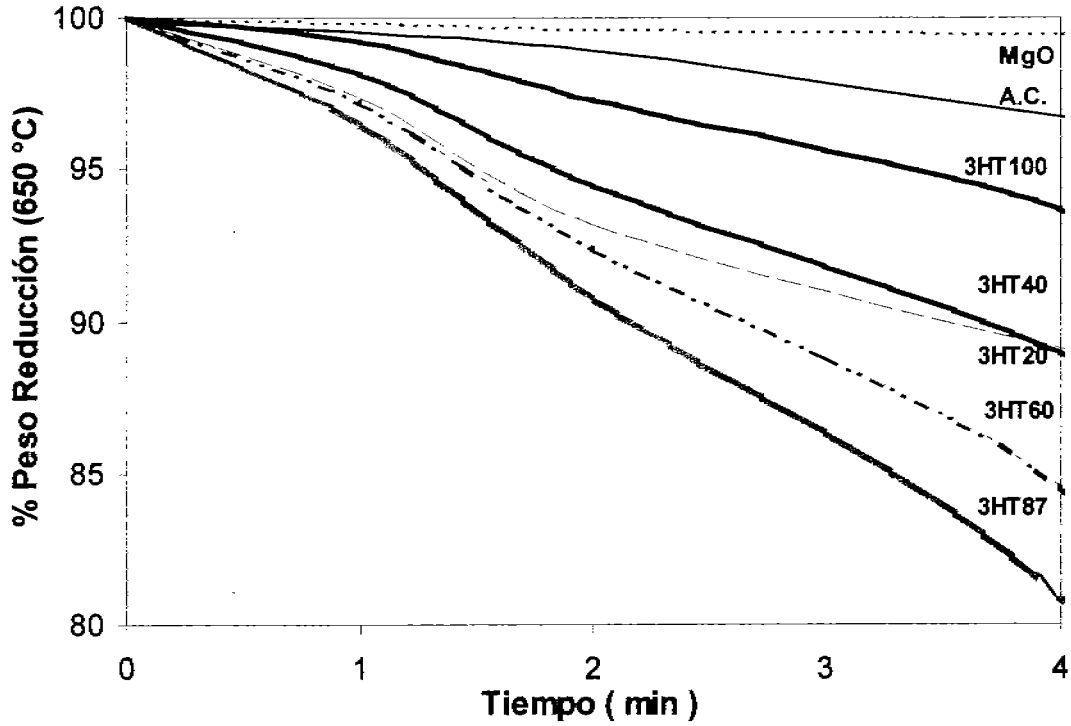


Figura 3.62. Reducción con H₂ a 650°C, aditivos con HT = 3.0, MgO y AC.

3.2.1.2 Hidrotalcitas Mg/Al = 5.0 soportadas en arcilla y modificadas con CeO₂ y V₂O₅

3.2.1.2.1 Eficiencia y Velocidad de Adsorción de SO_x

En la tabla 3.28 se presenta el tiempo promedio de saturación, a 650°C, de las muestras con hidrotalcita Mg/Al=5.0 (serie 2). Los aditivos 5HT40 a 5HT100 se saturan en aproximadamente 60 minutos y el 5HT20 en menos tiempo. La arcilla, 5HT00, no presentó adsorción a las mismas condiciones. El aditivo comercial y el MgO se saturan en un tiempo equivalente a 2 y 2.4 veces mayor, respectivamente, a los aditivos (serie 2) evaluados.

Tabla 3.28. Tiempo de saturación a 650°C de materiales con hidrotalcita Mg/Al = 5.0, MgO y referencia comercial.

Muestra	Tiempo de Saturación (minutos)
5HT20	45
5HT40	60
5HT60	60
5HT87	60
5HT100 ⁽¹⁾	63
MgO ⁽²⁾	120
AC ^(2,3)	145

(1) La muestra no contiene CeO₂ ni V₂O₅.

(2) Datos tomados de la patente MX-996,321 [25].

(3) Aditivo comercial.

Los resultados de adsorción de SO₃ a 650°C (tabla 3.29 y figura 3.63) muestran que la capacidad de adsorción de los materiales es proporcional a la concentración de hidrotalcita.

Comparando la eficiencia de adsorción del aditivo comercial [26] con los de la serie 2, se nota que el 5HT40 presenta ventaja con la muestra comercial debido a que su capacidad de captura es 1.15 veces mayor y en un tiempo menor.

El óxido de magnesio [26] y el 5HT100 (de acuerdo a DRX únicamente existe óxido de magnesio en fase periclasa) presentan capacidades de adsorción semejantes, con la diferencia de que el MgO se satura en un tiempo equivalente a 2.4 veces el tiempo de la muestra 5HT100.

A los 15 minutos iniciales de adsorción los aditivos modificados con cerio y vanadio tienen una adsorción semejante con una velocidad de adsorción que va desde 207 hasta 283 $\mu\text{moles SO}_3 / \text{g}_{\text{cat}} \text{ min}$ (tabla 3.29 y figura 3.63), superando al óxido de magnesio y al aditivo comercial. La hidrotalcita pura (5HT100) tiene la mayor capacidad y velocidad de saturación de las muestras estudiadas.

Tabla 3.29. Adsorción de SO_x a 650°C de materiales con hidrotalcita $\text{Mg}/\text{Al} = 5.0$, MgO y referencia comercial.

Muestra	Adsorción Total (% peso)	Adsorción a 15 min. (% peso)	Vel. Adsorción (min^{-1}) ⁽¹⁾	Vel. Adsorción ⁽¹⁾ ($\mu\text{mol SO}_3/\text{g}_{\text{cat}} \text{ min}$)
5HT20	37.3	30.3	2.0	252.5
5HT40	68.1	24.9	1.6	207.0
5HT60	96.7	31.8	2.1	265.2
5HT87	126.3	34.0	2.3	283.0
5HT100 ⁽²⁾	142.2	55.6	3.7	462.7
MgO	134.6	20.1	1.3	167.5
AC ⁽³⁾	59.6	5.7	0.4	47.6

(1) Calculada a 15 minutos iniciales

(2) La muestra no contiene CeO_2 ni V_2O_5 .

(3) Aditivo comercial.

Comparando las velocidades de adsorción de la serie 2 con una muestra comercial y el MgO, se observa que el aditivo 5HT40 (aditivo más lento de la serie) es 4 veces más rápido para capturar SO_3 que el AC, presentando con esto una ventaja frente al aditivo comercial.

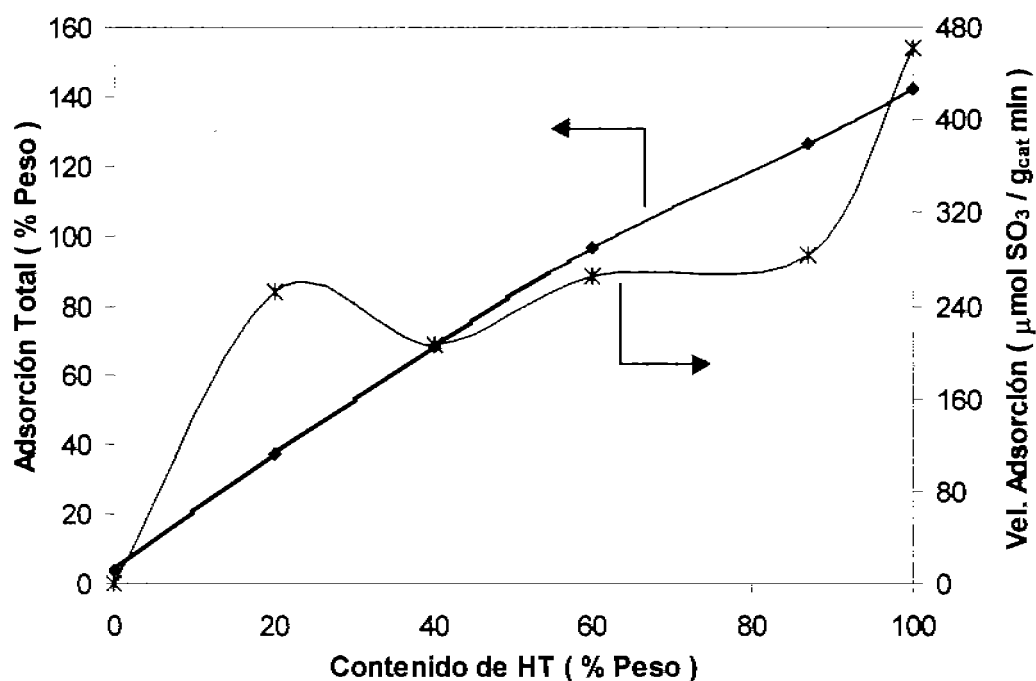


Figura 3.63. Capacidad y Velocidad de adsorción de SO_3 a 650°C con serie de hidrotalcita $\text{Mg}/\text{A} = 5.0$

La adsorción de SO_3 a los 15 minutos iniciales, serie 2, a 650°C se presenta en la figura 3.64; en la que se nota que a los primeros dos minutos de estar las muestras en una atmósfera oxidante comienzan a saturarse lentamente y después de este tiempo se saturan a una mayor velocidad. Al mismo tiempo, la muestra comercial es menos eficiente para capturar moléculas de SO_3 .

La muestra 5HT100 al ponerse en contacto con la mezcla aire – SO_2 inicia rápidamente a atrapar moléculas de SO_3 , incrementando más del 40% su peso en quince minutos.

Al igual que para la serie uno, se calcula la cantidad de SO_3 adsorbida a diferentes tiempos y a saturación total; lo anterior con el objetivo de conocer la eficiencia de adsorción de los aditivos (tabla 3.30).

La cantidad teórica de SO_3 adsorbido por los materiales se obtiene planteando la hipótesis de que todo el magnesio presente en la muestra se

transforma al calcinarse en óxido de magnesio y éste reacciona con SO_3 obteniendo el sulfato correspondiente.

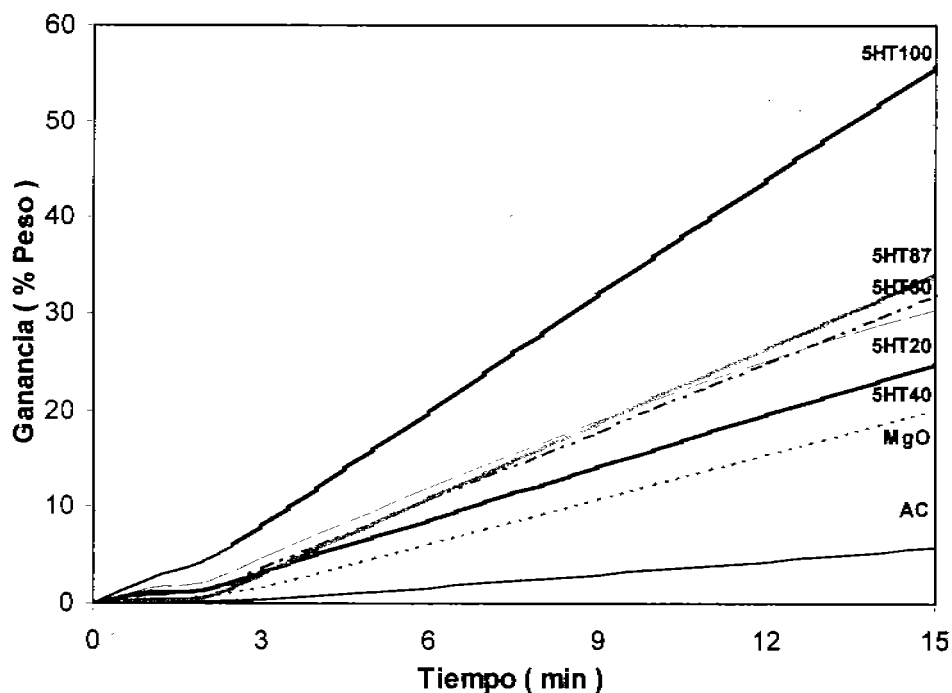


Figura 3.64. Adsorción de SO_3 a 650°C , aditivos con hidrotalcita $\text{Mg}/\text{Al}=5.0$

Tabla 3.30. Adsorción de SO_3 a diferentes tiempos y adsorción total en aditivos con hidrotalcita 5.0.

Muestra	% HT	mmol $\text{MgO}^{(1)}$	mmol SO_3 adsorbidas				Teórico ⁽²⁾
			5 min	15 min	30 min	Total	
5HT20	20	3.6	1.2	3.8	4.6	4.7	3.6
5HT40	40	7.2	0.9	3.1	6.2	8.5	7.2
5HT60	60	10.8	1.1	4.0	8.0	12.1	10.8
5HT87	87	15.6	1.0	4.2	8.7	15.8	15.6
5HT100 ⁽³⁾	100	17.9	2.0	7.0	13.7	17.8	17.9

(4) Calculado suponiendo que todo el Mg de la HT se transforma al calcinarse a MgO .

(5) De acuerdo a la siguiente reacción: $\text{SO}_3 + \text{MgO}(\text{s}) \rightarrow \text{MgSO}_4$

(6) La muestra no contiene CeO_2 ni V_2O_5 .

Los resultados indican que a los cinco minutos iniciales de exponer los aditivos a la mezcla SO_2 / aire, adsorben aproximadamente la misma cantidad de SO_3 .

A los 30 minutos, la adsorción está en función del contenido de hidrotalcita, teniendo que a este tiempo la muestra 5HT20 ya se saturó y el aditivo 5HT100 adsorbió aproximadamente el 75% de su capacidad total.

La adsorción total calculada para los materiales con contenidos entre 20 y 60% de hidrotalcita resulta ser menor que la alcanzada experimentalmente (figura 3.65). Retomando lo expuesto para los resultados obtenidos en la serie uno, a las condiciones de adsorción la molécula de SO_3 no solo se está adsorbiendo sobre el MgO sino también sobre la solución sólida, MgAlOx , formada al calcinarse la hidrotalcita; llevando a una mayor cantidad de moléculas ácidas atrapadas.

Para el caso de los aditivos 5HT87 y 5HT100, la cantidad adsorbida de SO_3 calculada y la experimental es aproximadamente igual, no obstante que los contenidos de fase activa en los materiales son altos, no se están aprovechando. Con base en esto se tiene que la arcilla (soporte) está ayudando a dispersar la fase activa, como se observa en los materiales que la contienen.

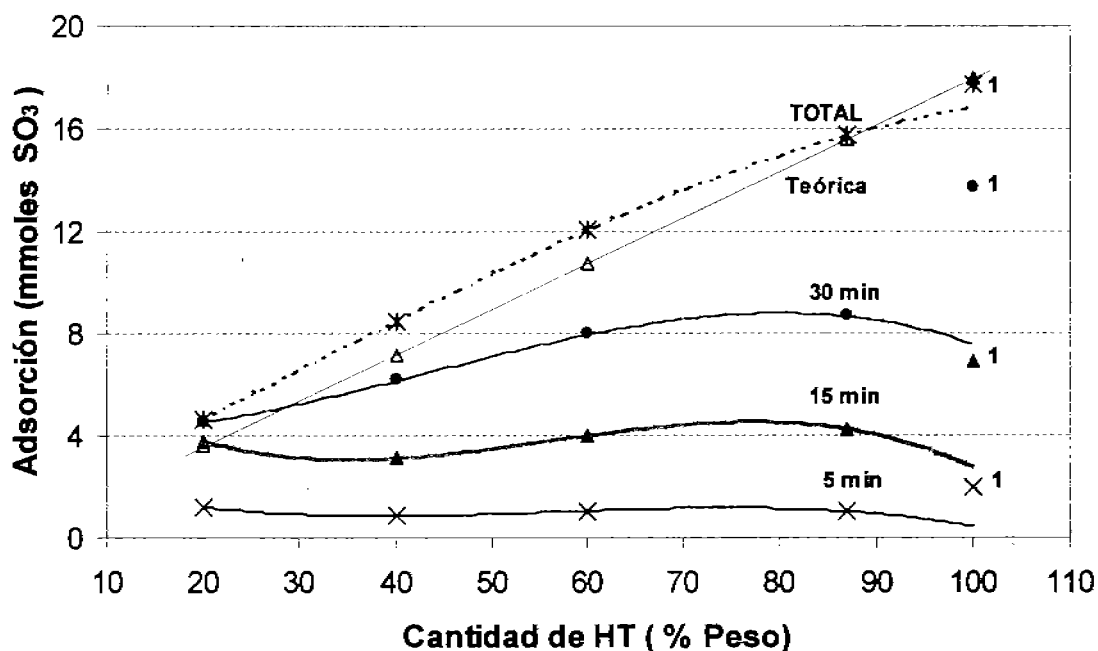


Figura 3.65. Adsorción de SO_3 en función de la concentración de MgO a: 5, 15 y 30 min. iniciales, saturación total, saturación teórica y ^1HT sin Ce ni V .

Como los aditivos presentan áreas diferentes, se calculó la cantidad de SO_3 adsorbida por unidad de área, tabla 3.31. Los resultados indican que de los materiales estudiados el 5HT100 presenta la mayor capacidad y velocidad de adsorción, pero la cantidad de SO_3 adsorbida por unidad de área es similar a los materiales con contenidos de 20 y 60%. El aditivo 5HT40 adsorbe solo 8.51 mmol de SO_3 y tiene la mayor cantidad de moléculas adsorbidas por unidad de superficie.

Tabla 3.31. Cantidad de SO_x adsorbido/ m^2 para los aditivos de hidrotalcita $\text{Mg}/\text{Al}=5.0$, evaluados a 650°C .

Aditivo	Area superficial $\text{m}^2 / \text{g}_{\text{cat}}$	Adsorción total $\text{mmol SO}_3 / \text{g}_{\text{cat}}$	$\frac{\mu\text{mol SO}_3}{\text{m}^2}$	$\frac{\mu\text{mol CO}_2}{\text{m}^2}$
5HT20	56	4.66	83.2	4.46
5HT40	96	8.51	88.6	6.49
5HT60	145	12.08	83.3	3.42
5HT87	210	15.78	75.1	2.75
5HT100	210	17.76	84.5	1.33

Con relación a los sitios básicos en la superficie de los aditivos, los resultados de termodesorción de CO_2 (tabla 3.31) muestran que el aditivo 5HT40 tiene la mayor basicidad total y la mayor densidad de sitios básicos por unidad de área.

Los aditivos con 20 y 100% presentan basicidades similares no obstante la primera de éstas muestras tiene una mayor cantidad de sitios básicos expuestos por unidad de superficie.

En la figura 3.66 se presenta de manera gráfica los moles de CO_2 y de SO_3 por unidad de área, en función del contenido de hidrotalcita en el aditivo. Observándose que en los aditivos modificados con cerio y vanadio existe una relación entre la densidad de sitios básicos y la adsorción de la molécula ácida.

La muestra pura, 5HT100, no presenta relación entre la basicidad y la cantidad de SO_3 adsorbida.

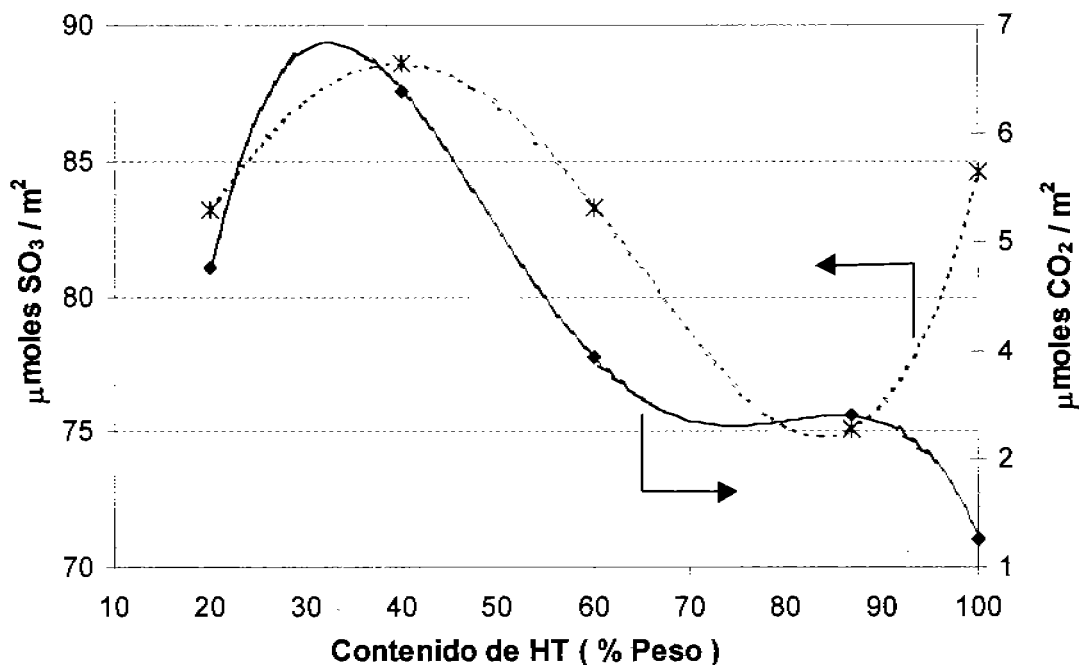


Figura 3.66. Adsorción de SO_3 y CO_2 por unidad de área, en función del contenido de hidrotalcita $\text{Mg}/\text{Al}=5.0$.

3.2.1.2.2 Regeneración y Velocidad de Reducción

Posterior a la adsorción de SO_3 , se realizó la remoción del sulfato mediante la reducción con hidrógeno a 550 y 650°C. Después de tener alrededor de una hora a 550°C (figura 3.67) los materiales se tiene que los aditivos que contienen cerio y vanadio se reducen entre 18 y 45%. El 5HT100 a estas condiciones solo se regenera 2%. Al elevar la temperatura hasta 650°C (por una hora) se ve favorecida la reducción de los materiales.

El porcentaje total de reducción de los materiales modificados con cerio y vanadio es mayor del 97%, superando ligeramente al aditivo comercial (figura 3.67). La regeneración del aditivo 5HT100 a estas mismas es 83%, llevando a su rápida desactivación.

A manera de comparación, en la figura 3.67 se agregan los porcentajes de reducción a 550 y 650°C del MgO y de la muestra comercial [26], apreciándose que el AC supera a los aditivos de la serie 2, pues se regenera 88% a 550°C.

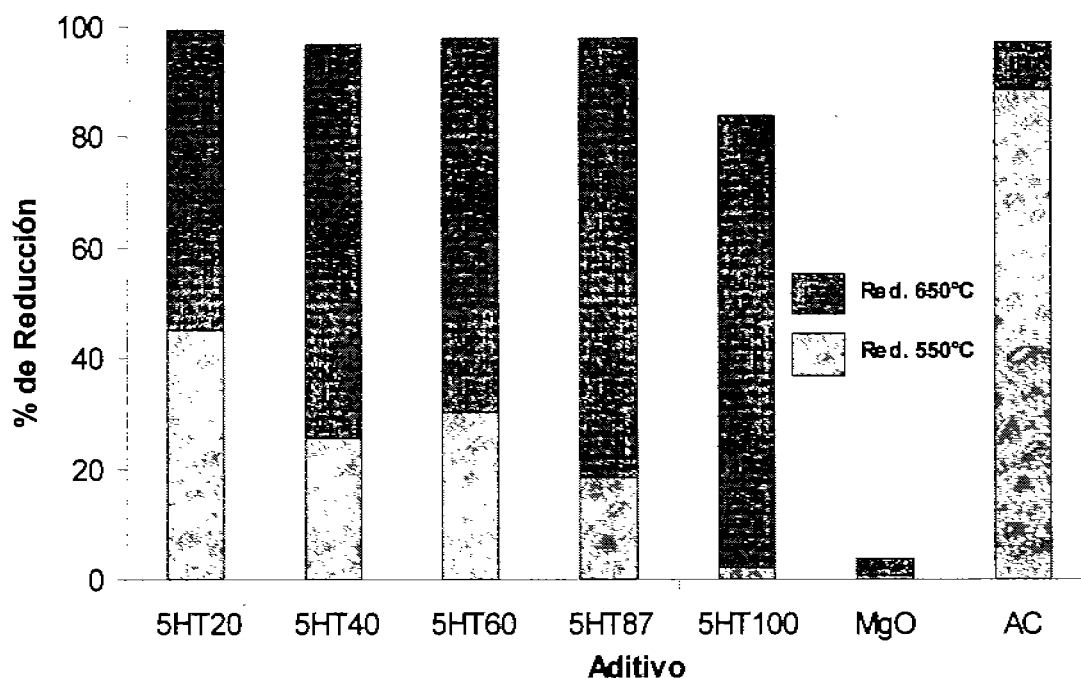


Figura 3.67. Porcentaje de Reducción a 550 y 650°C, aditivos con HT = 5.0, MgO y AC.

En la tabla 3.32, se presentan los resultados de la velocidad de reducción a 550 y 650°C, notándose que la regeneración de los materiales a 550°C es lenta. La velocidad de reducción va de 10 a 49 $\mu\text{mol SO}_3/\text{g}_{\text{cat}}\text{min}$; presentando velocidades de regeneración semejantes los materiales con 20 y 60%; de igual manera las muestras 5HT100 y MgO. El aditivo comercial se regenera, 2.6 veces más rápido que los materiales con hidrotalcita 5.0.

De los materiales que contienen cerio y vanadio el más lento para regenerarse es el 5HT40.

Al exponer los materiales (serie 2) a una atmósfera reductora, a 550°C, se observa que comienzan a regenerarse lentamente, teniendo en cinco minutos una

reducción menor a 2%, en tanto que el aditivo comercial, en el mismo tiempo, se regenera cerca del 5% (figura 3.68).

Tabla 3.32. Porcentaje de Reducción y Velocidad de Reducción con H_2 a 550 y 650°C de los materiales con hidrotalcita Mg/Al=5.0, MgO y AC.

Muestra	% Reducción		% Reducción Total	Vel. Reducción (min^{-1})		Vel. Reducción ($\mu\text{mol SO}_3/\text{g}_{\text{cat}}\text{min}$)	
	550°C	650°C		550°C ⁽¹⁾	650°C ⁽²⁾	550°C ⁽¹⁾	650°C ⁽²⁾
5HT20	45.0	54.4	99.4	0.40	3.6	48.7	448.8
5HT40	25.6	71.2	96.8	0.14	3.7	17.8	465.3
5HT60	30.2	67.5	97.7	0.38	8.5	48.0	1,068.0
5HT87	18.5	79.3	97.8	0.22	7.3	28.0	905.8
5HT100 ⁽³⁾	2.0	81.7	83.7	0.09	2.0	10.0	250.1
MgO	0.6	3.1	3.7	0.10	0.2	11.5	19.0
AC ⁽⁴⁾	88.3	8.7	97.0	1.00	1.1	127.0	144.6

(1) Calculada a 5 minutos iniciales

(2) Calculada a 4 minutos iniciales

(3) La muestra no contiene CeO_2 ni V_2O_5 .

(4) Aditivo comercial.

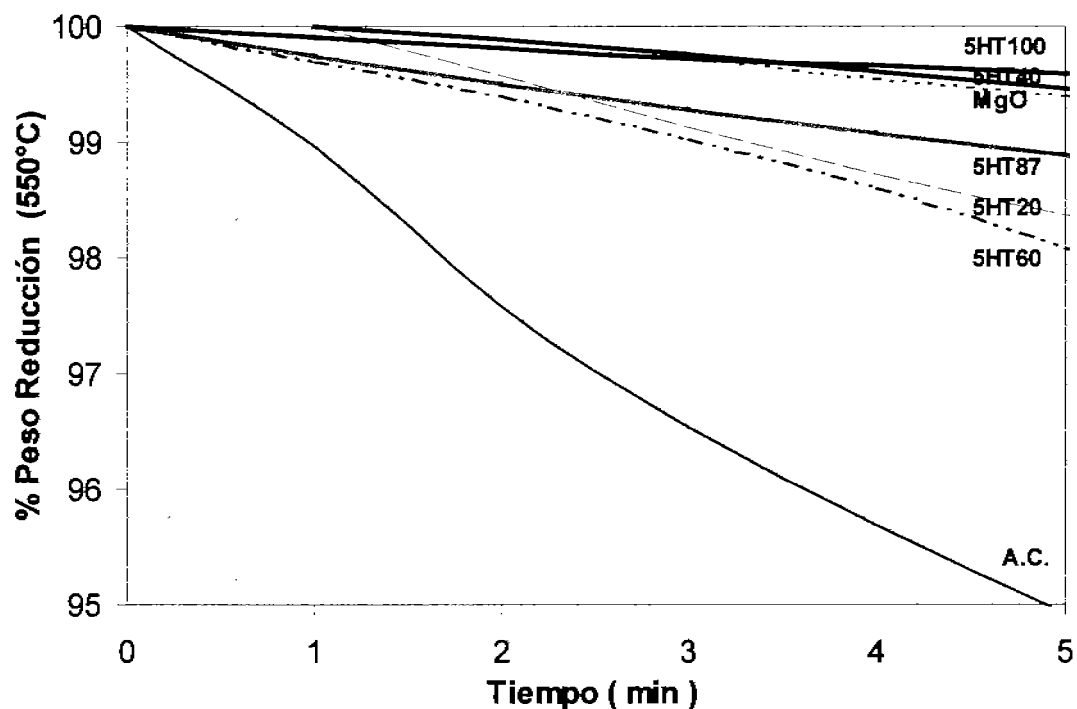


Figura 3.68. Reducción con H_2 a 550°C, aditivos con HT = 5.0, MgO y AC.

A 650°C la velocidad de reducción, en los aditivos soportados y modificados con Ce y V, se incrementa con la concentración de hidrotalcita hasta un máximo que corresponde con el material que contiene 60%; la velocidad de regeneración de éste aditivo se incrementa de 48.0 $\mu\text{mol SO}_3/\text{g}_{\text{cat}} \text{ min}$ a 550°C hasta 1,068.0 a 650°C.

Los materiales con 20 y 40% de hidrotalcita, presentan velocidades de regeneración similares. El aditivo 5HT100 se regenera solo el 83% con una velocidad de 250.1 $\mu\text{mol SO}_3/\text{g}_{\text{cat}} \text{ min}$, siendo el más lento de la serie. El aditivo comercial a 650°C se regenera lentamente, posiblemente porque a 550°C se ha reducido casi el 90%.

La regeneración de los aditivos a 650°C, a los 4 minutos iniciales, se muestra de manera gráfica en la figura 3.69; en ésta se observa que el aditivo 3HT60 se regenera en cuatro minutos cerca del 35%.

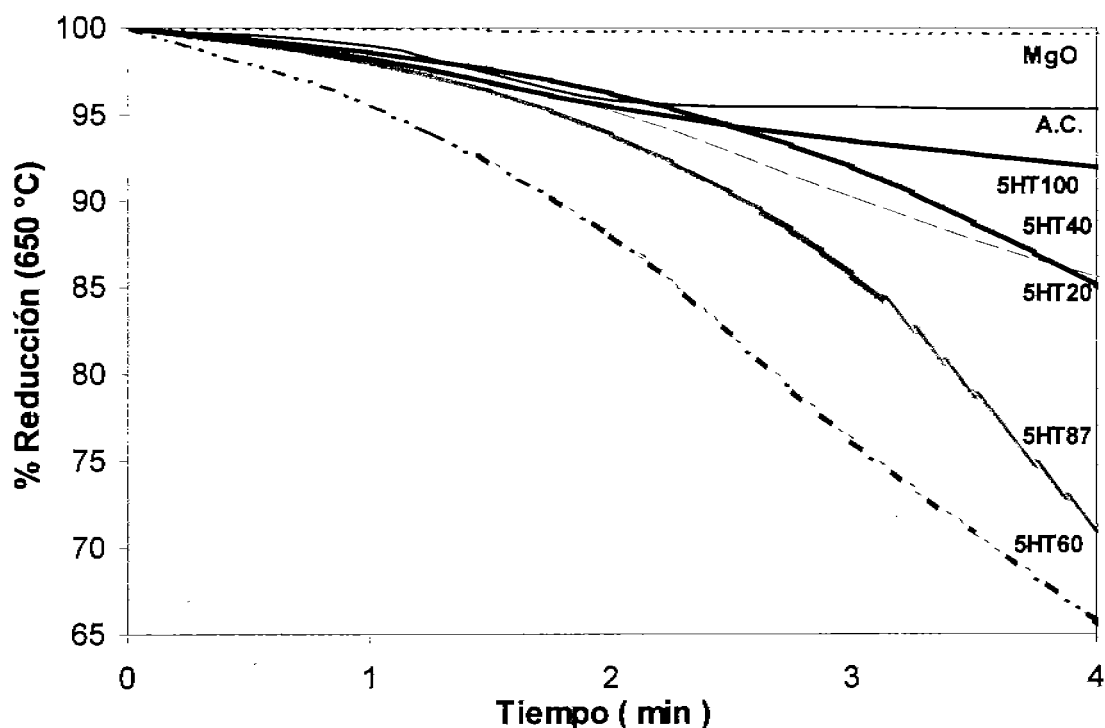


Figura 3.69. Reducción con H_2 a 650°C, aditivos con HT = 5.0, MgO y AC.

3.2.1.3 Hidrotalcitas Mg/Al = 3.0 y 5.0 soportadas y modificadas con CeO_2 y V_2O_5

3.2.1.3.1 Comparación de la Eficiencia y Velocidad de Adsorción de SO_x

Comparando los tiempos y capacidad de adsorción de los aditivos preparados con hidrotalcita Mg/Al=3.0 y 5.0, se tiene que ambas series se saturan en promedio en el mismo tiempo, pero los materiales que contienen la relación 5.0 presentan mayor eficiencia de adsorción (figura 3.70). Lo anterior se explica, partiendo de que la relación 5.0 contiene mucho más magnesio, como se evidencia en los resultados de difracción de rayos X, los cuales indican que existe una alta concentración de óxido de magnesio (especie básica) presente en el aditivo con una mayor cristalinidad y estructura bien definida, para el caso de la relación 5.0.

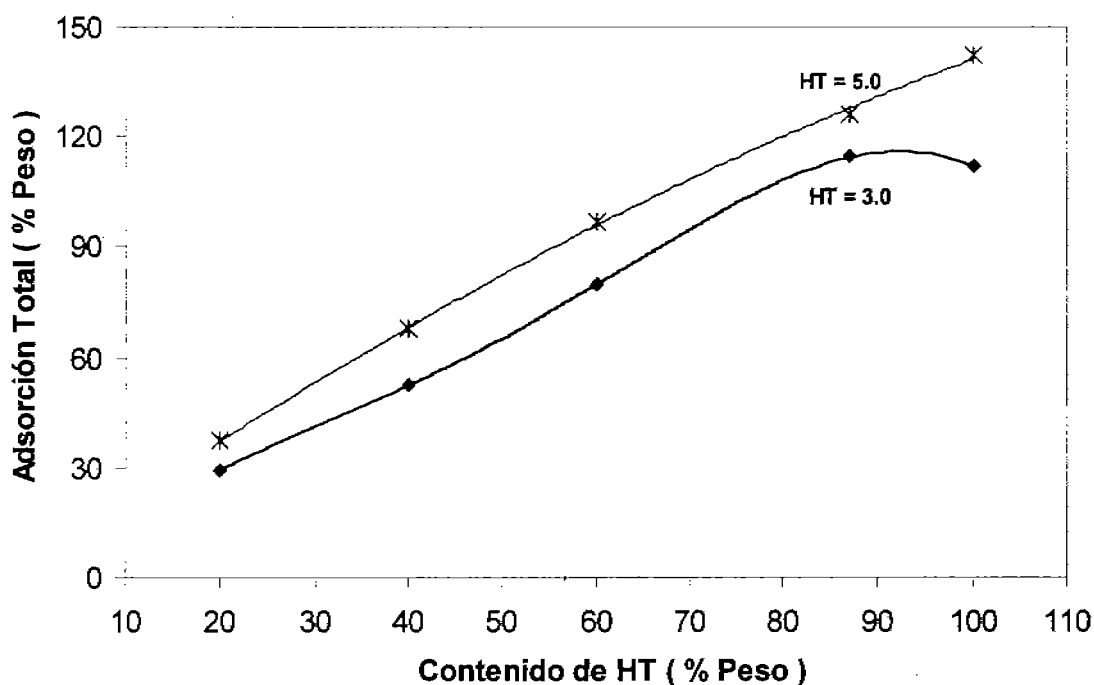


Figura 3.70. Comparación de la Capacidad de Adsorción de SO_3 a 650°C para los materiales con hidrotalcita Mg/A = 3.0 y 5.0.

Dado de que los aditivos adsorben diferentes cantidades de SO_3 y presentan áreas distintas, se tiene que la cantidad de SO_3 adsorbido por unidad de área superficial es distinta, tabla 3.33.

Tabla 3.33. Cantidad de SO_x adsorbido/ m^2 para los aditivos de hidrotalcita $\text{Mg}/\text{Al}=3.0$ y 5.0 .

Aditivo	Area superficial $\text{m}^2 / \text{g}_{\text{cat}}$	Adsorción total $\text{mmol SO}_3 / \text{g}_{\text{cat}}$	$\frac{\mu\text{mol SO}_3}{\text{m}^2}$
3HT20	56	3.42	61.0
3HT40	102	6.70	65.8
3HT60	163	10.51	64.5
3HT87	246	14.31	58.0
3HT100	252	14.04	55.7
5HT20	56	4.66	83.2
5HT40	96	8.51	88.6
5HT60	145	12.08	83.3
5HT87	210	15.78	75.1
5HT100	210	17.76	84.5

De todos los aditivos, los que adsorbieron mayor cantidad de SO_3 por unidad de área, son los preparados con la relación 5.0 en comparación con la 3.0, lo que indica que al tener mayor cantidad de magnesio en los materiales existe más fase activa que adsorba las moléculas ácidas. Para ambas series se observa que los aditivos modificados con cerio y vanadio presentan un comportamiento similar, teniendo entre 40 y 60% de hidrotalcita el máximo de SO_3 atrapado por unidad de área.

La cantidad de SO_3 por unidad de área que adsorben los materiales para las relaciones Mg/Al de 3.0 y 5.0, en función de la concentración de hidrotalcita, se presenta en la figura 3.71.

Con respecto a la velocidad de captura, figura 3.72, los aditivos con 40 y 87% de hidrotalcita 3.0, se saturan a una rapidez mayor siendo de aproximadamente 1.2 veces la de sus correspondientes en relación 5.0. La muestra 3HT20 es la más lenta y el 5HT100 la más rápida.

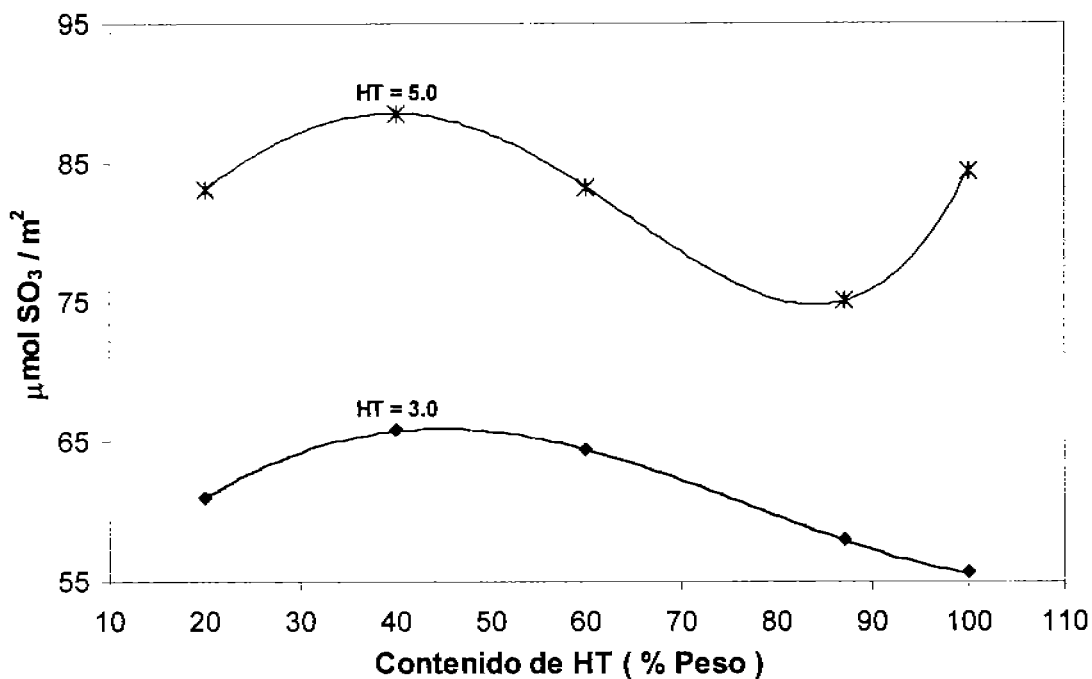


Figura 3.71. Comparación de la Adsorción de SO₃ y CO₂ por unidad de área en función del contenido de hidrotalcita para Mg/Al=3.0 y 5.0.

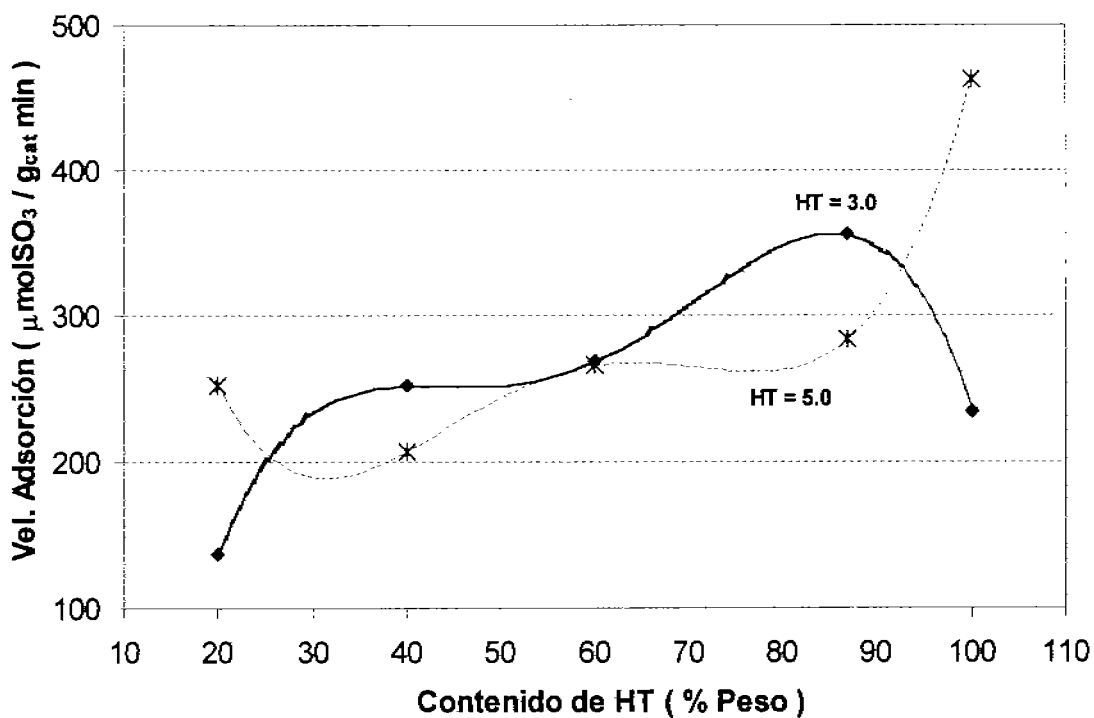


Figura 3.72. Comparación de la Velocidad de Adsorción a 650°C, materiales con hidrotalcita Mg/Al = 3.0 y 5.0.

Los aditivos 3HT60 y 5HT60 presentan velocidades similares, no obstante que la muestra con hidrotalcita 5.0 se satura con una mayor cantidad de SO_3 debido a que contiene mayor cantidad de MgO ; lo anterior puede explicarse considerando que la molécula de SO_3 reacciona con las moléculas de óxido de magnesio presentes en la superficie del aditivo y posteriormente con las del bulk, por ende al existir más magnesio en la muestra con relación 5.0 el Mg en el bulk es más difícil de reaccionar con el SO_3 por efectos de difusión y transferencia de masa [29,30].

3.2.1.3.2 Comparación de Regeneración y Velocidad de Reducción.

Con relación a la velocidad de regeneración a 550°C (figura 3.73), los aditivos con contenidos de 40 a 87% de hidrotalcita, relación 3.0, se regeneran a una mayor velocidad que sus correspondientes en relación 5.0. De los aditivos mostrados en la figura mencionada, el 3HT40 es el que se reduce más rápido.

A 650°C los aditivos que se regeneran a una mayor velocidad (figura 3.74) son el 3HT87 y 5HT60, cuyas velocidades son de 1,077 y 1,068 $\mu\text{mol SO}_3/\text{g}_{\text{cat}}\text{min}$, respectivamente, ambas muestras contienen igual concentración de CeO_2 y V_2O_5 pero la primera de ellas no está soportada, lo que representa una desventaja en cuanto a la tricción en las condiciones de operación de una unidad FCC.

Los materiales puros (3HT100 y 5HT100) tienen la velocidad de regeneración más baja de todos los aditivos; adicionalmente su porcentaje de regeneración a ésta temperatura es menor del 85%. Los aditivos con 40% de hidrotalcita presentan velocidades de regeneración similares.

La velocidad de reducción a 650°C , para ambas series se presenta la figura 3.74, en ésta se observa que los aditivos en ambas relaciones de hidrotalcita presentan comportamientos similares.

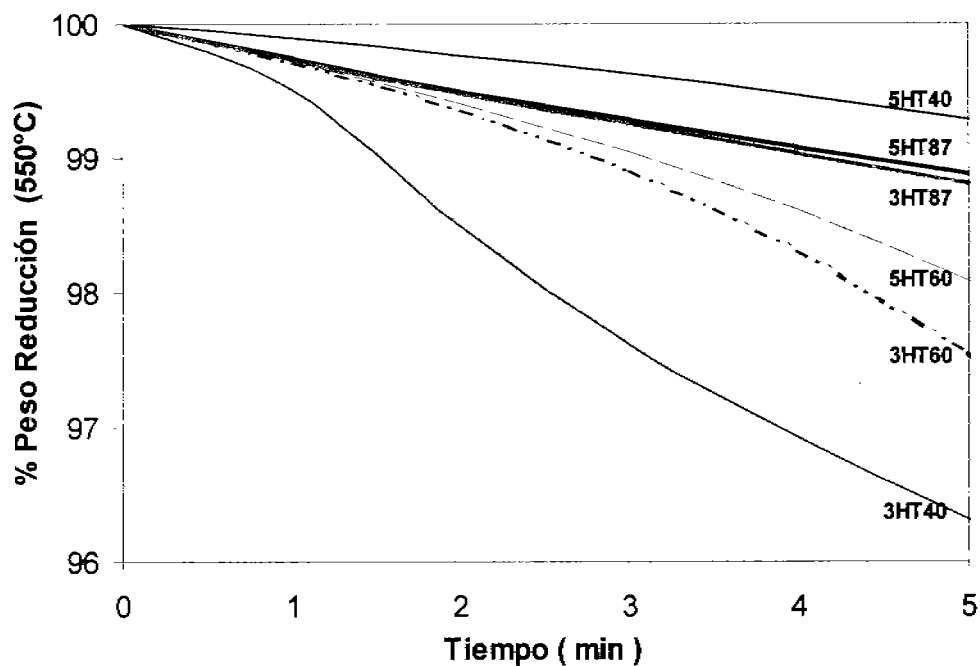


Figura 3.73. Comparación de la Reducción a 550°C, materiales con hidrotalcita Mg/Al = 3.0 y 5.0.

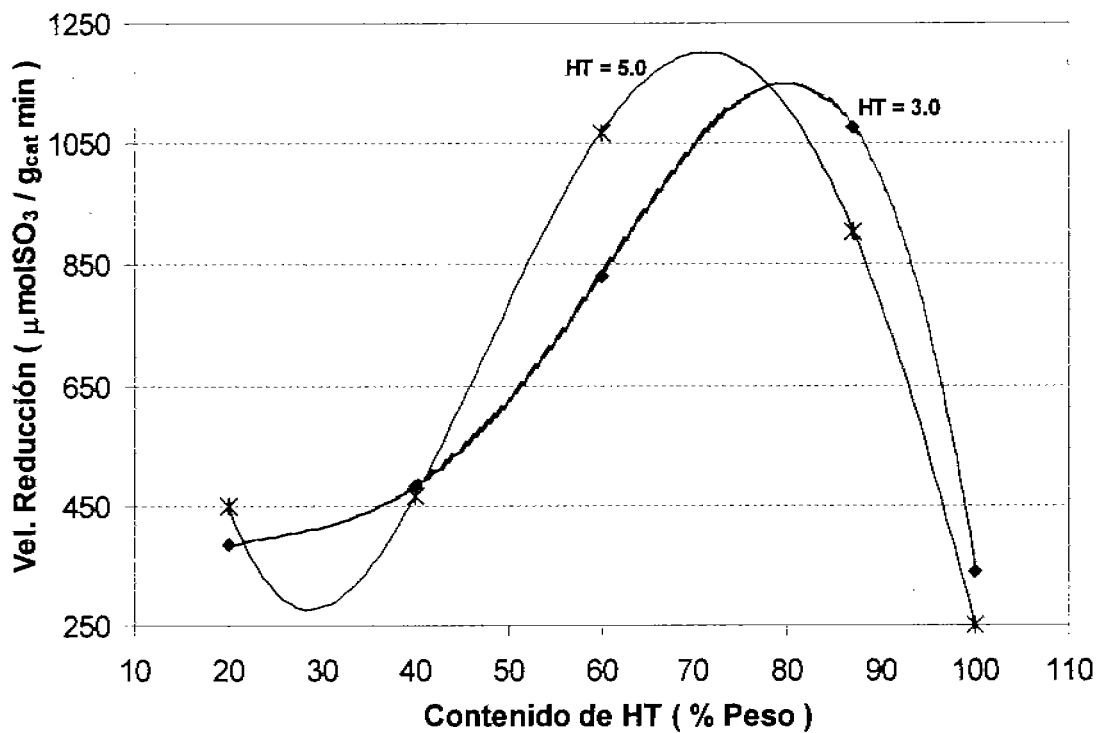
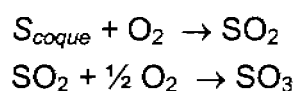


Figura 3.74. Comparación de la Velocidad de Reducción a 650°C, materiales con hidrotalcita Mg/Al = 3.0 y 5.0.

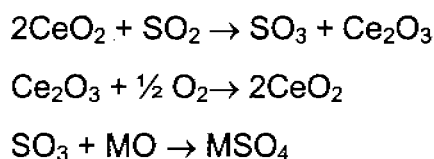
Con base en los resultados obtenidos para ambas series, se observa que éstos materiales tienen una alta capacidad de adsorción superando a aditivos comerciales como los empleados por Katalistiks International Inc. [29] (aditivos de CeO₂/MgO) y los usados por BOC Group Inc. [32] (espinela de magnesio-aluminio modificada con un metal de transición y uno de tierras raras) los cuales presentan una eficiencia de adsorción del 17 al 28% en peso, respectivamente, capacidad similar a la del aditivo preparado con 20% de hidrotalcita relación 3.0.

3.2.1.4 Hidrotalcitas Mg/Al = 3.0 soportadas en arcilla y modificadas con CeO₂

La literatura señala que los aditivos de reducción de SO_x deben contar con una serie de requerimientos para reducir de manera eficiente los óxidos de azufre. El primer requerimiento es la oxidación del azufre a SO₂, el cual bajo las condiciones de operación del regenerador (atmósfera oxidante y temperatura de 650 – 675°C) es favorecido sobre el SO₃ en una relación molar SO₃ / SO₂ de 0.1 [33-35].



El siguiente paso es la oxidación de SO₂ a SO₃, para este fin se requiere que el aditivo contenga óxidos metálicos que promuevan dicha oxidación para realizar la formación del sulfato [36]. Las reacciones de oxidación de SO₂ empleando CeO₂ son las siguientes:



Finalmente se requiere la reducción del sulfato metálico, que se lleva a cabo en el reactor (riser) de la unidad FCC, en una atmósfera reductora. Teniendo nuevamente el aditivo para comenzar otro ciclo de adsorción-reducción.

Tomando como base lo anterior, a las hidrotalcitas 3.0 y 5.0 se le adicionaron diferentes cantidades de CeO_2 con el propósito de ver el efecto promotor de oxidación del SO_2 a SO_3 y que la reacción de formación del sulfato sea más rápida.

3.2.1.4.1 Eficiencia y Velocidad de Adsorción de SO_x

El tiempo promedio de saturación de esta serie de materiales (serie 3) es de más o menos 60 minutos; teniendo que su eficiencia de adsorción (captura de SO_3) disminuye del 54 al 49% al incrementarse el contenido de CeO_2 . Lo anterior puede explicarse tomando como base los resultados de difracción de rayos X, los cuales indican que la intensidad del óxido de magnesio (especie básica que captura el SO_3) en los aditivos es similar, y adicionalmente se tiene presente la fase de CeO_2 cristalino altamente concentrado en la superficie, llevando con ello a una menor cantidad de sitios básicos expuestos para la adsorción de SO_3 .

En la tabla 3.34 y figura 3.75 se presentan los resultados de adsorción total y velocidad de adsorción para los aditivos de la serie 3; en ésta se observa que contrario a lo esperado al incrementarse el contenido de cerio en los materiales, la velocidad de captura de SO_3 disminuye de 270 a $174.5 \mu\text{mol SO}_3/\text{g}_{\text{cat}} \text{ min}$.

Tabla 3.34. Adsorción de SO_x a 650°C de materiales con hidrotalcita 3.0, modificados con CeO_2 .

Muestra	Adsorción Total (% peso)	Adsorción a 15 min. (% peso)	Vel. Adsorción (min^{-1}) ⁽¹⁾	Vel. Adsorción ⁽¹⁾ ($\mu\text{mol SO}_3/\text{g}_{\text{cat}} \text{ min}$)
3Ce00	54.8	32.4	2.2	270.0
3Ce07	53.0	27.2	1.8	226.0
3Ce10	51.3	23.9	1.6	198.0
3Ce14	49.4	20.9	1.4	174.5
3HT40 ⁽²⁾	52.7	30.2	2.0	251.7

(1) Calculada a 15 minutos iniciales

(2) Muestra que contiene 40% de hidrotalcita, 10% de CeO_2 y 3% de V_2O_5 , (Resultados tomados de la tabla 3.24.)

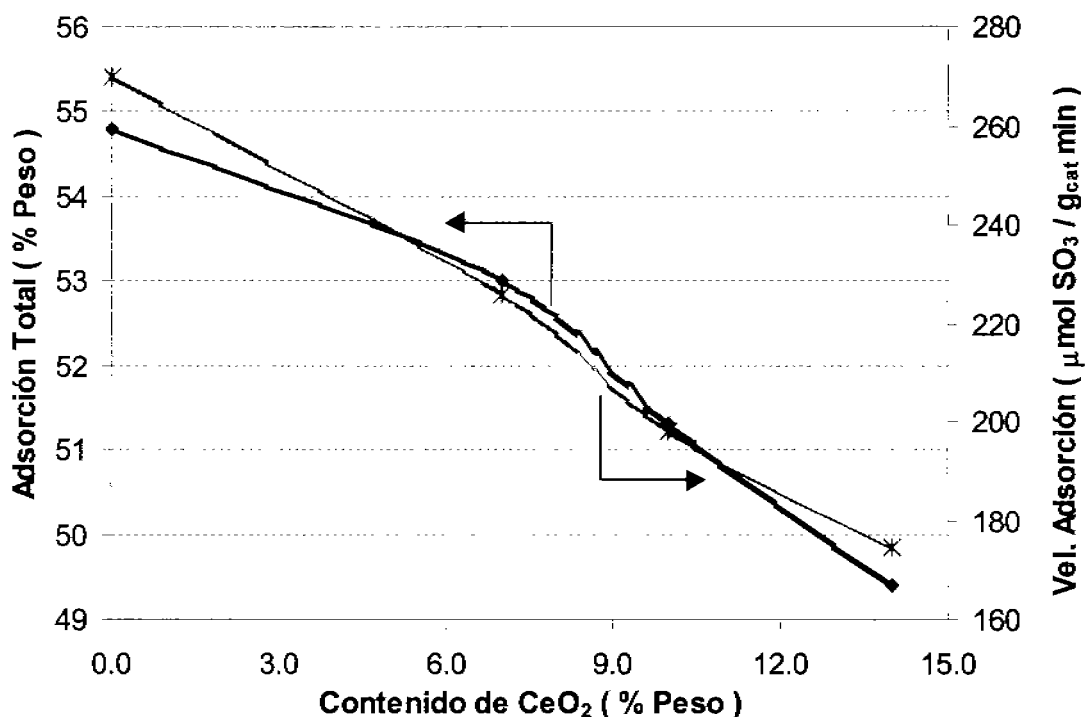


Figura 3.75. Capacidad y Velocidad de Adsorción de SO₃ a 650°C, aditivos con hidrotalcita Mg/Al = 3.0 modificados con CeO₂

En esta serie de materiales el que presenta la mayor velocidad de captura es el 3Ce00, aditivo que contiene únicamente 40% de hidrotalcita y 60% de caolinita, se tiene entonces que la velocidad está dada únicamente por la hidrotalcita calcinada, ya que como se mencionó anteriormente la arcilla no participa en el proceso de adsorción.

Se tiene que el CeO₂ es un óxido metálico que promueve la oxidación del SO₂ a SO₃, para que se lleve posteriormente la formación del sulfato metálico; pero los resultados muestran que al incrementarse el contenido del metal promotor disminuye la velocidad de adsorción de SO₃; lo que nos sugiere que no se está dando la oxidación del SO₂ a SO₃ llevando con ello a una baja velocidad debido a la baja concentración de especie reactiva (SO₃). Aunque se tiene la evidencia de que se tiene presente cerianita en los materiales, tal como lo demuestran los resultados de difracción de rayos X, este metal no está funcionando.

La adsorción de SO_3 a 650°C a los 15 minutos iniciales se muestra en la figura 3.76, observándose que el aditivo que no contiene el metal promotor (cerio) incrementa su peso cerca del 40%, debido a la captura de la molécula ácida, a diferencia de las otras muestras que solo tienen un aumento de aproximadamente 25%.

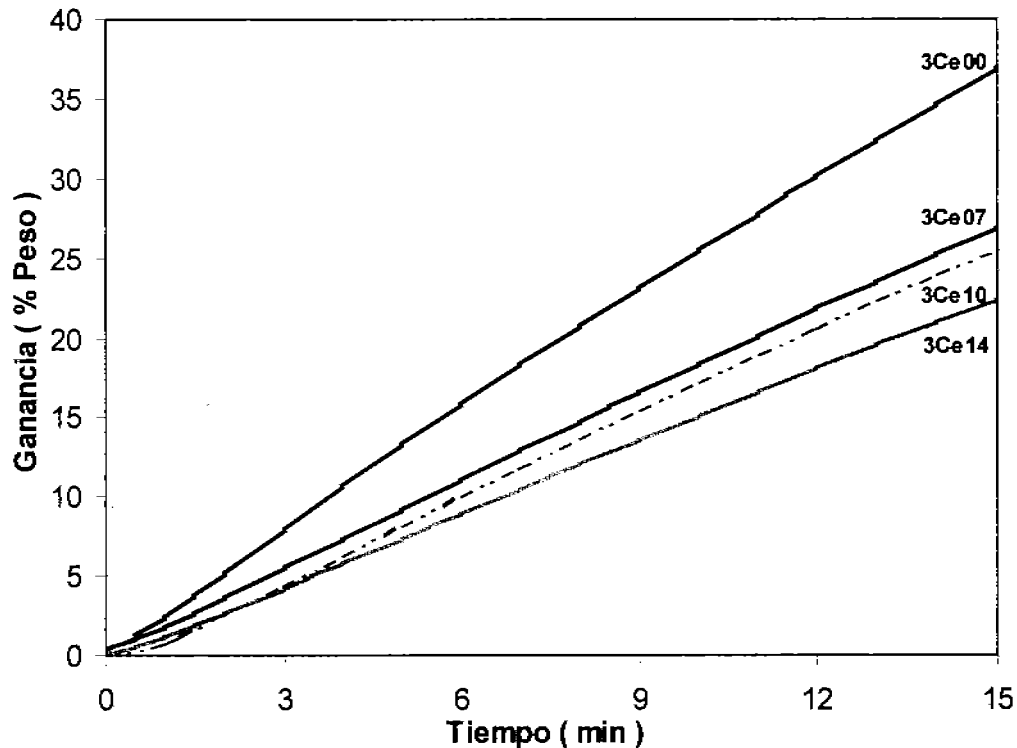


Figura 3.76. Adsorción de SO_3 a 650°C , aditivos con HT 3.0 modificados con CeO_2

Como referencia en la tabla 3.34 se incluyen los resultados de la muestra 3HT40; al comparar la adsorción de este aditivo con la serie 3 se observa que adsorben cantidades similares, sin embargo la velocidad de adsorción del 3Ce00 es 1.1 veces la del 3HT40.

Comparando las velocidades de adsorción de los materiales 3Ce10 y 3HT40 se observa que la del primero es 0.8 veces la del 3HT40, lo cual nos podría indicar que aunque ambos aditivos tienen la misma concentración de cerio e hidrotalcita el vanadio contenido en el aditivo 3HT40 está ayudando en la

velocidad de adsorción, pero más adelante se estudia el efecto de este metal promotor en los materiales.

Finalmente la tendencia de los resultados de adsorción, velocidad de adsorción y las propiedades texturales son similares a las encontradas por W. C. Cheng et. al. [38] quienes probaron aditivos SO_x basados en MgO y Al₂O₃ con diferentes cantidades de cerio teniendo que la evaluación de estos materiales a condiciones de FCC presentan baja actividad de oxidación y baja velocidad de adsorción y lo atribuyen a que existe sinterización del cerio (crecimiento del tamaño del cristal) ocasionada por la débil interacción entre el óxido de magnesio y/o la Al₂O₃ con el cerio llevando así a una disminución en el área superficial de los materiales.

3.2.1.4.2 Regeneración y Velocidad de Reducción

Posterior a la adsorción de SO₃, se realizó la remoción del sulfato formado mediante la reducción con hidrógeno a 550 y 650°C. Se observa que después de aproximadamente una hora de tener en contacto el aditivo con hidrógeno a 550°C la reducción de los materiales es entre el 10 y 12.5% pero al incrementarse la temperatura a 650°C y dejar los aditivos por espacio de una hora, la regeneración se eleva llegando a ser más del 97% (figura 3.77).

La velocidad con que se reducen los materiales, se determinó a dos temperaturas (tabla 3.35), observándose que el aumento de esta variable la favorece.

La regeneración a 550°C es lenta, se observa que al incrementarse la concentración de CeO₂ la velocidad de reducción disminuye de 27.5 a 11.5 μmol SO₃/g_{cat}min. La velocidad de regeneración del aditivo que no contiene cerio (3Ce00) es 2.4 veces la de la muestra con una concentración de 14% de CeO₂. Lo

anterior indica, que la acción del cerio no es la de ayudar al material a regenerarse.

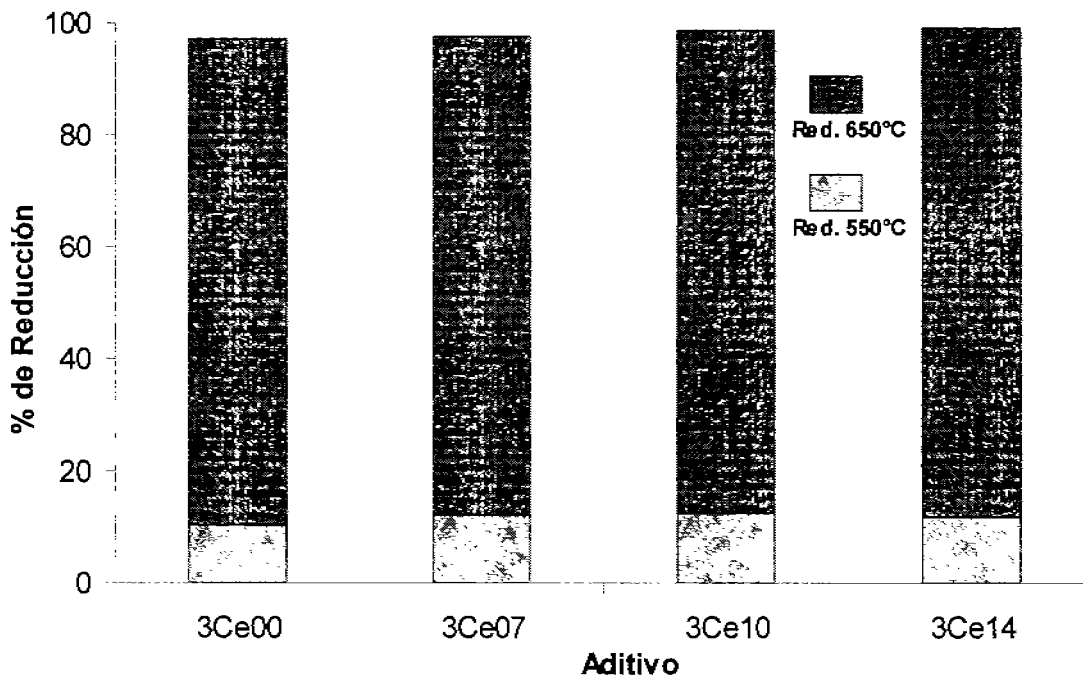


Figura 3.77. Porcentaje de Reducción a 550 y 650°C, aditivos con HT 3.0 modificados con CeO₂

Tabla 3.35. Porcentaje de Reducción y Velocidad de Reducción con H₂ a 550 y 650°C, aditivos con hidrotalcita Mg/Al = 3.0.

Muestra	% Reducción		% Reducción Total	Vel. Reducción (min ⁻¹)		Vel. Reducción (μmol SO ₂ /g _{cat} min)	
	550°C	650°C		550°C ⁽¹⁾	650°C ⁽²⁾	550°C ⁽¹⁾	650 ⁽²⁾
3Ce00	10.2	87.1	97.3	0.22	1.8	27.5	221.7
3Ce07	12.0	85.5	97.5	0.16	1.7	20.5	220.5
3Ce10	12.5	86.2	98.7	0.14	1.5	17.5	187.6
3Ce14	11.7	87.4	99.1	0.10	1.3	11.5	163.0
3HT40 ⁽³⁾	60.0	37.6	97.6	0.74	3.9	91.9	482.3

(1) Calculada a 5 minutos iniciales

(2) Calculada a 4 minutos iniciales

(3) Muestra que contiene 40% de hidrotalcita, 10% de CeO₂ y 3% de V₂O₅, (Resultados tomados de la tabla 3.24.)

En la figura 3.78, se observa que al primer minuto de iniciar la regeneración a 550°C, todos tienen una velocidad similar, excepto el aditivo 3Ce14 que lo hace muy lentamente. Los aditivos en atmósfera reductora se regeneran lentamente, logrando reducirse en cinco minutos no más del 1%, como el caso del material 3Ce00.

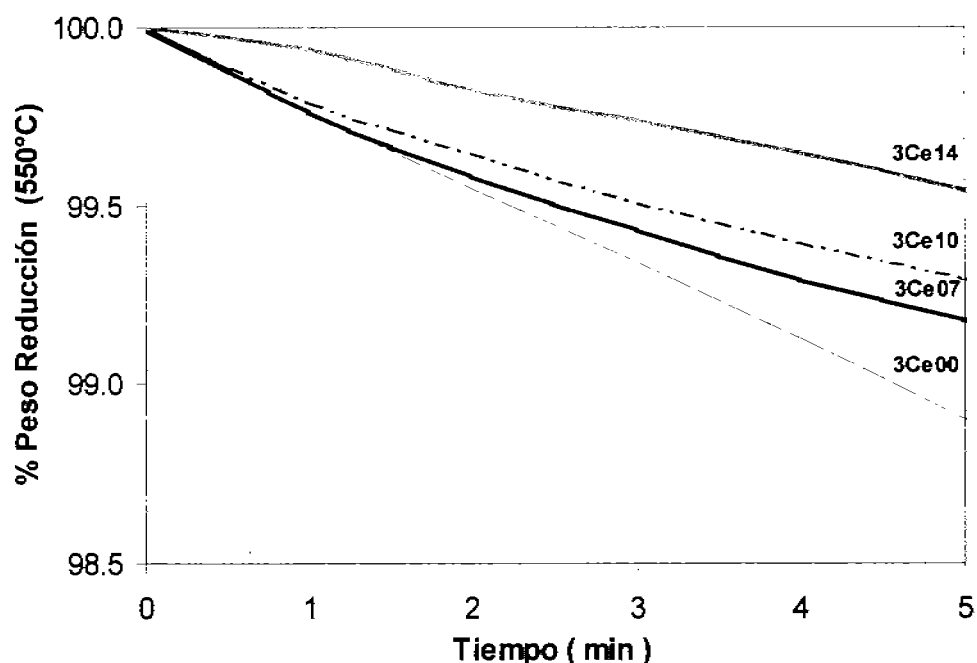


Figura 3.78. Reducción con H_2 a 550°C, a los 5 minutos iniciales, aditivos con hidrotalcita $Mg/Al = 3.0$ modificados con CeO_2 .

Comparando la reducción a 500°C, de los aditivos de la serie 3 con la del aditivo 3HT40 (último renglón de la tabla 3.35) se tiene que este último en una hora se regenera 60% a una velocidad de $91.9 \mu mol SO_3 / g_{cat}min$, superando con ello a la serie 3, lo que hace suponer que aunque contienen todos la misma concentración de hidrotalcita y de cerio el vanadio, contenido en el aditivo 3HT40, está ayudando en la reducción del material, pero más adelante se estudia el efecto de este metal en los aditivos.

La regeneración de los materiales a 650°C se ve favorecida, observándose que en cuatro minutos se han reducido aproximadamente entre 5 y 7% (figura 3.79). El aditivo que se reduce más rápido es el que no está modificado con cerio

(3Ce00), siendo de 2.4 veces la velocidad de reducción de la muestra con una concentración de 14% del metal óxido – reductor. No obstante que el aditivo se regenera más rápido solo alcanza a regenerarse 97.3%. Los aditivos de la serie 3 presentan una baja velocidad reducción con respecto al 3HT40 (último renglón de la tabla 3.35) el cual se regenera a $482.3 \mu\text{mol SO}_3 / \text{g}_{\text{cat}}\text{min}$. Comprobando así que entonces que el agregar vanadio al aditivo ayuda a la reducción del material, como se estudia más adelante analizando el efecto del vanadio en los aditivos.

Las muestras que contienen cerio tienen velocidades de reducción bajas pero aún así se regeneran arriba del 97% después de la adsorción de SO_3 .

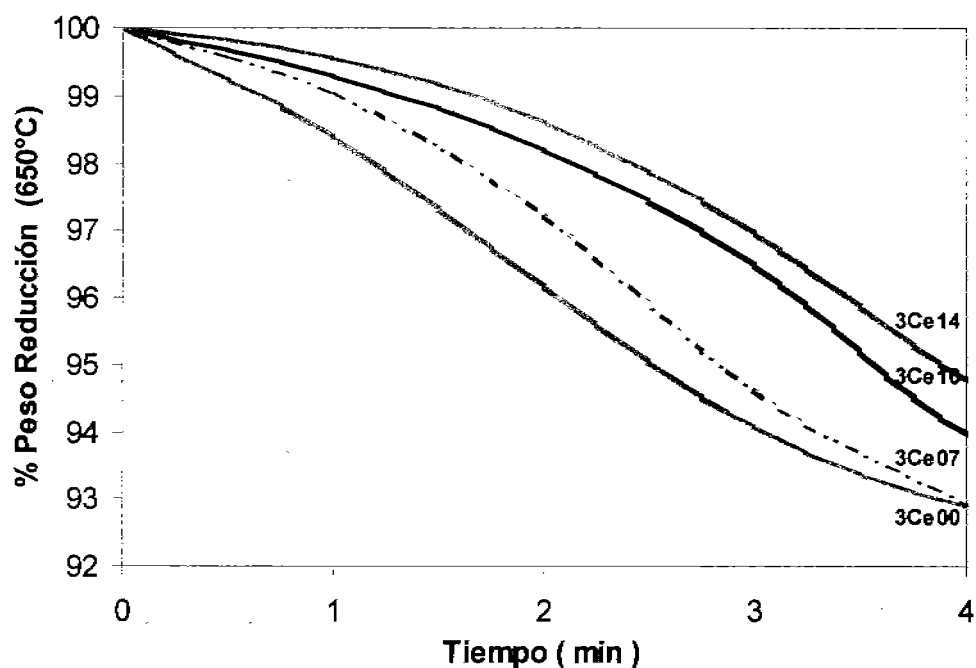


Figura 3.79. Reducción con H_2 a 650°C , a los 4 minutos iniciales, aditivos con hidrotalcita $\text{Mg}/\text{Al} = 3.0$ modificados con CeO_2 .

3.2.1.5 Hidrotalcitas Mg/Al = 5.0 soportadas en arcilla y modificadas con CeO₂

3.2.1.5.1 Eficiencia y Velocidad de Adsorción de SO_x

En promedio los aditivos de esta serie de materiales (serie 4) se saturan en aproximadamente 60 minutos. En dicho tiempo se observa que la eficiencia de adsorción total es similar en todos pero la velocidad de captura de SO₃ decrece al aumentar el contenido de cerio en los materiales. La eficiencia de captura disminuye de 65.9 a 64% y la velocidad de adsorción de 295.6 a 187.5 μmol SO₃/g_{cat} min (tabla 3.36 y figura 3.80).

Tabla 3.36. Adsorción de SO_x a 650°C de materiales con hidrotalcita 5.0, modificados con CeO₂.

Muestra	Adsorción Total (% peso)	Adsorción a 15 min. (% peso)	Vel. Adsorción (min ⁻¹) ⁽¹⁾	Vel. Adsorción ⁽¹⁾ (μmol SO ₃ /g _{cat} min)
5Ce00	65.9	35.5	2.4	295.6
5Ce07	65.7	31.3	2.1	260.2
5Ce10	64.8	27.3	1.8	227.5
5Ce14	64.0	22.5	1.5	187.5
5HT40	68.1	24.9	1.6	207.0

(1) Calculada a 15 minutos iniciales

(2) Muestra que contiene 40% de hidrotalcita, 10% de CeO₂ y 3% de V₂O₅. (Resultados tomados de la tabla 3.24.)

El aditivo 5Ce00 presenta la mayor velocidad de captura en esta serie de materiales, muestra que contiene 40% de hidrotalcita y el resto de arcilla indicando que está adsorbiendo más moléculas de SO₃ aún sin tener un metal promotor de oxidación, de igual manera que para la serie 3 se tiene que en la adsorción solo participa la hidrotalcita.

Se tiene que el CeO₂ es un óxido metálico que promueve la oxidación del SO₂ a SO₃, para que se lleve posteriormente la formación del sulfato metálico; pero los resultados muestran que al incrementarse el contenido del metal promotor disminuye la velocidad de adsorción de SO₃; lo que nos sugiere que no se está dando la oxidación del SO₂ a SO₃ llevando con ello a una baja velocidad debido a

la baja concentración de especie reactiva (SO_3). Aunque se tiene la evidencia de que se tiene presente cerianita en los materiales, tal como lo demuestran los resultados de difracción de rayos X, este metal no esta funcionando

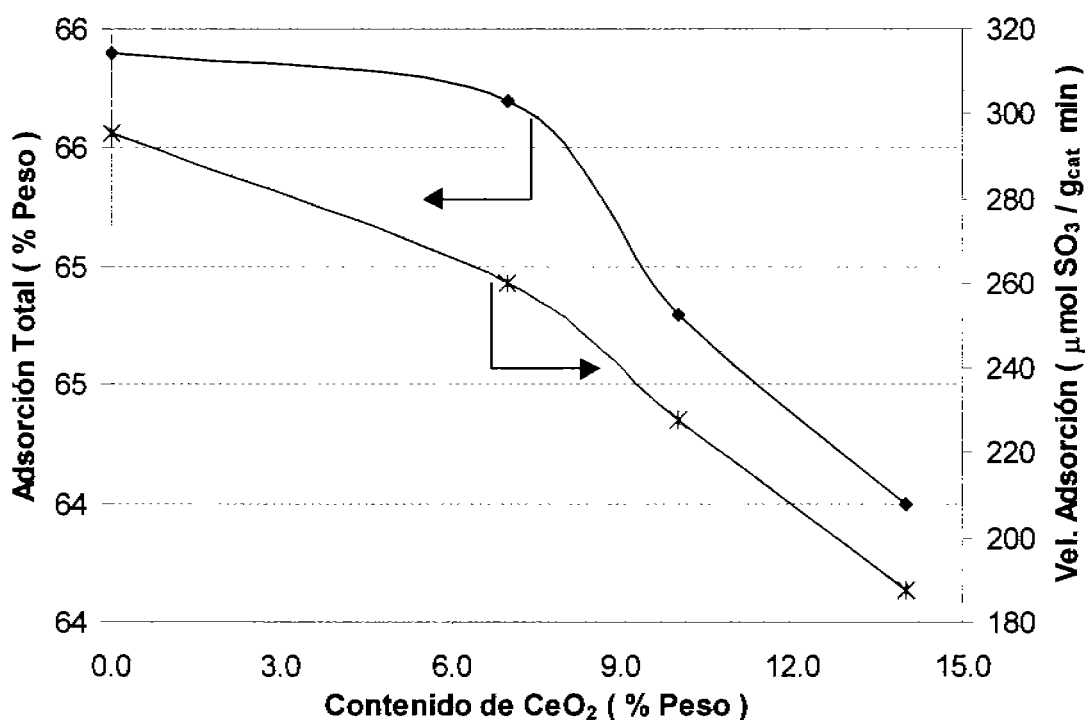


Figura 3.80. Capacidad y Velocidad de Adsorción de SO_3 a 650°C , aditivos con hidrotalcita $\text{Mg/Al} = 5.0$ modificados con CeO_2

La adsorción de SO_3 , a los 15 minutos iniciales se presenta en la figura 3.81, percibiéndose que al exponer los materiales con contenidos de 0 a 10% de cerio con la mezcla gaseosa SO_2/aire inician con la misma velocidad durante los primeros minutos, después de los cuales solo el 5Ce00 incrementa la velocidad de captura llegando a ganar en peso cerca del 36% en quince minutos. El aditivo 5Ce14 comienza a saturarse después de pasado un minuto de estar en contacto con la atmósfera oxidante, llegando en quince minutos a aumentar su peso solamente 22%.

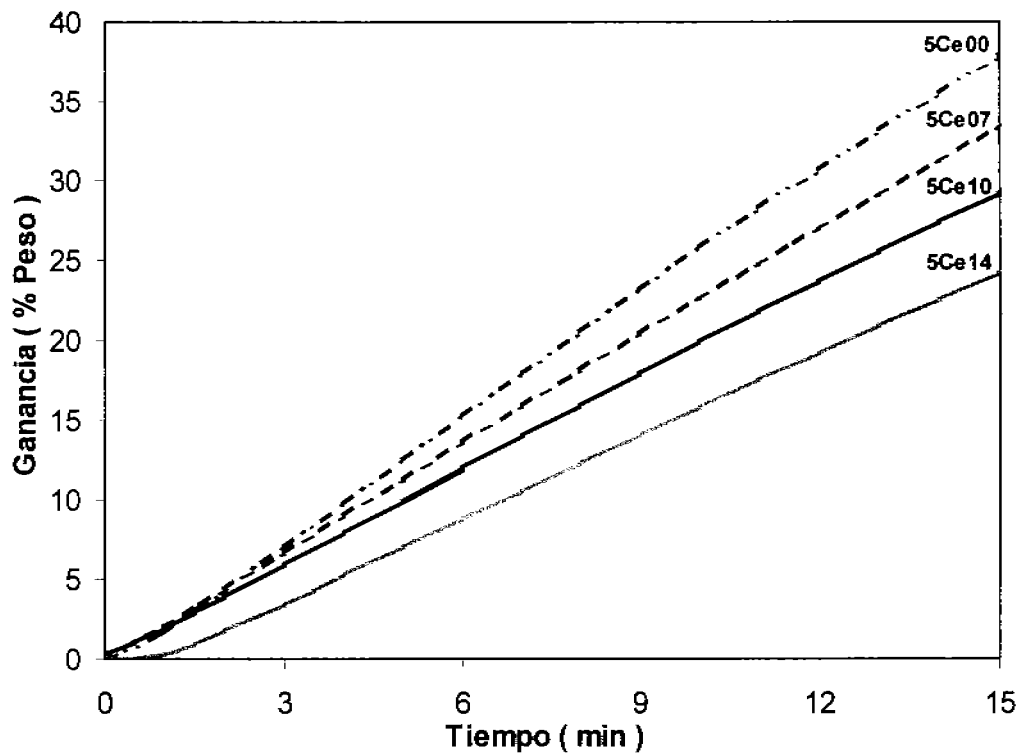


Figura 3.81. Adsorción de SO_3 a 650°C , aditivos con HT 5.0 modificados con CeO_2

En la tabla 3.36 se incluyen los resultados de la muestra 5HT40 y se tiene que al comparar la eficiencia de adsorción de este aditivo con la de la serie 4 se tiene que adsorbe una cantidad mayor, no obstante la velocidad de adsorción del aditivo 5Ce00 es aproximadamente 43% mayor a la del material 5HT40.

La tendencia de los resultados de adsorción, velocidad de adsorción y las propiedades texturales son similares a los de la serie 3.

3.2.1.5.2 Regeneración y Velocidad de Reducción

Después de adsorber el SO_3 se lleva a cabo su remoción, exponiendo los materiales a una atmósfera reductora (H_2). Se nota que después tener en contacto con hidrógeno a 550°C , por espacio de una hora, la serie se regenera entre 8.8 y 10.5% y al incrementarse la temperatura a 650°C (durante una hora) la regeneración de los aditivos es en promedio de 98% (figura 3.82).

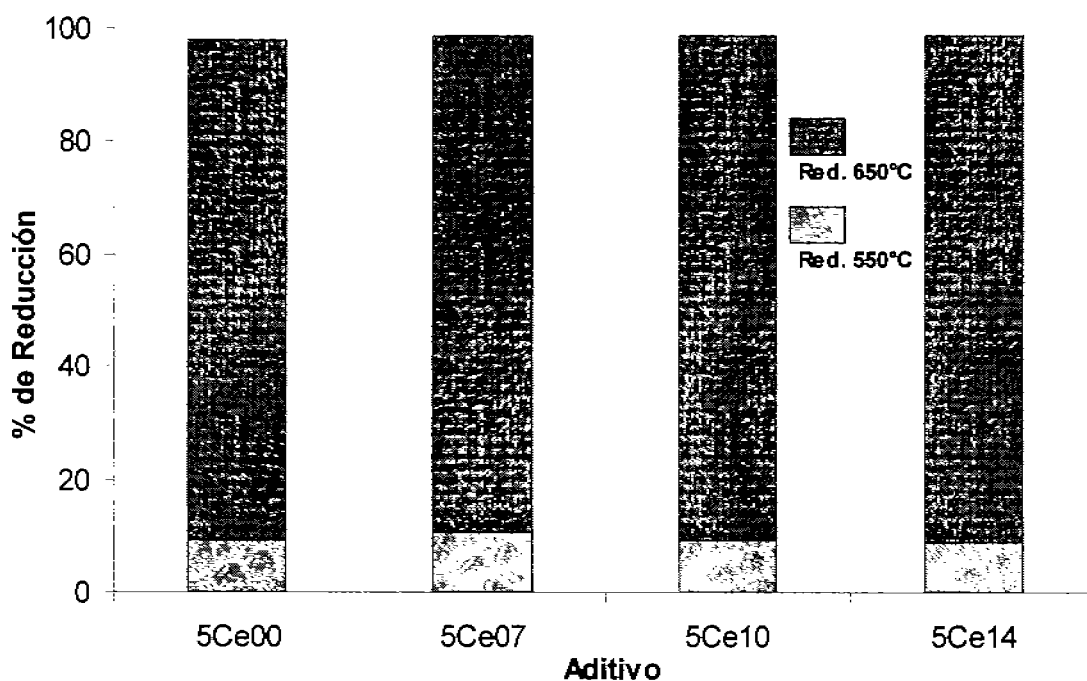


Figura 3.82. Porcentaje de Reducción a 550 y 650°C, aditivos con HT 5.0 modificados con CeO₂

La velocidad con que se reducen los materiales, se determinó a dos temperaturas (tabla 3.37), observándose que el aumento de esta variable la favorece.

Tabla 3.37. Porcentaje de Reducción y Velocidad de Reducción con H₂ a 550 y 650°C, con hidrotalcita Mg/Al=5.0.

Muestra	% Reducción		% Reducción Total	Vel. Reducción (min ⁻¹)		Vel. Reducción (µmol SO ₃ /g _{cat} ·min)	
	550°C	650°C		550°C ⁽¹⁾	650°C ⁽²⁾	550°C ⁽¹⁾	650 ⁽²⁾
5Ce00	9.1	88.9	98.0	0.3	1.4	42.2	178.5
5Ce07	10.5	88.0	98.5	0.2	1.6	22.7	202.5
5Ce10	9.3	89.3	98.6	0.1	1.4	16.0	180.2
5Ce14	8.8	89.9	98.7	0.1	1.2	12.2	146.8
5HT40	25.6	71.2	96.8	0.1	3.7	17.8	465.3

1) Calculada a 5 minutos iniciales

(2) Calculada a 4 minutos iniciales

(3) Muestra que contiene 40% de hidrotalcita, 10% de CeO₂ y 3% de V₂O₅, (Resultados tomados de la tabla 3.24.)

La remoción del sulfato a 550°C es lenta, y se tiene que al aumentarse la concentración de CeO_2 en los materiales la velocidad disminuye de 42 a 12 $\mu\text{mol SO}_3/\text{g}_{\text{cat}} \text{ min}$. El aditivo que menos se regenera a estas condiciones es el 5Ce14 siendo su velocidad 3 veces menor a la del aditivo que no contiene cerio (5Ce00). Lo anterior indica que el cerio no está ayudando al material a regenerarse a esta temperatura.

En la figura 3.83, se tiene que a 550°C el aditivo 5Ce00 comienza a regenerarse inmediatamente al ponerse en contacto en la atmósfera reductora, llegando a reducirse 2% en 5 minutos. Los materiales que contienen cerio presentan a las mismas condiciones y tiempo una regeneración cercana al 1%. El aditivo 5Ce14 es poco eficiente para regenerarse debido a que a los 3 minutos iniciales su reducción es muy lenta.

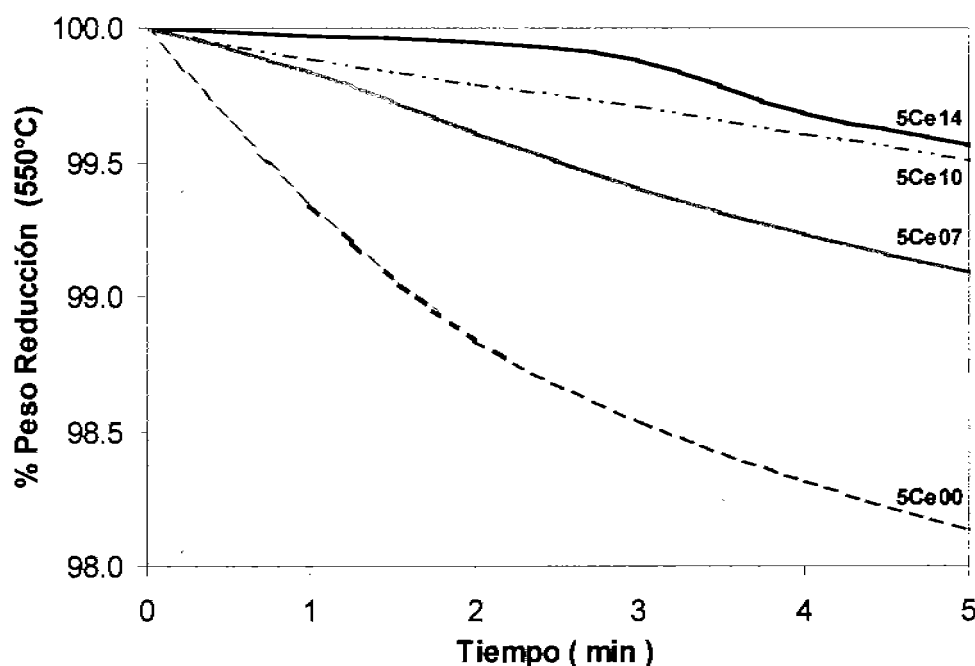


Figura 3.83. Reducción con H_2 a 550°C, a los 5 minutos iniciales, aditivos con hidrotalcita $\text{Mg}/\text{Al} = 5.0$ modificados con CeO_2 .

Comparando los aditivos que contienen la misma concentración de hidrotalcita y de cerio (5Ce10 y 5HT40) se tiene que aunque el aditivo que contiene vanadio (5HT40) se reduce a 550°C a una velocidad de aproximadamente 1.1

veces la del 5Ce10, lo que nos hace suponer que el V está ayudando al material a reducirse, pero más adelante se estudia el efecto de este metal en los aditivos.

Al incrementar la temperatura de 550°C a 650°C se ve favorecida la regeneración de los materiales, aumenta la velocidad de reducción, teniéndose que al primer minuto de haber aumentado la temperatura los materiales comienzan a regenerarse a velocidades similares (figura 3.84); pasado el primer minuto los aditivos se regeneran a diferentes velocidades siendo el más lento el 5Ce14 y el más rápido el material que contiene 7% de CeO₂. Después de cuatro minutos de tener la serie 4 en la atmósfera reductora se observa que se llegan a reducir cerca del 8%. Aún con el incremento de temperatura el cerio no ayuda de manera significativa a regenerar el aditivo.

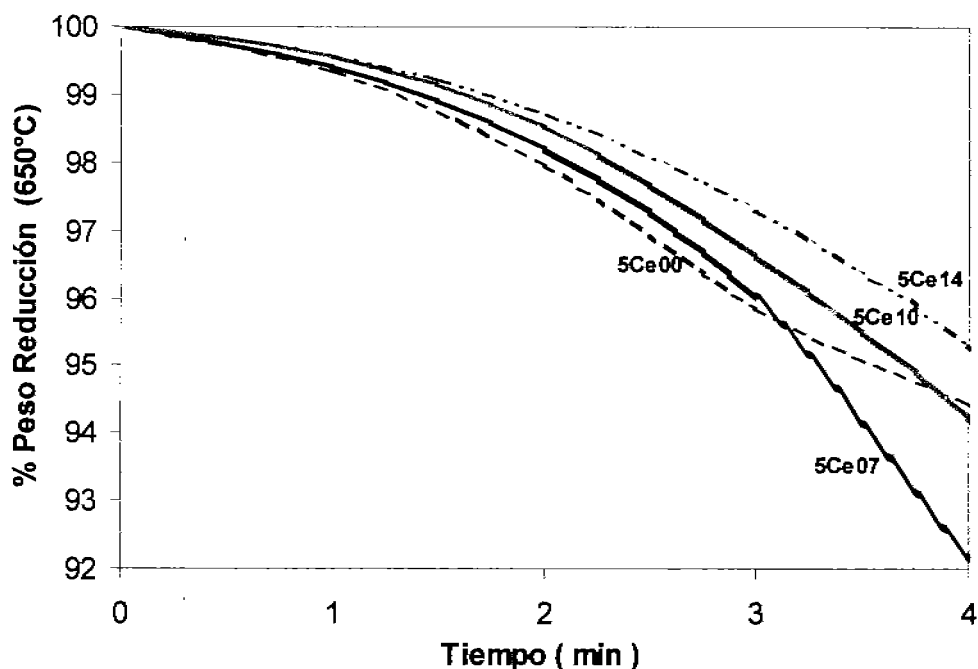


Figura 3.84. Reducción con H₂ a 650°C, a los 4 minutos iniciales, aditivos con hidrotalcita Mg/Al = 5.0 modificados con CeO₂.

Comparando, a 650°C, la regeneración total y velocidad de adsorción de la serie 4 con el aditivo 5HT40 (tabla 3.37) se observa que éste último se reduce a una velocidad de casi dos veces la del aditivo que contiene 7% de cerio con la limitante de que solo el 96.8% del SO₃ adsorbido se reduce a H₂S.

3.2.1.6 Hidrotalcitas Mg/Al = 3.0 y 5.0 soportadas en arcilla y modificadas con CeO_2

3.2.1.6.1 Comparación de Eficiencia y Velocidad de Adsorción de SO_x

Para ambas series de aditivos se tiene que se saturan aproximadamente en el mismo tiempo, una hora. La eficiencia de adsorción presenta comportamientos similares, adsorbiendo mayor cantidad de SO_3 las muestras preparadas con la relación 5.0 (figura 3.85). Lo anterior es asociado a la concentración de óxido de magnesio (especie básica) presente en los materiales.

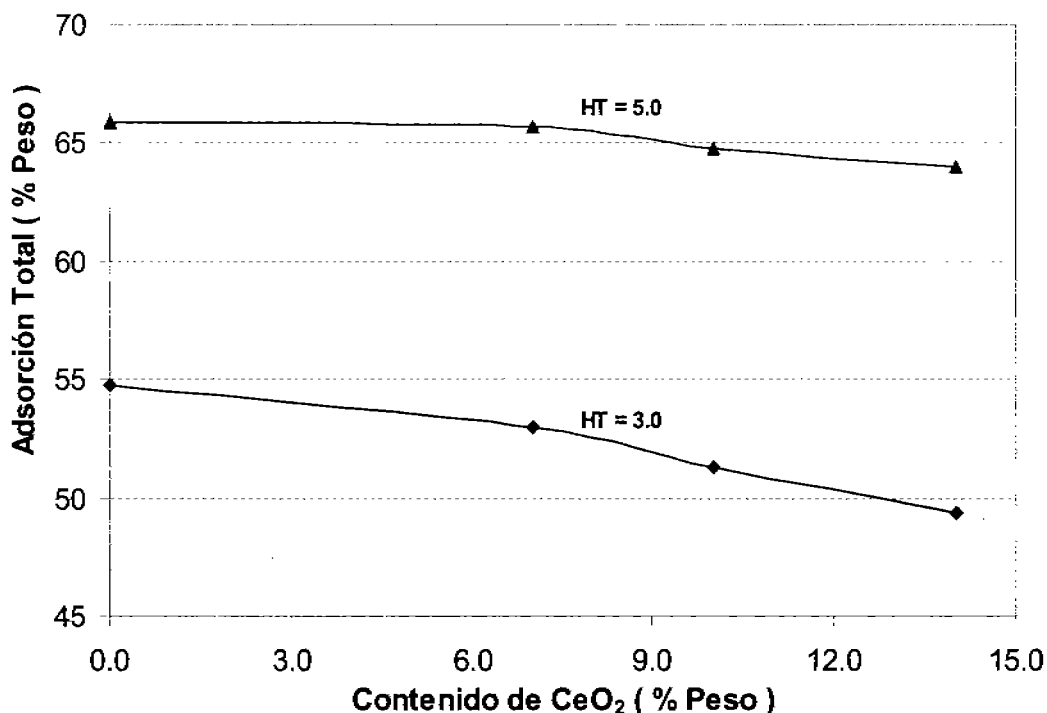


Figura 3.85. Comparación de la Capacidad de Adsorción de SO_3 a 650°C para aditivos con hidrotalcita 3.0 y 5.0 modificadas con CeO_2 .

Con relación a la velocidad de captura, figura 3.86, los aditivos con hidrotalcita 5.0, se saturan a una rapidez mayor siendo de aproximadamente 1.2 veces la de sus correspondientes en relación 3.0. En ambas series, los aditivos que presentan la velocidad de adsorción más baja son los que tienen la mayor concentración de CeO_2 .

Esto puede explicarse tomando como base los difractogramas de las muestras, en los que se observa que los aditivos preparados con hidrotalcita 5.0 la fase de óxido de magnesio presenta picos más afilados e intensos señalando que éste tiene mayor cristalinidad y una estructura mejor definida, no obstante de que el cerio está obstruyendo el MgO, existen más cristales de fase activa expuestos para reaccionar a diferencia de la relación Mg/Al=3.0.

Los aditivos más eficientes, en esta serie, son los que contienen solo 40% de hidrotalcita y 60% de soporte (3Ce00 y 5Ce00) encontrándose que al adicionar 7% de CeO₂ la velocidad disminuye entre 16 y 12%, respectivamente. En ambas series se observó que las propiedades texturales disminuyen con el contenido de cerio.

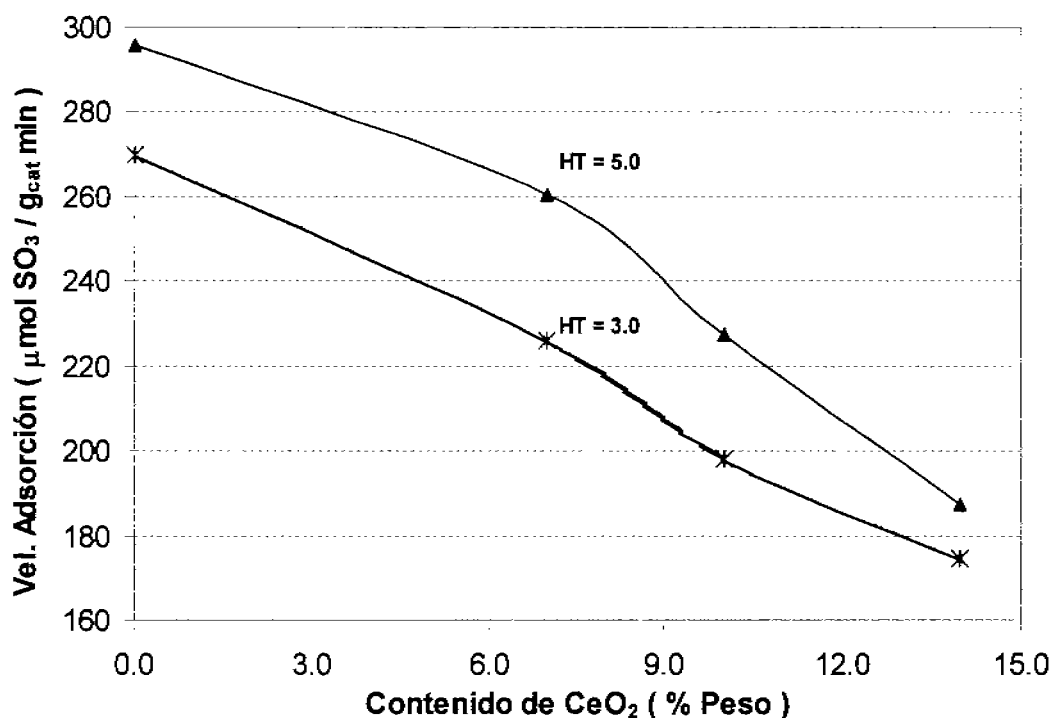


Figura 3.86. Comparación de la Velocidad de Adsorción a 650°C, materiales con Hidrotalcita 3.0 y 5.0 modificadas con CeO₂.

3.2.1.6.2 Comparación de Regeneración y Velocidad de Reducción

El porcentaje de reducción de los materiales a 550°C, en 60 minutos, es menor en el caso de los aditivos que contienen hidrotalcita 5.0 (tablas 3.35 y 3.37). Con relación a la velocidad de regeneración, se tiene que son parecidas para ambas series (figura 3.87), excepto para el 5Ce00 el cual resulta tener una velocidad de regeneración mayor con respecto a estas series.

El aditivo 5Ce14 comienza a regenerarse lentamente a los primeros 3 minutos de reducción y posteriormente se reduce a una velocidad parecida a la del material 3Ce14.

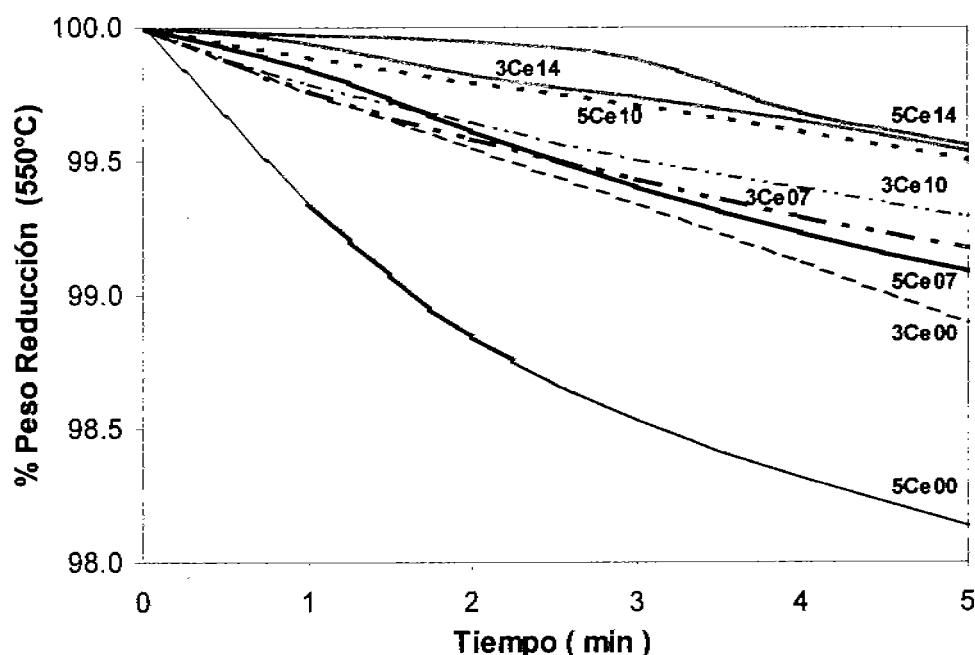


Figura 3.87. Comparación de la Velocidad de Reducción a 550°C, materiales con hidrotalcita 3.0 y 5.0 modificados con CeO₂.

A 650°C, los aditivos que se regeneran a una mayor velocidad son los que contienen hidrotalcita 3.0, llegando a regenerarse hasta 99% (aditivo con 14% de cerio); presentando con ello una ventaja ante los aditivos que tienen hidrotalcita 5.0.

La velocidad de reducción presenta comportamientos similares en ambas series (figura 3.88). Observándose que los aditivos preparados con la relación de hidrotalcita 3.0 son más rápidos para reducirse. El aditivo 3Ce00 que presenta la mayor velocidad de regeneración sin embargo solamente se regenera 97.3%, presentando con esto una desventaja ante la serie aditivos estudiados.

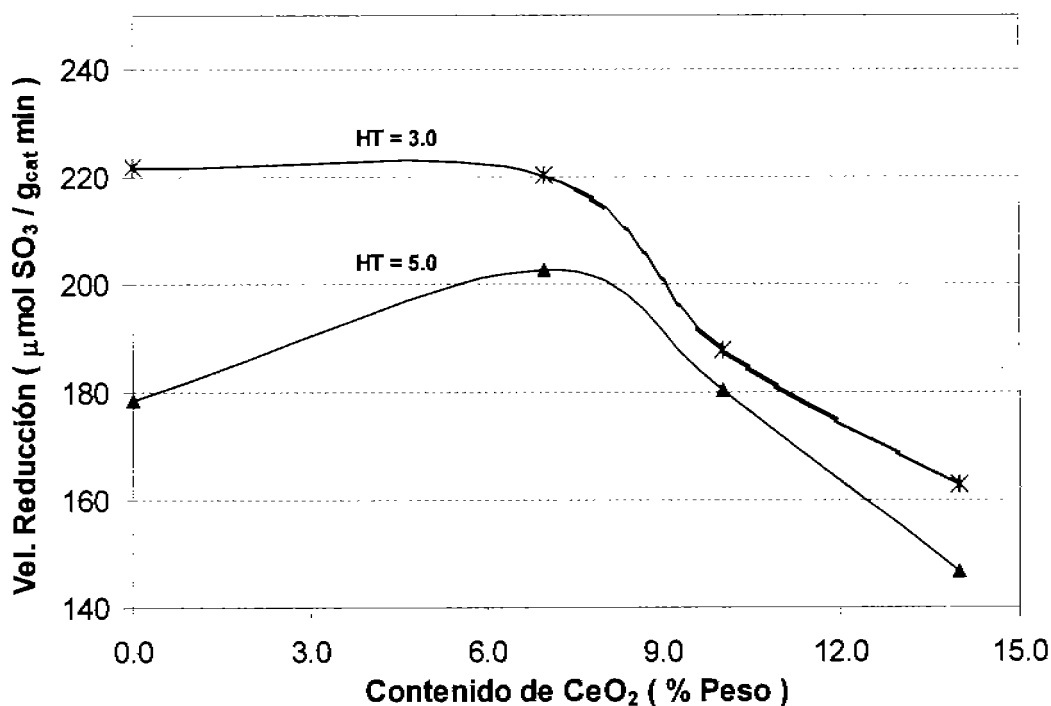


Figura 3.88. Comparación de la Velocidad de Reducción a 650°C , materiales con HT 3.0 y 5.0 modificados con CeO_2 .

Lo anterior indica que el cerio no está siendo de utilidad para la oxidación y regeneración de los materiales, debido a que las velocidades son muy bajas.

3.2.1.7 Hidrotalcitas Mg/Al = 3.0 soportadas en arcilla y modificadas con V₂O₅

Tomando en cuenta los requerimientos que debe cumplir un aditivo para adsorber y reducir de manera eficiente los óxidos de azufre, se prepararon aditivos con hidrotalcita Mg/Al = 3.0 (serie 5) y 5.0 (serie 6) y se les modificó con pentóxido de vanadio, metal óxido-reductor muy útil especialmente para la oxidación de SO₂ a SO₃, con el propósito de ayudar en las velocidades de oxidación y reducción del sulfato.

3.2.1.7.1 Eficiencia y Velocidad de Adsorción de SO₃

El tiempo de saturación de la serie 5, varió con la concentración de vanadio (tabla 3.38), observándose que la muestra que se satura en menor tiempo es la que contiene 1% de pentóxido de vanadio. Los materiales que se saturaron en 50 minutos son los que contienen 0.5 y 3.0% de vanadio. El aditivo más lento es el 3V0.0 (no contiene promotor óxido-reductor) el cual se satura en un tiempo similar a la muestra 5HT40, ésta última contiene la misma concentración de hidrotalcita (40%) pero adicionalmente está modificado con cerio y vanadio.

Tabla 3.38. Tiempo de saturación a 650°C de materiales con hidrotalcita Mg/Al = 3.0 modificados con vanadio.

Muestra	Tiempo de Saturación (minutos)
3V0.0	60
3V0.5	50
3V1.0	45
3V3.0	50
3HT40 ⁽¹⁾	62

(1) Muestra que contiene 40% de hidrotalcita, 10% de CeO₂ y 3% de V₂O₅, (Resultados tomados de la tabla 3.24.)

La adsorción total, adsorción a 15 minutos y velocidad de captura de SO₃ se presentan en la tabla 3.39. Los resultados muestran que al incrementarse el

contenido de V_2O_5 , la eficiencia de adsorción en los materiales disminuye de 54.8 a 53.5%, sin embargo la velocidad de adsorción se incrementa con el contenido de vanadio hasta un máximo correspondiente al 1% (figura 3.89).

Tabla 3.39. Adsorción de SO_x a $650^\circ C$ de materiales con hidrotalcita 3.0, modificados con V_2O_5 .

Muestra	Adsorción Total (% peso)	Adsorción a 15 min. (% peso)	Vel. Adsorción (min^{-1}) ⁽¹⁾	Vel. Adsorción ⁽¹⁾ ($\mu\text{mol SO}_3/\text{g}_{\text{cat}} \text{ min}$)
3V0.0	54.8	32.4	2.2	270.0
3V0.5	54.6	41.9	2.8	348.8
3V1.0	54.0	50.9	3.4	424.3
3V3.0	53.5	37.9	2.5	315.8
3HT40 ⁽²⁾	52.7	30.2	2.0	251.7

(1) Calculada a 15 minutos iniciales

(2) Muestra que contiene 40% de hidrotalcita, 10% de CeO_2 y 3% de V_2O_5 , (Resultados tomados de la tabla 3.24.)

La velocidad de adsorción se incrementa hasta un 75% al agregar al material 1% de V_2O_5 (3V1.0) elevándose de 270 hasta 424.3 $\mu\text{mol SO}_3 / \text{g}_{\text{cat}} \text{ min}$, sin embargo al seguir incrementando la concentración de vanadio a 3% (3V3.0) en los materiales se tiene que la velocidad disminuye de 424.3 a 315.8 $\text{mmol SO}_3 / \text{g}_{\text{cat}} \text{ min}$, lo cual equivale a un decremento del 25%.

En la figura 3.89 se muestran la adsorción total y la velocidad de adsorción de los aditivos de la serie 5, en la cual se nota que el aditivo con 1% de pentóxido de vanadio muestra la mayor velocidad de adsorción con respecto al resto de los materiales de la serie.

Los resultados de la muestra 3HT40 se incluyen en la tabla 3.39, al compararlos con los de la serie 5 se observa que los materiales de esta serie son más rápidos para capturar SO_3 inclusive que los aditivos modificados con CeO_2 ; indicando que el vanadio es un buen metal promotor de la oxidación de SO_2 a SO_3 .

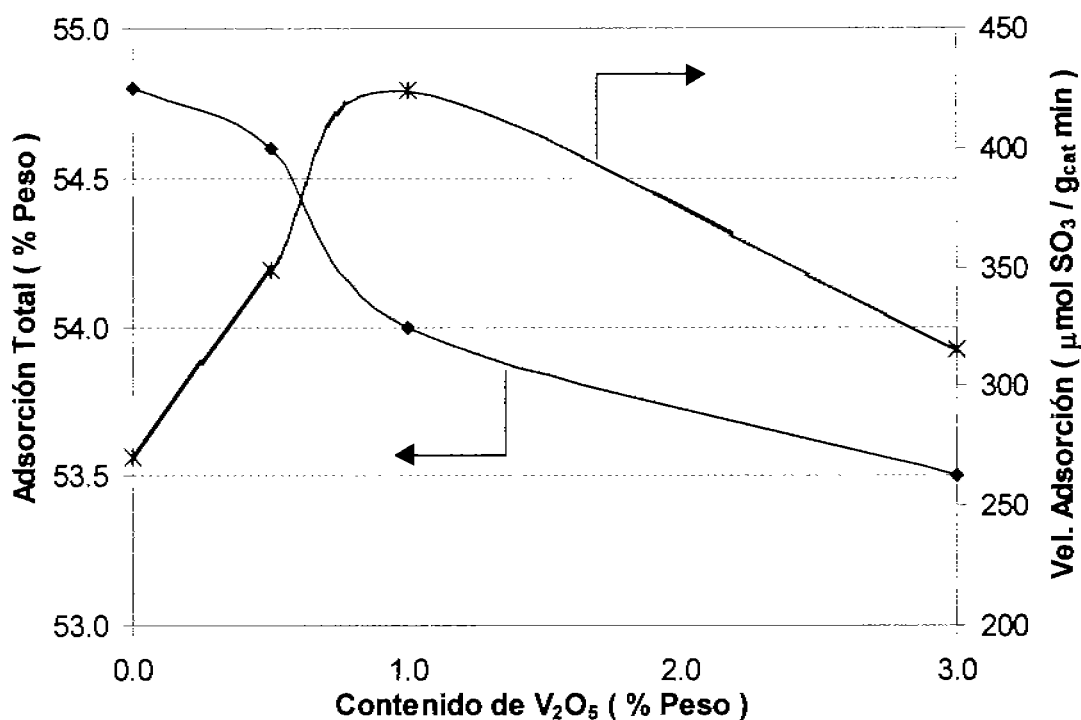


Figura 3.89. Capacidad y Velocidad de Adsorción de SO_3 a 650°C aditivos con hidrotalcita $\text{Mg/A} = 3.0$ modificados con V_2O_5 .

La adsorción de SO_3 , figura 3.90; a los 15 minutos iniciales de poner en contacto el aditivo 3V1.0 con la mezcla SO_2 / aire es alta llegando a incrementar más del 50% en peso, restándole solo 4% para saturarse completamente. Caso opuesto a lo esperado, en el mismo tiempo, al incrementarse el contenido de vanadio a 3.0% ya que se tiene que la adsorción de SO_3 disminuye a 38%. Con base en lo anterior podemos decir que el metal promotor empleado ayuda a la oxidación de SO_2 a SO_3 y no se requiere de una alta concentración de para lograr una velocidad de captura alta.

Aún cuando los resultados de DRX no muestran la evidencia de la presencia de este metal, se observan cambios en las velocidades de adsorción de los materiales.

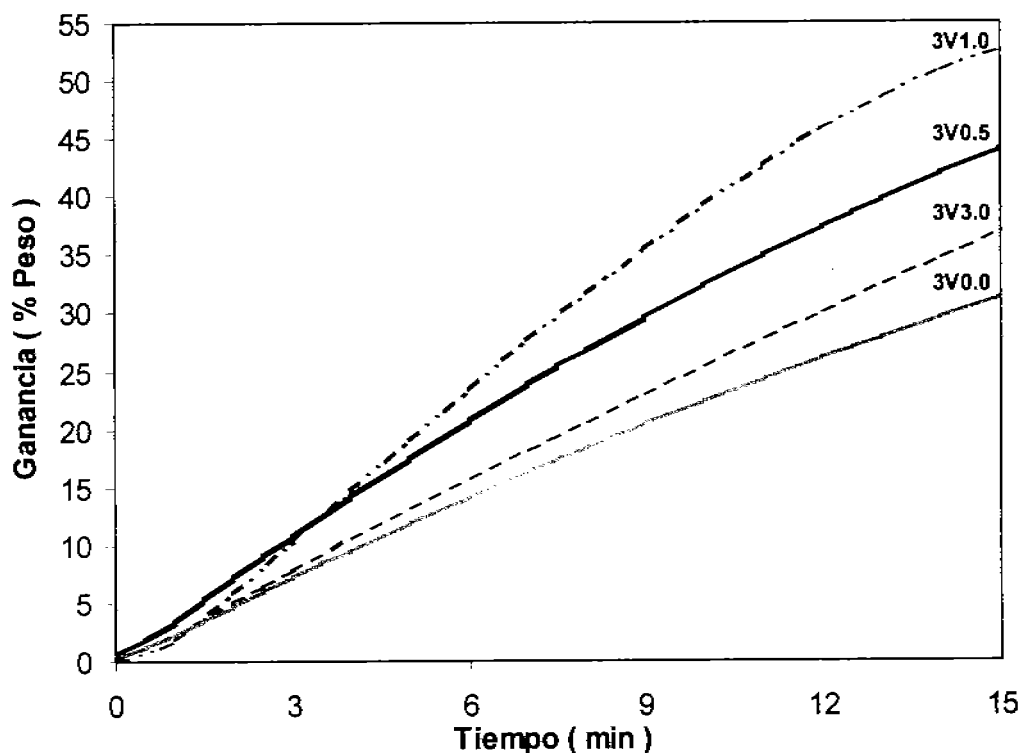


Figura 3.90. Adsorción de SO_3 a 650°C , aditivos con HT 3.0, modificados con V_2O_5 .

Woolery et. al. reportan [39] que el vanadio en estado de oxidación 4+ se reduce a 5+ en la etapa de adsorción de SO_3 ayudando a que se lleve a cabo la oxidación de SO_2 a SO_3 . Adicionalmente al encontrarse vanadio en bajas concentraciones y existir una fuerte interacción entre el V_2O_5 y el MgO es posible que se forme la especie $\text{Mg}_3\text{V}_2\text{O}_8$, llevando con esto a que se tenga una mayor cantidad de especies O-Mg-O-Al-O expuestas para que reaccione el SO_3 .

Kim y Juskelis estudiando el efecto del vanadio en el envenenamiento de catalizadores de FCC [40] encontraron que la especie $\text{Mg}_3\text{V}_2\text{O}_8$ ayuda a que no exista transporte del vanadio (movilidad) hacia el catalizador de FCC, con base en esta información y los resultados obtenidos tenemos que los aditivos de la serie 5 presentan la ventaja de emplear una baja concentración de vanadio para lograr una alta velocidad de adsorción asegurando que no existiría movilidad de este metal hacia el catalizador de craqueo.

3.2.1.7.2 Regeneración y Velocidad de Reducción

Después de aproximadamente una hora de tener en contacto el aditivo con hidrógeno a 550°C, se tiene que los materiales se regeneran en función de la concentración de vanadio, se incrementa la reducción del 10 al 83%, superando a los aditivos modificados con dióxido de cerio y al 3HT40 (figura 3.91).

Al incrementar la temperatura a 650°C la regeneración de los materiales es más rápida, el tiempo para regenerarse es menor debido a que le resta al aditivo menor cantidad de sulfato para reducirse a H₂S (figura 3.91).

La regeneración total de esta serie de materiales es superior al 99%, representando una ventaja al incrementarse el tiempo de vida útil de los materiales en las condiciones de una FCC.

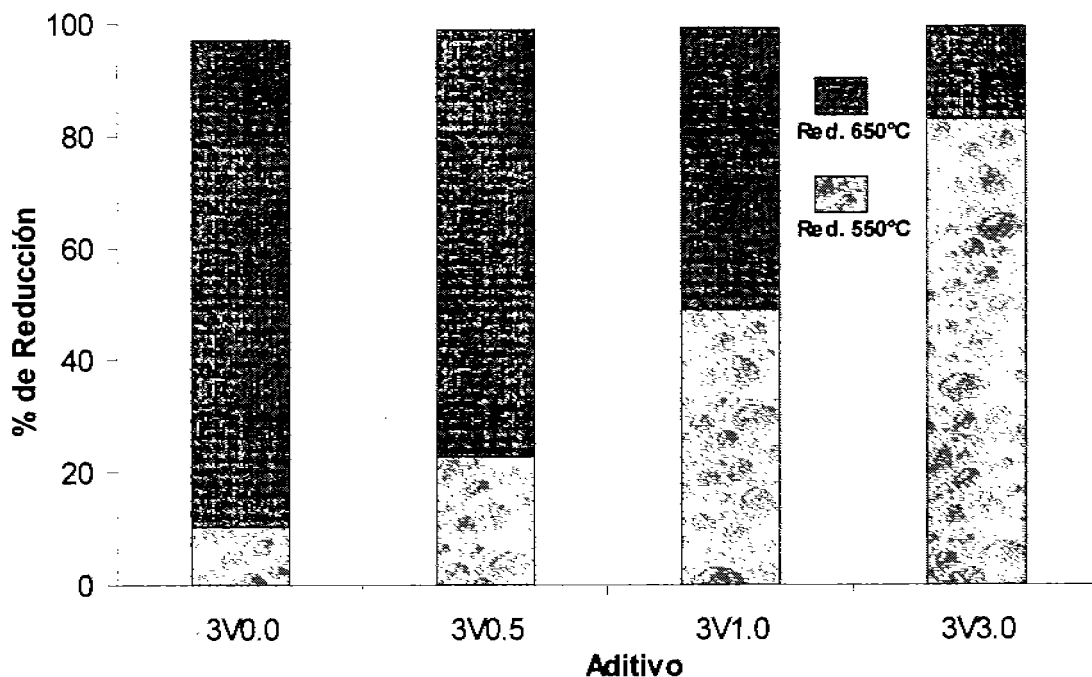


Figura 3.91. Porcentaje de Reducción a 550 y 650°C, aditivos con HT 3.0 modificados con V₂O₅.

En la tabla 3.40, se presentan los resultados de la velocidad de reducción a 550 y 650°C, observándose que la velocidad de regeneración de los materiales a 550°C se incrementa en función de la concentración de pentóxido de vanadio hasta un máximo de 1% con 92.9 $\mu\text{mol SO}_3/\text{g}_{\text{cat}}\text{min}$.

Tabla 3.40. Porcentaje y Velocidad de Reducción con H_2 a 550 y 650°C de los materiales con hidrotalcita $\text{Mg}/\text{Al}=3.0$.

Muestra	% Reducción		% Reducción Total	Vel. Reducción (min^{-1})		Vel. Reducción ($\mu\text{mol SO}_3/\text{g}_{\text{cat}}\text{min}$)	
	550°C	650°C		550°C ⁽¹⁾	650°C ⁽²⁾	550°C ⁽¹⁾	650°C ⁽²⁾
3V0.0	10.2	87.1	97.3	0.2	1.8	27.5	221.7
3V0.5	22.5	76.5	99.0	0.3	2.8	37.2	357.2
3V1.0	48.9	50.3	99.2	0.8	2.9	92.9	369.7
3V3.0	83.3	16.4	99.7	0.7	1.6	86.9	198.5
3HT40 ⁽³⁾	60.0	37.6	97.6	0.7	3.9	91.9	482.3

(1) Calculada a 5 minutos iniciales

(2) Calculada a 4 minutos iniciales

(3) Muestra que contiene 40% de hidrotalcita, 10% de CeO_2 y 3% de V_2O_5 , (Resultados tomados de la tabla 3.24.)

Al exponer los aditivos a una atmósfera reductora a 550°C se nota que el aditivo 3V1.0 comienza a reducirse rápidamente llegando a reducirse casi el 4% en cinco minutos (figura 3.92), a diferencia del material que contiene la mayor cantidad de vanadio, el cual no comienza a regenerarse hasta pasados dos minutos. Los materiales 3V0.0 y 3V0.5 se regeneran durante el primer minuto a velocidades similares.

Comparando la reducción a 550°C, de los aditivos de la serie 5 con la del aditivo 3HT40 (último renglón de la tabla 3.40) se tiene que éste último se regenera con una velocidad similar a la muestra 3V1.0, ambos aditivos contienen 40% de hidrotalcita pero el 3V1.0 contiene solamente 1% de V_2O_5 a diferencia del 3HT40 que contiene además de la hidrotalcita 3% de vanadio y 10% de CeO_2 .

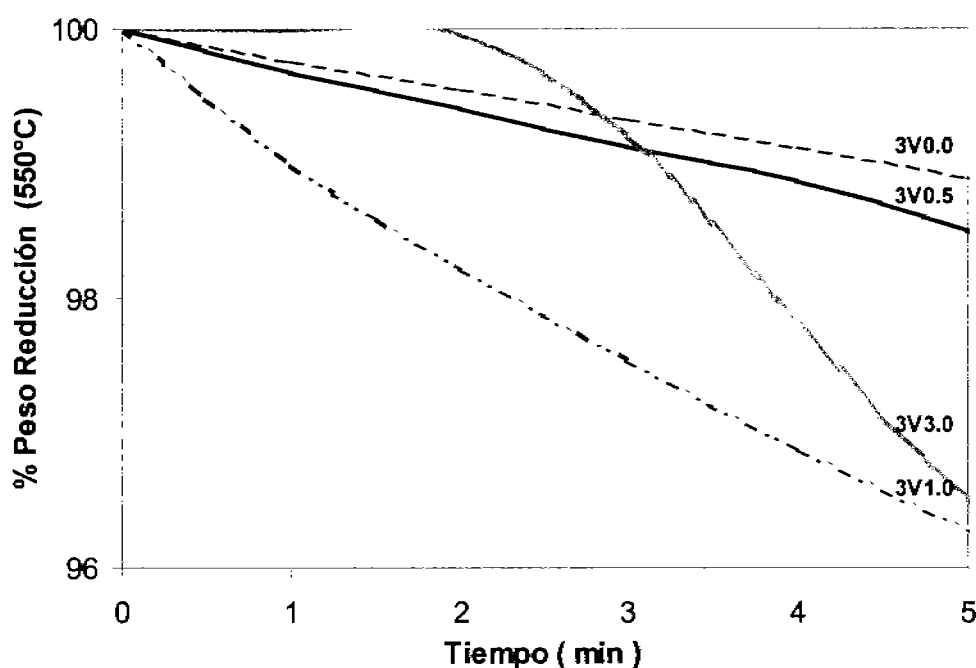


Figura 3.92. Reducción con H_2 a $550^\circ C$, a los 5 minutos iniciales, aditivos con hidrotalcita $Mg/Al = 3.0$ modificados con V_2O_5 .

Al incrementarse la temperatura a $650^\circ C$, se ve favorecida la velocidad de reducción, incrementándose hasta 9.6 veces para el caso del aditivo con 0.5% de vanadio y 3.9 veces para el 3V1.0 (tabla 3.40). La reducción en el aditivo que no contiene el metal óxido-reductor (3V0.0) se regenera a razón de $221.7 \mu mol SO_3/g_{cat}/min$ hasta lograr reducirse en total 97.3%. Por otra parte los aditivos que presentan velocidades similares son los que contienen 0.5 y 1.0% de pentóxido de vanadio, regenerándose en cuatro minutos cerca del 12% (figura 3.93). El porcentaje de reducción de éstos últimos es cerca del 100%.

A $650^\circ C$ se tiene que la muestra 3HT40 presenta una mayor velocidad de regeneración a la de esta serie de materiales sin embargo solo se reduce 97.6%.

Con estos resultados se observa que el vanadio es un metal que está ayudando a la oxidación de SO_2 a SO_3 el cual reacciona con la fase activa para formar el sulfato correspondiente, así mismo favorece la reducción del sulfato para

la liberación del azufre como H_2S a las condiciones de operación de la unidad FCC.

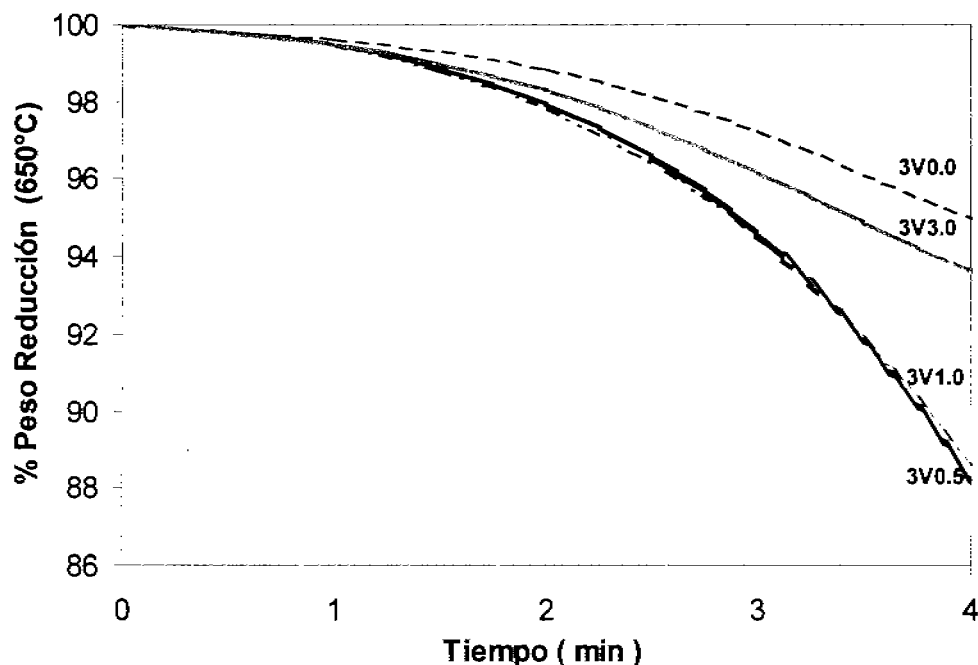


Figura 3.93. Reducción con H_2 a $650^\circ C$, a los 4 minutos iniciales, aditivos con hidrotalcita $Mg/Al = 3.0$ modificados con V_2O_5 .

3.2.1.8 Hidrotalcitas $Mg/Al = 5.0$ soportadas en arcilla y modificadas con V_2O_5

3.2.1.8.1 Eficiencia y Velocidad de Adsorción de SO_3

En la tabla 3.41 se presentan los tiempos de saturación de los materiales correspondientes a la serie 6. En dicha tabla se observa que de acuerdo al contenido de vanadio el tiempo de captura varió, teniendo que al incrementar la concentración de V_2O_5 tardan menos tiempo en saturarse los materiales.

Tabla 3.41. Tiempo de saturación a 650°C de materiales preparados con hidrotalcita Mg/Al = 5.0 modificados con vanadio.

Muestra	Tiempo de Saturación (minutos)
5V0.0	60
5V0.5	60
5V1.0	50
5V3.0	50
5HT40 ⁽¹⁾	60

(1) Muestra que contiene 40% de hidrotalcita, 10% de CeO₂ y 3% de V₂O₅. (Resultados tomados de la tabla 3.24.)

La eficiencia de adsorción en esta serie, disminuye de 65.9 a 60.6% con el incremento de la concentración de pentóxido de vanadio (tabla 3.42 y figura 3.94). La adsorción total de los materiales es similar a sus equivalentes modificados con cerio.

Tabla 3.42. Adsorción de SO_x a 650°C de materiales con hidrotalcita 5.0, modificados con V₂O₅.

Muestra	Adsorción Total (% peso)	Adsorción a 15 min. (% peso)	Vel. Adsorción (min ⁻¹) ⁽¹⁾	Vel. Adsorción ⁽¹⁾ (μmol SO ₃ /g _{cat} min)
5V0.0	65.9	35.5	2.4	295.6
5V0.5	64.5	37.5	2.5	328.8
5V1.0	62.3	43.4	2.9	361.0
5V3.0	60.6	36.6	2.4	305.1
5HT40 ⁽²⁾	68.1	24.9	1.6	207.0

(1) Calculada a 15 minutos iniciales

(2) Muestra que contiene 40% de hidrotalcita, 10% de CeO₂ y 3% de V₂O₅. (Resultados tomados de la tabla 3.24.)

En la tabla 3.42 se observa que al aumentar el contenido de vanadio en los materiales la velocidad de adsorción se incrementa 25% al incrementar la concentración de V₂O₅ a 1% (5V1.0); elevándose de 295.6 hasta 361.0 μmol SO₃ / g_{cat} min, sin embargo al adicionar más vanadio (5V3.0) se observa que la velocidad disminuye de 361.0 a 305.1 μmol SO₃ / g_{cat} min.

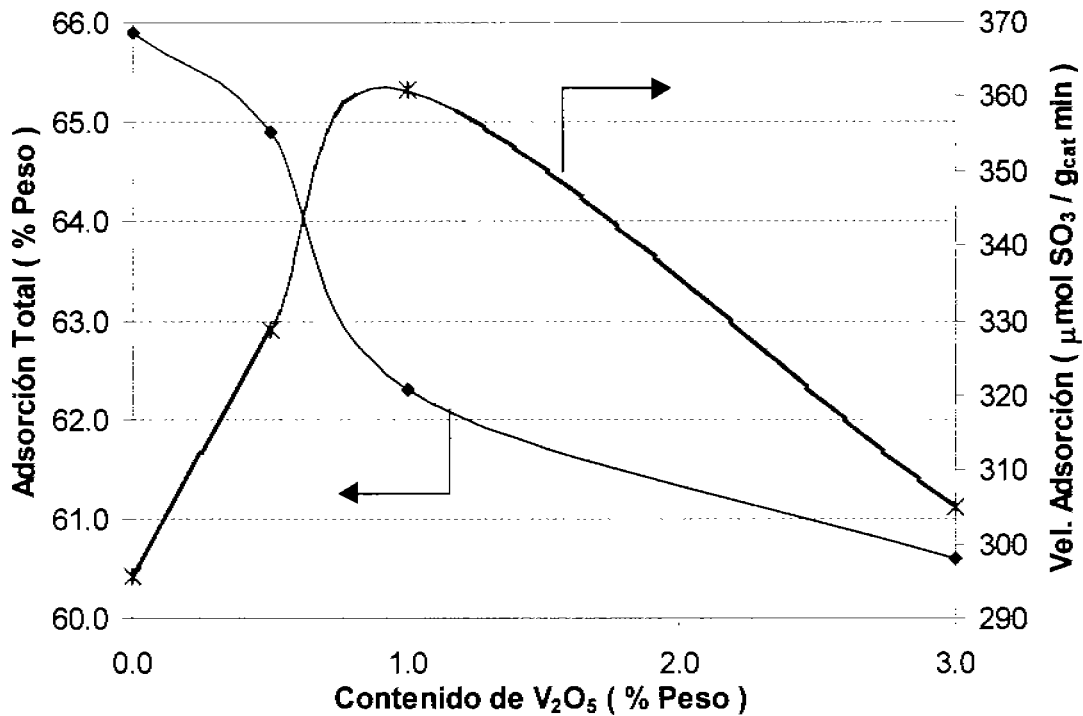


Figura 3.94. Capacidad y Velocidad de Adsorción de SO₃ a 650°C, aditivos con hidrotalcita Mg/A = 3.0 modificados con V₂O₅.

Al tener en contacto las muestras con la mezcla SO₂ / aire, se observa que en 15 minutos el material que incrementa su peso aproximadamente el 45% es el 5V1.0 (figura 3.95). Contrario a lo supuesto al aumentar la concentración de vanadio la adsorción es menor en el mismo tiempo.

Al comparar la velocidad de captura de esta serie de aditivos con 5HT40 (último renglón de la tabla 3.42) se observa que los materiales de la serie 6 son más eficientes para capturar SO₃ inclusive que los aditivos modificados con CeO₂; indicando que el vanadio es un buen metal promotor de la oxidación de SO₂ a SO₃.

Se planteaba la hipótesis de que al incrementarse el contenido de vanadio en los materiales también lo haría la velocidad de adsorción y capacidad de captura de SO₃, situación que no se da posiblemente porque con el 1% de vanadio se tiene una monocapa y se está aprovechando todo el metal promotor.

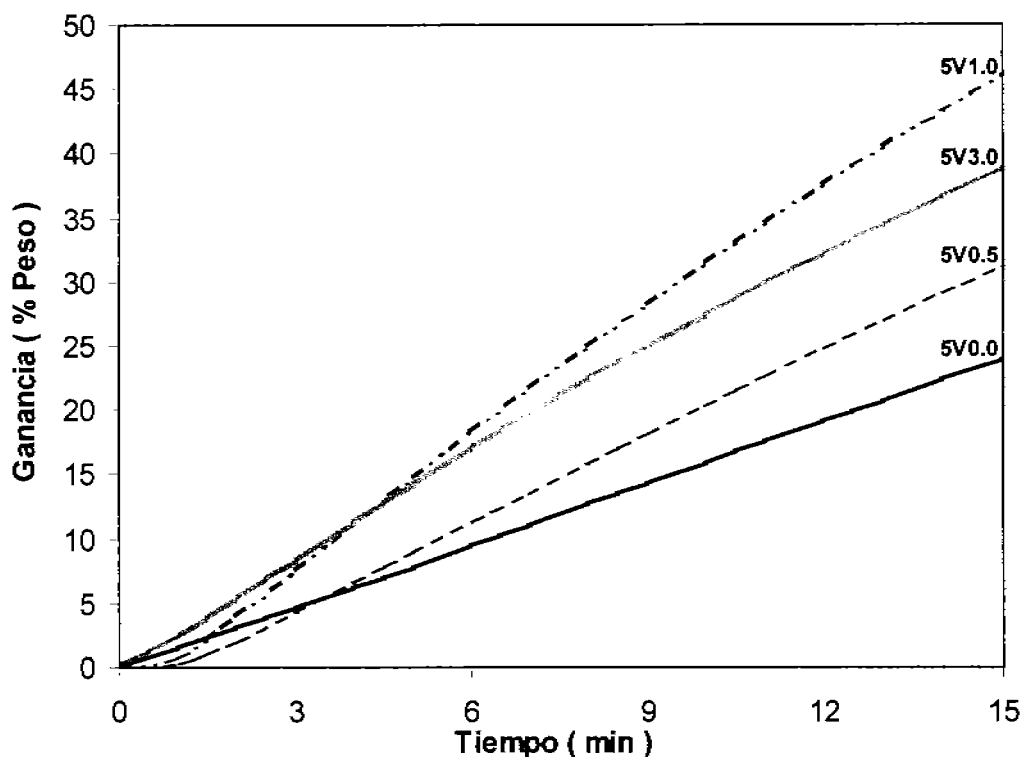


Figura 3.95. Adsorción de SO_3 a 650°C , aditivos con HT 5.0 modificados con V_2O_5 .

3.2.1.8.2 Regeneración y Velocidad de Reducción

Después de adsorber el SO_3 se realiza la remoción del azufre con una corriente de H_2 . Teniendo que después de poner en contacto los materiales en una atmósfera reductora, a 550°C por espacio de una hora, las muestras presentan un perfil de regeneración en función de la concentración de vanadio (figura 3.96).

Los materiales se regeneran del 9 al 43%, superando en estas condiciones a los aditivos modificados con dióxido de cerio y a la muestra de referencia (5HT40) los cuales se regeneran menos del 10% y 25.6%; respectivamente.

Al aumentar 100°C más la temperatura, se observa que la regeneración de los materiales es más rápida, teniendo que se llegan a reducir cerca del 100% (figura 3.96) en menor tiempo.

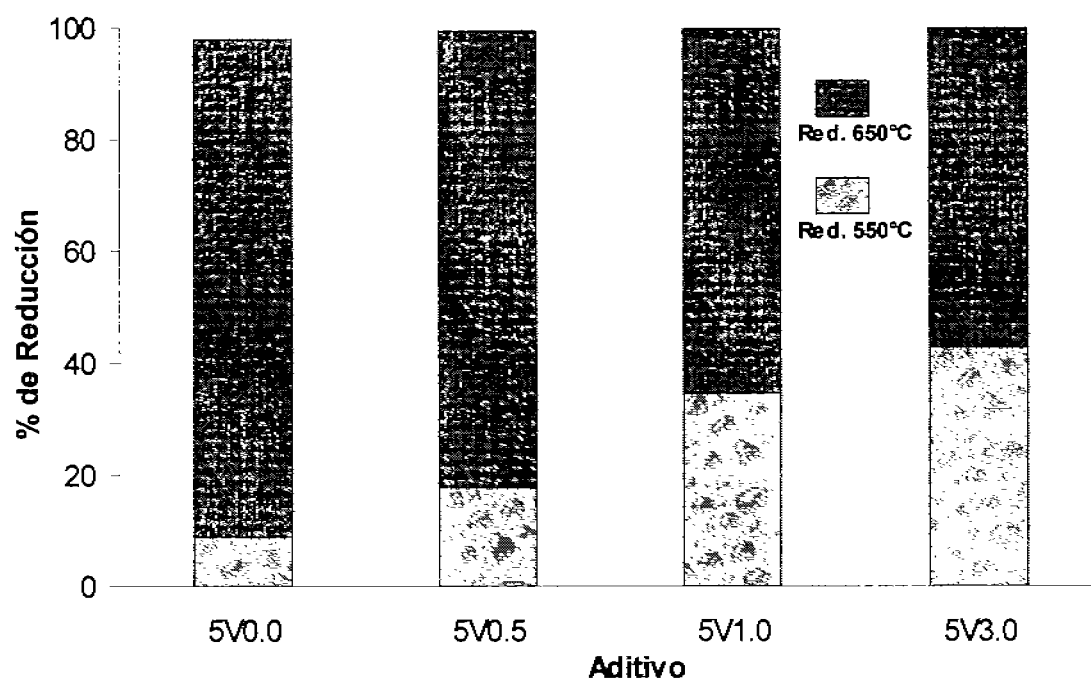


Figura 3.96. Porcentaje de Reducción a 550 y 650°C, aditivos con HT 5.0 modificados con V_2O_5 .

Como se menciona en el párrafo anterior la regeneración de los materiales a 550°C se ve favorecida con el incremento en la concentración de vanadio hasta un máximo del 1%, siendo su velocidad de reducción de $100.4 \mu\text{mol SO}_3/\text{g}_{\text{cat}}\text{min}$ (tabla 3.43). Al incrementarse 3 veces el contenido de vanadio, muestra 5V3.0, se observa que la velocidad es $68.2 \mu\text{mol SO}_3/\text{g}_{\text{cat}}\text{min}$, 32% menos que la del 5V1.0.

Tabla 3.43. Porcentaje y Velocidad de Reducción con H_2 a 550 y 650°C de los materiales con hidrotalcita $Mg/Al=5.0$.

Muestra	% Reducción		% Reducción Total	Vel. Reducción (min^{-1})		Vel. Reducción ($\mu\text{mol SO}_3/\text{g}_{\text{cat}}\text{min}$)	
	550°C	650°C		550°C ⁽¹⁾	650°C ⁽²⁾	550°C ⁽¹⁾	650 ⁽²⁾
5V0.0	9.1	88.9	98.0	0.3	1.5	42.2	187.5
5V0.5	18.0	81.4	99.7	0.4	1.6	46.5	197.7
5V1.0	34.6	65.0	99.6	0.8	2.5	100.4	307.9
5V3.0	42.7	57.1	99.8	0.6	2.3	68.2	285.7
5HT40 ⁽³⁾	25.6	71.2	96.8	0.1	3.7	17.8	465.3

(1) Calculada a 5 minutos iniciales

(2) Calculada a 4 minutos iniciales

(3) Muestra que contiene 40% de hidrotalcita, 10% de CeO_2 y 3% de V_2O_5 , (Resultados tomados de la tabla 3.24.)

Comparando la velocidad de regeneración, a 550°C, de la muestra 5HT40 (último renglón de la tabla 3.43) con los aditivos de esta serie se tiene que el primero es más lento para regenerarse, aun teniendo vanadio presente en la muestra.

En la etapa de reducción a 550°C se observa que a los primeros tres minutos de estar en contacto el aditivo 5V3.0 con hidrógeno su reducción es lenta (figura 3.97), a diferencia del aditivo 5V1.0 el cual comienza a regenerarse de manera inmediata al entrar en contacto con en la atmósfera reductora, llegando a reducirse en 5 minutos 4% del total.

Los materiales 5V0.0 y 5V0.5 se regeneran al primer minuto con velocidades similares. En la figura 3.97, se presenta de manera gráfica la regeneración de los materiales a 550°C a los 5 minutos iniciales.

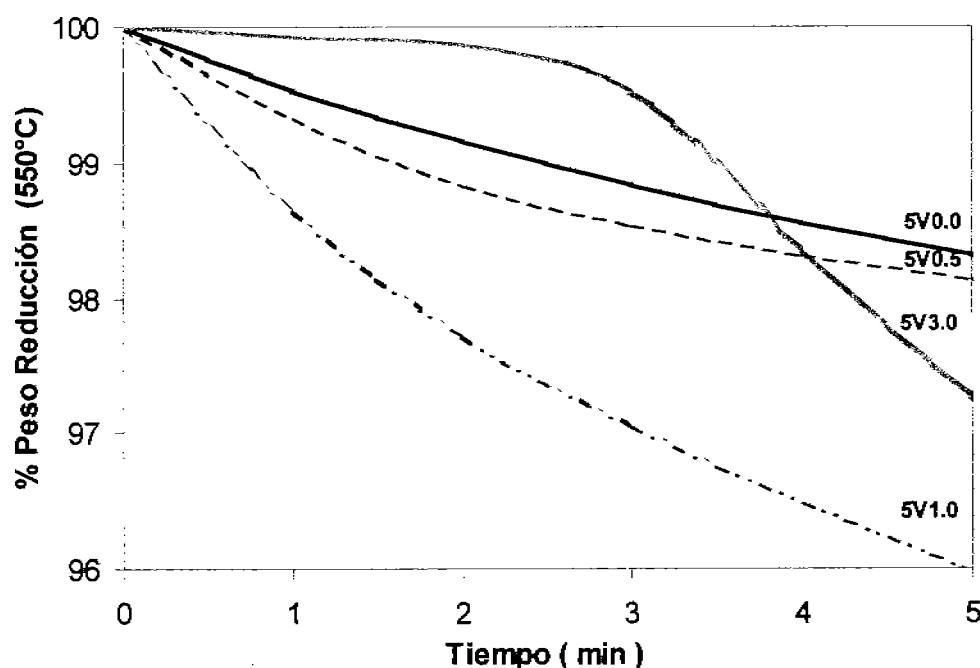


Figura 3.97. Reducción con H_2 a 550°C, aditivos con HT = 5.0, MgO y AC.

A 550°C se tiene que la muestra 5HT40 se regenera en una hora 25.6%, el equivalente a 2.8 veces la reducción del 5V0.0, sin embargo al comparar la

regeneración a los 5 minutos iniciales de poner en contacto los materiales en atmósfera reductora el que se regenera menos del 1% es el 5HT40.

Al incrementar la temperatura a 650°C la regeneración se ve beneficiada, teniéndose un incremento en la velocidad de reducción para todos los materiales siendo este incremento de hasta 4.1 veces para el 5V3.0 mientras que para el material 5V1.0 se incrementa solamente 3 veces la velocidad (tabla 3.43). A esta temperatura el aditivo de referencia (5HT40), tiene una velocidad de reducción mayor no obstante solo se regenera en total 96.8%.

Se observa que al tener los materiales bajo la corriente de hidrógeno a 650°C, figura 3.98, los aditivos con 1 y 3% de vanadio se reducen a velocidades similares (ligera y mayor para el 3V1.0), regenerándose en 4 minutos casi 10%, a diferencia de las muestras 5V0.0 y 5V0.5 las cuales se reducen en este lapso de tiempo menos del 5%.

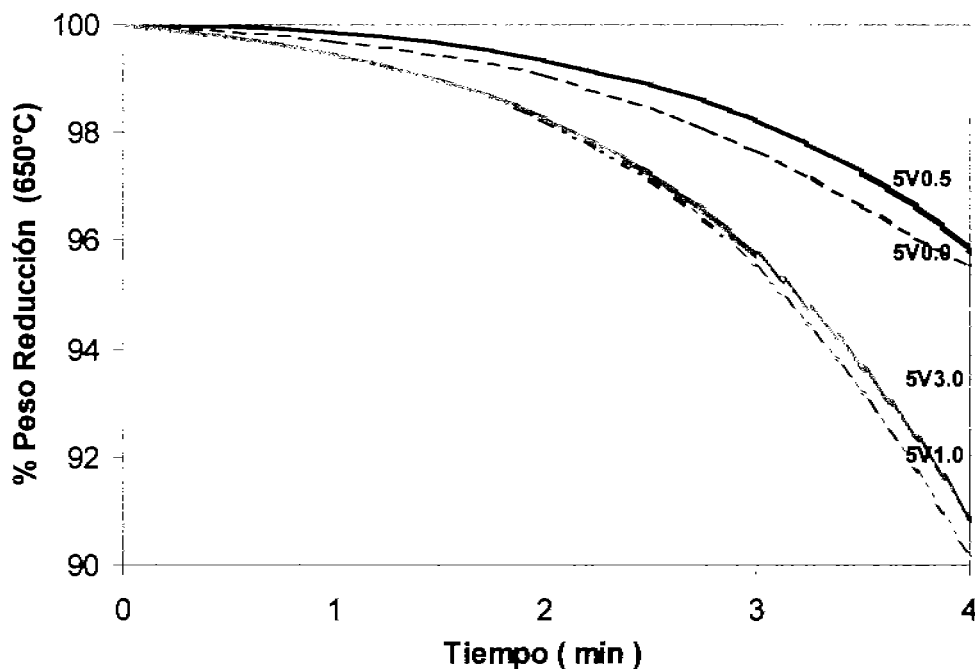


Figura 3.98. Reducción con H₂ a 650°C, aditivos con HT = 5.0, MgO y AC.

3.2.1.9 Hidrotalcitas Mg/Al = 3.0 y 5.0 soportadas en arcilla y modificadas con V_2O_5

3.2.1.9.1 Comparación de la Eficiencia y Velocidad de Adsorción de SO_3

Los materiales de la serie 5 y 6 se saturan en aproximadamente el mismo tiempo. El comportamiento de la eficiencia de adsorción es parecida, adsorbiendo mayor cantidad de SO_3 las muestras que contienen más magnesio, hidrotalcita Mg/Al=5.0 (figura 3.99). La muestra que adsorbe más SO_3 es la 5V0.0. Anteriormente se explicó que es asociado a la concentración de óxido de magnesio en los materiales.

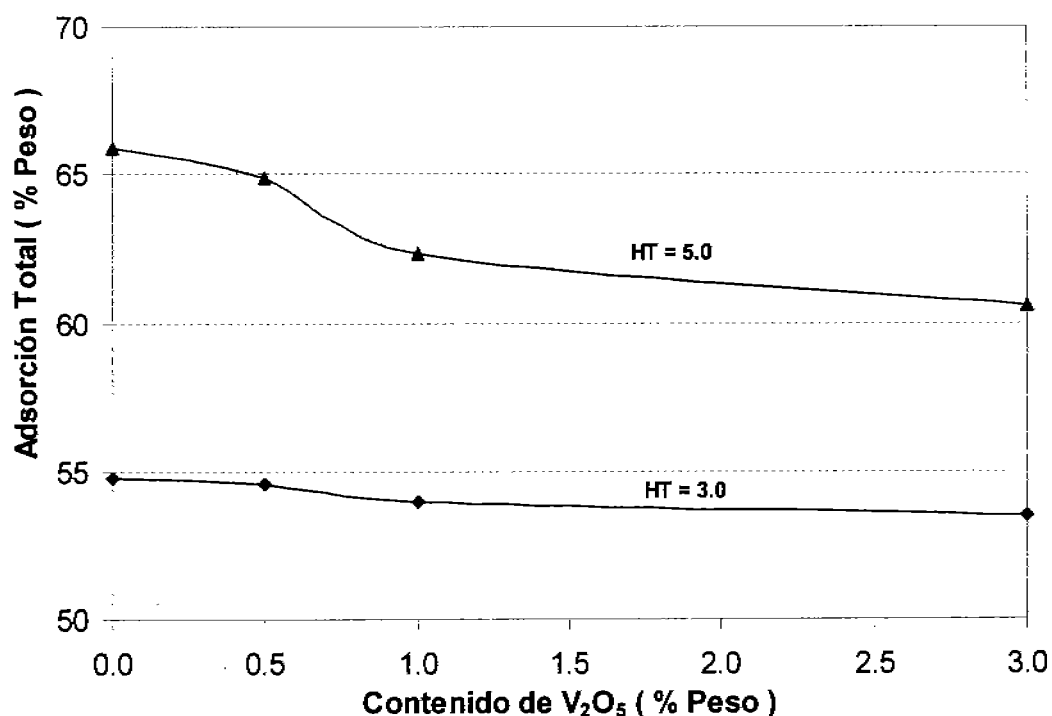


Figura 3.99. Comparación de la Capacidad de Adsorción de SO_3 a $650^\circ C$ para aditivos con HT 3.0 y 5.0 modificadas con V_2O_5 .

La velocidad de adsorción, figura 3.100, es mayor para los aditivos que contienen hidrotalcita 3.0 y que están modificados con vanadio, siendo el aditivo 3V1.0 el más rápido de ambas series.

En las dos series, los aditivos que presentan la velocidad de adsorción más baja son los que contienen vanadio, siendo el de menos eficiencia el 3V0.0.

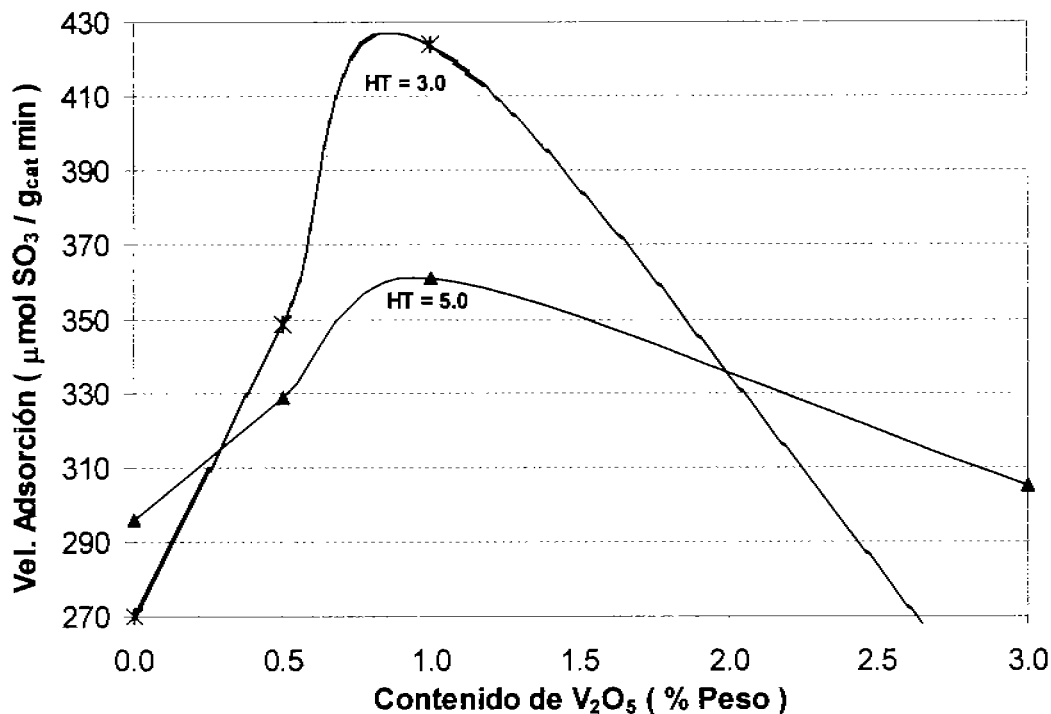


Figura 3.100. Comparación de la Velocidad de Adsorción a 650°C, materiales con HT 3.0 y 5.0 modificadas con V₂O₅.

3.2.1.9.2 Comparación Regeneración y Velocidad de Reducción

El porcentaje de reducción de los materiales a 550°C, en 60 minutos, es mayor para las muestras que tienen hidrotalcita 3.0 (tablas 3.40 y 3.43). En relación a la velocidad de regeneración, se observa que son similares para los aditivos con 0.5 y 1% de V₂O₅ (figura 3.101).

A estas condiciones el aditivo más rápido para regenerarse es el 5V1.0 sin embargo en una hora solo se regenera 34% a diferencia del 3V1.0 el cual se reduce cerca del 49% a una velocidad equivalente a 0.92 la del primero (tablas 3.40 y 3.43).

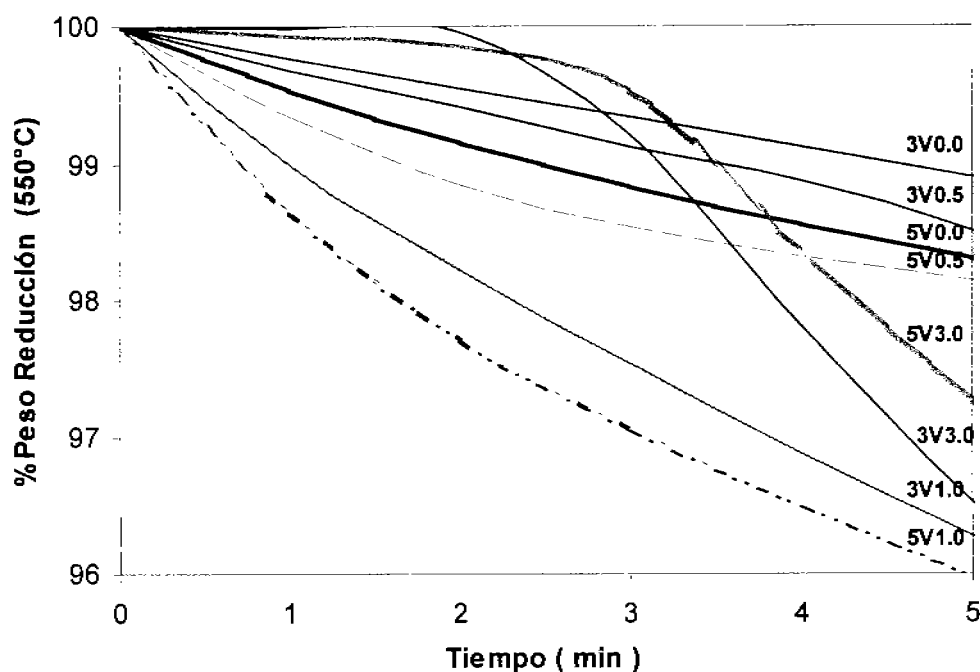


Figura 3.101. Comparación de la Velocidad de Reducción a 550°C, materiales con HT 3.0 y 5.0 modificados con V_2O_5 .

A 650°C, se tiene que para ambas series los aditivos modificados con vanadio se regeneran cerca del 100%.

En la figura 3.102 se observa que los materiales de la serie 5 (aditivos con hidrotalcita 3.0) con contenidos de vanadio de 0.0 a 1.0% presentan altas velocidades de reducción, pero al incrementarse la concentración de V_2O_5 a 3% decrece la velocidad, llegando a ser similar a la del aditivo preparado con hidrotalcita 5.0 y modificado con 0.5% de vanadio (5V0.5).

La reducción, 650°C, de los materiales que contienen hidrotalcita 5.0 (serie 6) se observa que el incremento en el contenido de vanadio no provoca una disminución marcada en la velocidad de reducción como se aprecia en la figura 3.102.

Finalmente se observa que tanto en la oxidación como en la reducción el efecto del vanadio es claro como lo demuestran los resultados aquí obtenidos.

De acuerdo a estudios realizados Woolery [39] no se necesita una concentración alta de vanadio en materiales en los que puede existir interacción entre el V_2O_5 y el MgO , para formar una monocapa. Con base en lo anterior y los resultados obtenidos en este trabajo tenemos que no se necesita más del 1% de vanadio en los aditivos, posiblemente la distribución de éste metal forma la monocapa la cual es suficiente para que se aproveche el metal.

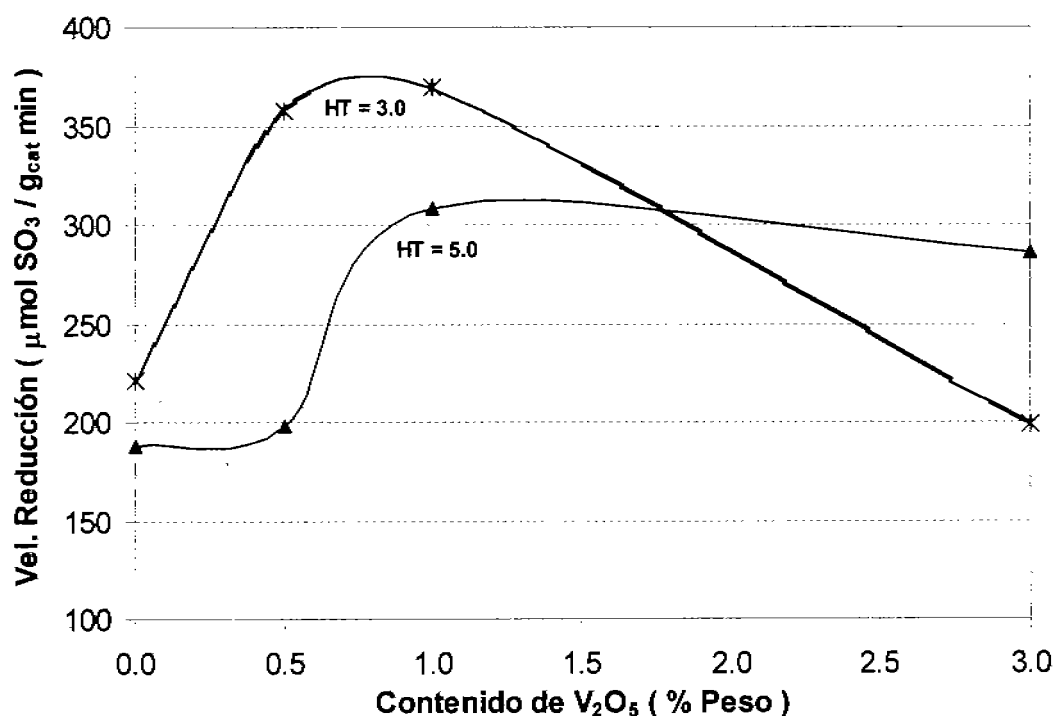


Figura 3.102. Comparación de la Velocidad de Reducción a 650°C , materiales con HT 3.0 y 5.0 modificados con V_2O_5 .

3.3 Bibliografía

1. Shen, J., Kobe, J. M., Chen, Y., Dumesic, J. A., *Langmuir*, **10**, 3902 (1994)
2. Di Cosimo, J. I., Díez, V. K., Xu, M., Iglesia, E., Apesteguía, C. R., *J. of Catal.* **178**, 499 (1988).
3. Marchi, A. J., Di Cosimo, J. I., Apesteguía, C. R. *Actas XI Simposium Iberoamericano de Catálisis*, Gto, México pag. 25 (1988)
4. *Appl. Catal. A: General* **184**, 61 (1999)
5. Cavani, F., Trifiró, F., Vaccari, A., *Catal. Today* **11**, 173 (1991).
6. Reichle, W. T., Kang, S. Y., Everhardt, D. S., *J. of Catal.* **101**, 352 (1986).
7. Sato, T., Fujita, H., Endo, T., Shimada, M., *Reactivity Solids*, **5**, 219 (1988)
8. Mascolo, G., Marino, O., *Miner. Mag.*, **43**, 619 (1980)
9. Brindley, G. W., Kikkawa, S., *Am. Mineral*, **64**, 836 (1979)
10. Miyata, S., *Clays and Clay Minerals*, **23**, 369 (1975)
11. Miyata, S., *Clays and Clay Minerals*, **28**, 50 (1980)
12. Sato, T., Kato, K., Endo, T., Shimada, M., *Reactivity Solids*, **2**, 253 (1986)
13. Belloto, M., Rebours, B., Clause, O., Lynch J., Bazin, D., Elkaïm E., *J. Phys Chem.*, **100**, 8527 (1996)
14. Belloto, M., Rebours, B., Clause, O., Lynch J., Bazin, D., Elkaïm E., *J. Phys Chem.*, **100**, 8535 (1996)
15. Gregg, S. J., Sing, K. S. W., Adsorption, Surface Area and Porosity, Academic Press, London (1967).
16. *The Kaolin Minerals*, U.S. Geol. Survey Profess, Ross, C. S., P.F.Kerr., Paper 165G, 151 (1931)
17. *Clay Mineralogy*, Ralph E. Grim, Mc Graw Hill Book Company, Inc. New York, Toronto London (1953)
18. *Investigation of the Differential Thermal Analysis of Clays* .*Compl rend.*, **223**, 383 (1946) Caillette, S., S. Henin, S. Ture.
19. Comefero, J., E., Fischer, R. B., Bradley, W. F., *J. Am. Ceram. Soc.*, **31**, 254 (1948)
20. *X-ray Identification and Structure of the Clay Minerals, Chap.III* , 76-85, Mineralogical Society of Great Britain Monograph (1951). Richardson, H. M.

-
21. Fishel, C. T., Davis, R. J., *Langmuir*, **10**, 159 (1994)
 22. Strydom, C. A., Van Vuuren, C. P. J., *Journal of Thermal Analysis*, **32**, 157 (1987)
 23. *Seadler Research Laboratories Inc.*, Data Inorganics
 24. Davies, A. K., Gilligan, J. V., Jones, S. A., *Journal of Thermal Analysis*, **46**, 1567 (1996)
 25. *Handbook of Chemistry and Physics*, 58th. Edition (1978), B174.
 26. Pedraza A, López E., Patente MX-996,321 (1999).
 27. Corma, A., Palomares, A. E., Rey, F., *Appl. Catal. B: Environmental*, **4**, 29 (1994)
 28. Corma, A. Palomares, A. E., Rey, F., European Patent 9 301 712 (1994)
 29. Bhattacharyya, A., Woltermann, A., Yoo, A. A, Karch, J. A., Cormier, W. *Ind. Eng. Chem. Res.*, **27**, 1356 (1988)
 30. Yoo, J. S., Bhattacharyya, A. A., Radlowski C. A., *Appl. Catal. B: Environmental*, **1**, 169 (1992)
 31. Magee, J. S., Mitchell, M. M., *Studies in Surface Science and Catalysis*, Vol. **76**, New York (1993)
 32. Tamhankar, S., Menon, R., Chou, T., *Oil and Gas Journal*, **4**, 60 (1996).
 33. Byrne, J. W., Spornello, B. K., *Oil Gas J.* 15 (1982)
 34. McArthur, D. P., Simpson, H. D., Baron, K., *Oil Gas J.* 70 (1983)
 35. Lowell, P. S., Schwitzgebel, K., Parsons, T. B., Sladek, K. J., *Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev.*, **10**, 384 (1971)
 36. Magee, J. S., Ritter, R. E., *Hydrocarbon Process.* **58**, 123 (1979)
 37. Magee, J. S., Mitchell, M. M. Jr., *Fluid Catalytic Cracking: Science and Technology Studies in Surface Science Catalysis*, Vol. **76** (1993) Chapter 14.
 38. Cheng, W. C., Kim, G., Peters, A. W., Zhao, X., Rajagopalan, K., *Catal. Re. – Sci. Eng.*, **40(1&2)**, 39 (1998).
 39. Woolery, G. L., Chin, A. A., Kirker G. W. and Huss A., *Fluid Catalytic Cracking: Role in Modern Refining*, ACS Symp. Ser. 375 (M. L. Occelli, ed.), American Chemical Society, Washington, DC, 1988, p. 215
 40. Kim, G. and Juskelis M. V., *Studies in Surface Science and Catalysis*, Vol. **101** (1996) p.137.
-

4. DISCUSIÓN GENERAL

4.1 Caracterización

A 650°C los difractogramas de todos los aditivos preparados en este trabajo muestran la fase periclasa, sin embargo, los materiales que contienen hidrotalcita Mg/Al 5.0 presentan picos más intensos y afilados indicando mayor cristalinidad y una estructura mejor definida. No se encontraron fases cristalográficas asociadas al aluminio, posiblemente debido a que se encuentra en una baja concentración formando un compuesto con el magnesio [1].

En las series 3 y 4, se aprecia CeO₂ en fase cerianita en todas las muestras altamente concentrado en la superficie. Con referencia a los aditivos preparados con vanadio no se encontró una fase cristalográfica asociada a este metal debido a que la concentración de este en los aditivos es pequeña y posiblemente esté altamente disperso por lo cual no se detecta su presencia al menos por la técnica de difracción de rayos X.

La presencia de la arcilla en los aditivos se identificó por DRX con la reflexión basal (101) ($2\theta = 25.3$) asociada a la titania, en fase anatasa. La intensidad de esta reflexión se incrementa al aumentar el contenido de soporte (arcilla) en los materiales.

Los óxidos básicos obtenidos, producto de la calcinación de la hidrotalcita, presentan altas áreas superficiales debido a que durante el tratamiento térmico existe la descomposición de la hidrotalcita durante la cual se libera CO₂ a través de las capas tipo brucita formando poros perpendiculares a la superficie del cristal [2,3].

En general las muestras preparadas con hidrotalcita 3.0 presentan áreas más altas con respecto a la relación 5.0, lo anterior ocurre de acuerdo con Sato [4], a que precipitados de hidrotalcita ricos en Al (relación Mg/Al = 3.0) presenta

una cantidad más alta de aniones CO_3^- , pues al preparar la hidrotalcita se forman más enlaces $\text{Mg}^{2+} - \text{Al}^{3+} - \text{OH}$ que generan cargas electropositivas que deben compensarse con aniones $[\text{CO}_3]^-$, los cuales al calcinarse producen cantidades mayores de CO_2 [3,4].

El volumen de poro en los materiales de las series 1 y 2 se observa que se incrementa con el contenido de hidrotalcita; caso opuesto el diámetro de poro. Para las series 3 y 4 se tiene que tanto el volumen como el diámetro de poro disminuye con el incremento en la concentración de cerio, posiblemente porque éste metal está obstruyendo los poros colocándose preferentemente en la superficie, tal como lo indican los resultados de DRX, en los cuales se observa una alta intensidad de los picos de cerianita implicando que el cerio se encuentra en la superficie.

Los materiales modificados con vanadio (series 5 y 6) presentan un decremento en las propiedades texturales al aumentar la concentración de vanadio.

De los resultados obtenidos de la caracterización térmica se tiene que los materiales que contienen hidrotalcita muestran claramente dos etapas de pérdida de peso, las cuales son asociadas a la deshidratación de moléculas de agua superficial físicamente adsorbidas seguidas inmediatamente por agua interlaminar sin existir colapso de la estructura (temperaturas menores de 250°C) [4,5] y por la expulsión del anión interlaminar (CO_3^-) donde éste se transforma en un compuesto volátil y la deshidroxilación de las capas de hidróxidos dobles (pérdida de moléculas de agua) [4-8].

La forma de los termogramas es diferente porque dependen de la relación molar Mg/Al , se tiene que la hidrotalcita con mayor contenido de aluminio ($\text{Mg}/\text{Al}=3.0$) presenta la etapa de descomposición seguida casi inmediatamente de

la deshidratación mientras que en hidrotalcita rica en magnesio (Mg/Al=5.0) existe una región sin pérdida de peso entre ambas etapas.

Por otra parte la pendiente de la etapa de deshidroxilación y descomposición del anión, es mayor al incrementarse la relación Mg/Al indicando que la descomposición es más rápida en la muestra con alto contenido de magnesio. Este comportamiento es relacionado con la descomposición del $\text{Mg}(\text{OH})_2$, la cual ocurre de manera abrupta [4-8].

Del análisis térmico diferencial se tiene que los materiales muestran el comportamiento característico de la hidrotalcita; dos pérdidas de peso principalmente los cuales son asociados a procesos de tipo endotérmicos. En el caso del primer pico se tiene que la deshidratación ocurre a una temperatura más alta en las muestras con bajo contenido de aluminio (HT=3.0); esto es debido a que al preparar la hidrotalcita se forman más enlaces $\text{Mg}^{2+} - \text{Al}^{3+} - \text{OH}$ que generan cargas electropositivas que deben compensarse con aniones $[\text{CO}_3]^-$ los cuales residen en la región interlaminar, llevando con ello a un menor espacio para que se difundan las moléculas de agua, de tipo zeolítico, en esta etapa de deshidratación [4,5,7,8]. En lo que respecta a la forma del pico es más ancho en la muestra con menor contenido de aluminio (HT=5.0). Los resultados de DRX para las muestras indicaron que la estructura de estas muestras es menos ordenada que la que contiene menor cantidad de magnesio (HT=3.0), llevando a que éstas últimas tenga una distribución de tamaño de cristal más uniforme lo cual ayuda a la difusión de las moléculas de agua en la región interlaminar, teniendo así una distribución de energías de deshidratación homogénea (picos más angostos), lo cual está de acuerdo a lo reportado en la literatura [8,10,12].

La etapa de descomposición, segundo pico endotérmico, se mueve hacia una mayor temperatura al disminuir la concentración de magnesio; en cuanto a la forma del pico, es más estrecho para la muestra con alto contenido de Mg. Miyata [8] ha atribuido este pico, a la etapa de descomposición de la hidrotalcita la cual

se lleva a cabo a temperatura constante independientemente de la relación Mg/Al. La profundidad del pico está asociado con la energía requerida para romper los enlaces Mg-OH presentes en la muestra. El desplazamiento del pico de descomposición hacia una mayor temperatura es debido a la cantidad de magnesio.

Finalmente todos los materiales que contienen arcilla presenta otra transformación endotérmica a temperaturas mayores de 500°C que es debida a un cambio en la estructura cristalina del soporte [9].

Con los análisis de Termodesorción Programada de CO₂ desde 30 hasta 700°C, se obtuvieron las propiedades básicas de los materiales a 650°C encontrándose que las muestras que contienen mayor cantidad de aluminio (hidrotalcita Mg/Al 3.0) adsorben más dióxido de carbono, lo anterior puede explicarse tomando en cuenta el arreglo geométrico y los defectos de la estructura de los planos cristalográficos expuestos por el óxido metálico, de acuerdo con el modelo de Derouane [2].

Derouane [2] sugiere que al calcinar hidrotalcitas, la cristalinidad y el tamaño de celda unitario del MgO disminuye con el contenido de aluminio en la hidrotalcita, lo cual conlleva a una migración de iones aluminio dentro de la estructura del MgO, creando una vacancia catiónica haciendo que la superficie actúe como un hueco electrónico y genera una vacancia, cuando el contenido de aluminio se incrementa la capacidad de adsorción de hidrotalcitas calcinadas aumenta, sugiriendo que se forman más defectos sobre la superficie y que se tienen más pares Mg²⁺ - O⁻ expuestos en el plano más estable (100) de la estructura del MgO los cuales son necesarios para la quimisorción de CO₂.

En ambas series se observa que existe una mayor densidad de sitios por unidad de área para los aditivos soportados con contenidos entre 40 y 60% de hidrotalcita. Lo cual hace suponer que la arcilla ayuda a dispersar la fase activa

presentando así una mayor cantidad de sitios básicos expuestos en la superficie de las muestras.

4.2 Actividad Catalítica

Los tiempos promedio de saturación para los todos los materiales es aproximadamente el mismo, 60 minutos, excepto para los aditivos que están modificados con 1% de pentóxido de vanadio, donde el tiempo es entre 45 y 50 minutos.

De todos los materiales estudiados los que adsorbieron mayor cantidad de SO_3 , son los preparados con la relación 5.0 en comparación con la 3.0, lo que indica que al existir mayor cantidad de magnesio en las muestras, existe más fase activa que adsorbe las moléculas ácidas, hecho que se confirma con los resultados de DRX.

Con respecto a la velocidad de captura, se observa que los aditivos que contienen hidrotalcita 3.0 tienen una velocidad de adsorción mayor que las muestras con hidrotalcita 5.0. Sin embargo estos últimos se saturan con una mayor cantidad de SO_3 debido a que contiene más MgO ; lo anterior puede explicarse considerando que la molécula de SO_3 reacciona con las moléculas de óxido de magnesio presentes en la superficie del aditivo y posteriormente con las del bulk, por ende al existir más magnesio en la muestra con relación 5.0 el Mg en el bulk es más difícil de reaccionar con el SO_3 por efectos de difusión y transferencia de masa.

Para el caso de los aditivos que solo se modificaron con dióxido de cerio se encontró que al incrementar el contenido de este metal la velocidad disminuye para ambas relaciones de hidrotalcita. Se observó por DRX que el cerio se encuentra altamente concentrado en la superficie del magnesio ocasionado por una débil interacción entre el CeO_2 con el MgO ó la Al_2O_3 [10], ocasionando con

esto una disminución en el área superficial de los materiales, tal como se observa en los resultados de propiedades texturales.

Se tiene que el CeO_2 es un óxido metálico que promueve la oxidación del SO_2 a SO_3 , para que se lleve posteriormente la formación del sulfato metálico; pero los resultados muestran que al incrementarse el contenido del metal disminuye la velocidad de adsorción de SO_3 ; lo que nos sugiere que no se está dando la oxidación del SO_2 a SO_3 .

Los aditivos modificados con vanadio presentan altas velocidades superando a las series 1 a 4, con esto se puede decir que el metal promotor vanadio ayuda a la oxidación de SO_2 a SO_3 capturándolo a una velocidad alta.

En lo que respecta a la regeneración se tiene que los aditivos de las series 1, 2, 3 y 4 al ponerlos en contacto en una atmósfera reductora a 550°C , el porcentaje de reducción es bajo. A diferencia de los materiales que solo contienen vanadio (serie 5 y 6) los cuales logran regenerarse cerca del 84%. Con relación a la velocidad con que se regeneran los materiales se observa que los preparados con hidrotalcita 3.0 son más rápidos.

A 650°C todos los aditivos se regeneran a una alta velocidad, manteniéndose que los materiales que contienen hidrotalcita 3.0 se regeneran de manera más rápida en comparación con los de relación 5.0.

En el caso de las series 1 y 2 se tiene que las muestras que no contienen metales promotores de oxidación y reducción (cerio y vanadio) presentan una adsorción y regeneración lentas y bajas, lo anterior se observa al comparar las velocidades de reducción y de adsorción.

Los aditivos que contienen vanadio se regeneran más del 99% llevando con ello a que el material pueda someterse a varios ciclos.

Se reporta en la literatura [10-12] que el pentóxido de vanadio es un excelente promotor de oxidación de SO_2 a SO_3 , sin embargo las concentraciones requeridas para lograrlo son de 5 a 10%; cantidad que puede ser un veneno para la zeolita presente en un catalizador FCC, debido a la movilidad que tiene el vanadio a las condiciones de FCC, por lo anterior los aditivos industriales de transferencia de óxidos de azufre, sin excepción, contienen vanadio en un rango de 2-4 % peso en combinación con CeO_2 (7-12%) para catalizar las reacciones de oxidación y de reducción.

Con base en lo anterior y los resultados de este trabajo se tiene que los aditivos modificados únicamente con vanadio son competitivos ya que solo contienen un metal promotor, baja concentración de material activo (hidrotalcita) y están soportados en una arcilla comercial de bajo costo. Aunado a ello la concentración de vanadio es aún menor (1%) que la reportada [10-12] para lograr una alta capacidad de adsorción a una alta velocidad, de igual forma su regeneración y velocidad con que lo hace.

Adicionalmente Woolery et. al. [10,13] reportan que con una concentración de V_2O_5 menor a la monocapa (3%) se tiene que el óxido es relativamente estable, debido a la fuerte interacción con el MgO , logrando con esto a que no exista transporte de pentóxido de vanadio hacia el catalizador de FCC durante el tratamiento hidrotérmico, ventaja adicional que presentan los aditivos de las series 5 y 6

4.3 Bibliografía

1. *Appl. Catal. A: General* **184**, 61 (1999)
2. Di Cosimo, J. I., Díez, V. K., Xu, M., Iglesia, E., Apesteguía, C. R., *J. of Catal.* **178**, 499 (1988).
3. Reichle, W. T., Kang, S. Y., Everhardt, D. S., *J. of Catal.* **101**, 352 (1986).
4. Sato, T., Fujita, H., Endo, T., Shimada, M., *Reactivity Solids*, **5**, 219 (1988).
5. Mascolo, G., Marino, O., *Miner. Mag.*, **43**, 619 (1980)
6. Brindley, G. W., Kikkawa, S., *Am. Mineral*, **64**, 836 (1979)
7. Miyata, S., *Clays and Clay Minerals*, **23**, 369 (1975)
8. Miyata, S., *Clays and Clay Minerals*, **28**, 50 (1980)
9. *The Kaolin Minerals*, U.S. Geol. Survey Profess, Ross, C. S., P.F.Kerr., Paper 165G, 151 (1931)
10. Cheng, W. C., Kim, G., Peters, A. W., Zhao, X., Rajagopalan, K., *Catal. Re. – Sci. Eng.*, **40(1&2)**, 39 (1998).
11. Magee, J. S., Mitchell, M. M. Jr., *Fluid Catalytic Cracking: Science and Technology Studies in Surface Science Catalysis*, Vol. **76** (1993) Chapter 14.
12. Hirschberg, E. H. and Bertolacini, R. J., *Fluid Catalytic Cracking: Role in Modern Refining*, ACS Symp. Ser. 375 (M. L. Occelli, ed.), American Chemical Society, Washington, DC, 1988, p. 114
13. Woolery, G. L., Chin, A. A., Kirker G. W. and Huss A., *Fluid Catalytic Cracking: Role in Modern Refining*, ACS Symp. Ser. 375 (M. L. Occelli, ed.), American Chemical Society, Washington, DC, 1988, p. 215

CONCLUSIONES

Con base en los resultados de caracterización y actividad catalítica, se puede concluir:

Es conveniente emplear en los materiales entre 40 y 60% de especie básica (hidrotalcita calcinada) en los aditivos, teniendo así un compromiso entre la cantidad de moléculas ácidas atrapadas y una eficiencia de regeneración. No obstante que los aditivos con relación 5.0 adsorben mayor cantidad de SO_3 , la velocidad de adsorción, reducción a 550°C y a 650°C es mayor en los materiales que contienen hidrotalcita 3.0, por lo que se sugiere emplear ésta última. Una ventaja adicional que presenta la relación tres, es que su síntesis es más fácil por ser la relación estequiométrica.

El manejar arcilla como soporte ayuda a dispersar la fase activa y no participa en el proceso de adsorción-reducción; adicionalmente a las condiciones de operación de una unidad FCC le da propiedades de resistencia a los materiales debido a su bajo índice de atricción, influyendo con ello en el costo final del aditivo

El papel del cerio como promotor óxido-reductor no fue satisfactoria, al comparar las velocidades de reducción y de adsorción entre los materiales que contienen este metal y el que no lo tiene, se observa que el cerio se coloca en la superficie del aditivo obstaculizando la reacción de la molécula ácida con la fase activa.

El efecto del CeO_2 no es claro, parece que en estos aditivos no fuese necesario. De acuerdo con estos resultados no es necesario adicionar cerio para efectuar la reacción de oxidación pues el vanadio realiza las dos funciones (oxidación – reducción).

Emplear pentóxido de vanadio ayuda a la velocidad de oxidación de SO_2 a SO_3 y formar el sulfato correspondiente y reducción del sulfato para su liberación como H_2S en el riser. Emplear solo el 1% de vanadio en los aditivos es suficiente para lograr en los materiales una alta velocidad de adsorción a 650°C y regeneración a 550°C , presentando con ello una ventaja ante todos los materiales debido a que las condiciones de operación del reactor (atmósfera reductora) está en el rango de 480 a 570°C en un tiempo de residencia corto.

Una ventaja adicional que presenta el aditivo que contiene 1% de V_2O_5 es que con esta concentración, de acuerdo con la literatura, se encuentra estable con el óxido de magnesio, sin que exista movilidad del vanadio hacia el catalizador de FCC.

Finalmente, se puede decir que el tener 40% de hidrotalcita soportada y modificarla con 1% de un metal óxido reductor (vanadio), lleva a tener un aditivo que presenta un compromiso entre la cantidad de moléculas ácidas atrapadas y una alta eficiencia de regeneración; llevando con ello a un tiempo de vida útil mayor a un bajo costo.

La aportación de este trabajo es que se encontró un aditivo que bajo las condiciones de operación del regenerador (atmósfera oxidante entre 650 y 675°C) promueve la oxidación de SO_2 a SO_3 logrando una mayor capacidad de captura con alta velocidad de adsorción así mismo en una atmósfera reductora (riser de la unidad FCC) entre 530 y 570°C , logra reducirse el aditivo a una alta velocidad, teniendo nuevamente el aditivo para iniciar otro ciclo de adsorción-reducción a un costo bajo. Este material puede competir con aditivos comerciales como los empleados por Katalistiks International Inc y BOC Group Inc. los cuales presentan baja eficiencia de adsorción (17 y 28% en peso, respectivamente) y con respecto a la regeneración es baja aún a una alta temperatura (650°C).

APÉNDICE A

TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN.

A.1. Caracterización Textural

El área específica y la porosidad son propiedades importantes en el campo de la catálisis heterogénea y el diseño de un catalizador. El área específica es una medida importante para los catalizadores sólidos ya que determina la accesibilidad a los sitios activos y está relacionada frecuentemente a la actividad catalítica. La forma del poro de un catalizador heterogéneo controla los fenómenos de transporte y gobierna la selectividad en reacciones catalíticas.

El método para predecir los efectos cuantitativos de la transferencia de masa y de energía en el interior de las partículas requiere de un modelo geométrico para evaluar la cantidad y la distribución de los espacios vacíos, así como la abertura de los mismos dentro del complejo de la estructura porosa de la partícula. Los parámetros del modelo deben evaluarse con base a propiedades geométricas confiables y de fácil obtención, los parámetros más importantes son: área específica, distribución de volumen de poros, densidad del material y volumen de espacios vacíos.

A.1.1. Area Específica:

Es la medida del área accesible por unidad de masa de sólido, ésta superficie es la suma del área interna asociada con los poros y el área superficial externa desarrollada por los límites externos de las partículas.

El método clásico para determinar el área específica es el método BET [1] (Brunauer-Emmett-Teller), el cual está basado en la adsorción de un gas a la temperatura de condensación de éste sobre una muestra de material sólido. Los volúmenes observados se corrigen a condiciones normales de temperatura y presión; ésta última se grafica contra la relación entre la presión y la presión de

vapor (P/P_0) a la temperatura de operación. Brunauer-Emmett-Teller después de un análisis cuidadoso de numerosos datos, concluyeron que la parte inferior de la isoterma (región lineal) corresponde a una adsorción monomolecular completa. Con base en lo anterior y conociendo el volumen de la monocapa y refiriéndonos a un gramo de muestra, se puede determinar el área de la muestra por gramo de la misma. Éste método es conocido como método multipunto [2].

Las consideraciones realizadas para el análisis de los datos fueron las siguientes: en el equilibrio de adsorción-desorción la extensión de las capas de diversos espesores permanecen constantes y se materializa su estado dinámico escribiendo que la velocidad de su formación es igual a su velocidad de desaparición.

Sea $S_0, S_1, S_2, \dots, S_i$, las áreas de las superficies cubiertas por 0, 1, 2, ..., i capas moleculares, escribiendo el equilibrio de cada una de las capas sucesivas y homogenizando en función de la superficie limpia, se define el área superficial como la sumatoria de todo el conjunto de áreas y el volumen adsorbido en términos del volumen de la monocapa, obteniendo finalmente la siguiente ecuación lineal de la isoterma de adsorción, la cual es aplicable al intervalo de valores de $0.05 < P/P_0 < 0.3$ (P/P_0 = presión relativa).

$$\frac{P}{V(P_0 - P)} = \frac{1}{cV_m} + \frac{c-1}{cV_m} \left(\frac{P}{P_0} \right)$$

donde:

P = Presión de equilibrio

P_0 = Presión de saturación

V = Volumen del gas adsorbido

V_m = volumen de la monocapa

c = constante característica del adsorbato

La cantidad del primer miembro de la ecuación es una función lineal de la presión relativa, construyendo una gráfica de $P / [V (P - P_0)]$ vs. P / P_0 , se obtiene la pendiente $(c - 1)/(c V_m)$ y la ordenada al origen $1 / (c V_m)$, con los cuales se calculan los valores de la constante (c) y el volumen de la monocapa (V_m).

A partir del valor del volumen de la monocapa (V_m) se puede calcular el área superficial específica del adsorbato (S_g) mediante la siguiente expresión:

$$S_g = \left(\frac{V_m}{M} \right) N A_m$$

donde:

S_g = área superficial específica (m^2/g)

M = peso molecular del adsorbato (g adsorbato / g sólido)

N = número de Avogadro ($6.022E+23$ moléculas / g mol)

A_m = área transversal del adsorbato (Å^2), para nitrógeno $A_m = 15.4 \text{ Å}^2$

A.1.2 Isotermas de Adsorción

En 1940 Brunauer et. al. [3] propusieron la clasificación de las isotermas de adsorción física en 5 grupos distintos tal y como se representan en los diagramas de la figura A.1, donde se muestra a temperatura constante, el volumen de gas adsorbido a 0°C y 760 mm Hg de presión por unidad de masa de sólido exento de adsorbato vs. la relación P/P_0 del gas adsorbato. Es bien sabido que la clasificación relaciona las formas de las isotermas con el tamaño medio del poro del adsorbente y la intensidad de las interacciones adsorbente-adsorbato.

Isoterma tipo I: son características de adsorbentes microporosos, en este caso la isoterma de adsorción es hiperbólica, alcanzando un valor constante asintótico a una relación P/P_0 relativa igual a uno. La explicación de este comportamiento es que la adsorción está restringida a una capa superficial del espesor de una molécula.

Isoterma tipo II y III: son observadas en adsorbentes macroporosos. En el tipo II la curva de adsorción tiene forma de S y aumenta hasta infinito cuando la relación P/P_0 (saturación relativa) se acerca a la unidad. La explicación de este comportamiento es la formación de una capa multimolecular de espesor definido. En el tipo III la curvatura de la isoterma de adsorción es convexa hacia el lado de las abscisas. La derivada segunda de la curva es, por tanto, siempre positiva. La cantidad de gas adsorbido aumenta sin límite cuando su saturación relativa se acerca a la unidad. En este caso es posible una capa molecular infinita, como en el tipo II. La curvatura convexa puede explicarse porque los calores de adsorción de la primera capa se hacen menores que el calor de condensación normal, debido a la interacción que tiene lugar en la primera capa. Son poco frecuentes.

Isoterma tipo IV y V: se obtienen con adsorbentes mesoporosos. El tipo IV es semejante al tipo II en los intervalos inferior e intermedio de saturación relativa, pero los valores de V se aproximan a un valor finito máximo de saturación relativa igual a uno. Los valores altos de V se explican por la condensación capilar, correspondiendo el valor máximo a la ocupación completa de los capilares.

El tipo V es similar al tipo III a intervalos bajos e intermedios de saturación relativa, pero alcanza un valor finito máximo para V a la saturación relativa unidad. Este comportamiento tiene su explicación por la condensación capilar y la formación de una capa de espesor finito en la saturación. La curvatura convexa inicial puede explicarse porque el calor de adsorción de la primera capa se hace menor que el calor de condensación normal, debido a la interacción.

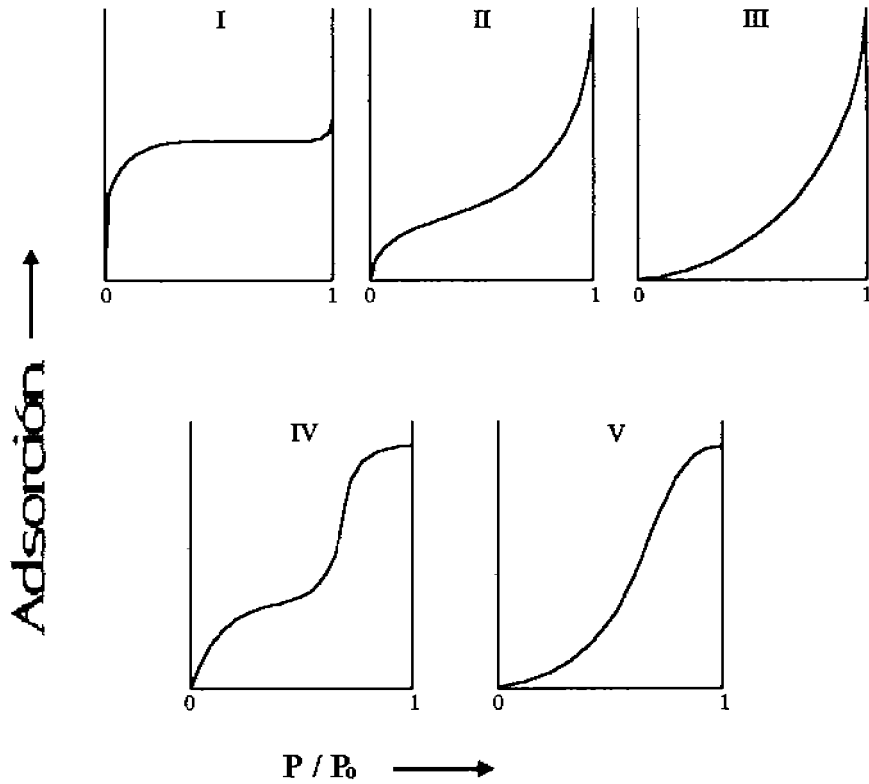


Figura A.1, Tipos de Isothermas de adsorción

En la práctica la forma de la isoterma generalmente da una buena idea del tamaño medio de los poros presentes en el sólido. Algunas veces, sin embargo, una isoterma puede ser relacionada a un grupo definido de ésta clasificación debido a los diferentes tipos de poros que están presentes en el adsorbente. Estas isothermas "mixtas" son indicativas de una porosidad general del sólido.

A.1.3 Distribución de tamaño de Poro

La gráfica usual es la distribución de volumen de poro contra el tamaño de poro. Este es un factor importante para el comportamiento cinético de un catalizador poroso, pero el cálculo de cada una de las distribuciones siempre involucra algunas suposiciones que se debe tener en mente en la práctica. La distribución de tamaño de poro depende de la forma de los poros presentes en el sólido. Existen dos métodos importantes para medir la distribución de tamaño de poro, uno de ellos es el análisis de las curvas de histéresis en la adsorción física y el otro método es por porosimetría de mercurio. El método basado en las curvas de histéresis es empleado en la determinación de los mesoporos, los cuales se encuentran en el intervalo de 20 a 100 Å, mientras que la porosimetría con mercurio se aplica para la determinación de los macroporos en un intervalo mayor a 200 Å [4,5].

La distribución de tamaños de poro puede representarse en curvas acumulativas o diferenciales, siendo ésta última la que más información proporciona. La representación consiste de una gráfica de la derivada del volumen de poros por unidad de peso con respecto al tamaño de poro, como una función del tamaño de poro.

Tanto el método de adsorción física como el de penetración de mercurio producen curvas de distribución de volumen acumulativas y las diferenciales son obtenidas por diferenciación gráfica. Todos los métodos de distribución de tamaño de poro producen resultados en términos de modelos idealizados para la forma de los poros.

La forma del poro es generalmente difícil de describir con precisión. Por esta razón los poros se clasifican en grupos correspondientes en diferentes tipos de formas: cilíndricos, botella de tinta y ranuras entre placas, que son los principales tipos. Pero en la práctica diferentes tipos de poros pueden estar presentes en un sólido y pueden existir interconexiones entre ellos.

A.1.4 Curvas de Histéresis

El efecto de la estructura de los poros en la adsorción de multicapas, es que hace posible que el líquido se adsorba en los poros. El líquido en los poros tendrá un menisco altamente curvo que provoque la disminución de la presión de vapor del líquido inferior a su valor normal. La histéresis de la adsorción-desorción se produce debido a que los poros se llenan y vacían por procesos diferentes.

Otra forma de obtener información de la textura porosa del adsorbente es observar la forma del loop de histéresis. La presencia de un loop de histéresis se tiene presente siempre con isotermas de tipos IV y V y algunas ocasiones en isotermas del tipo II y III.

Existe una clasificación de loops de histéresis en 5 principales grupos, que ha sido propuesta por de Boer [4], donde cada grupo es relacionado a la forma general de los poros presentes en el sólido como se ilustra en la figura A.2.

Tipos de histéresis:

Tipo A: Poros tubulares abiertos por ambos extremos, con varias formas de la sección transversal.

Tipo B: Forma de ranuras con paredes paralelas

Tipo C: Distribución heterogénea de los poros, la cual puede mostrar una distribución tipo A

Tipo D: Poros en forma de ranura obstruidos

Tipo E: Distribución de poros que pueden dar origen al tipo A, pero para la cual las dimensiones responsables para la adsorción están distribuidas heterogéneamente, mientras que las dimensiones responsables para la desorción son de igual tamaño.

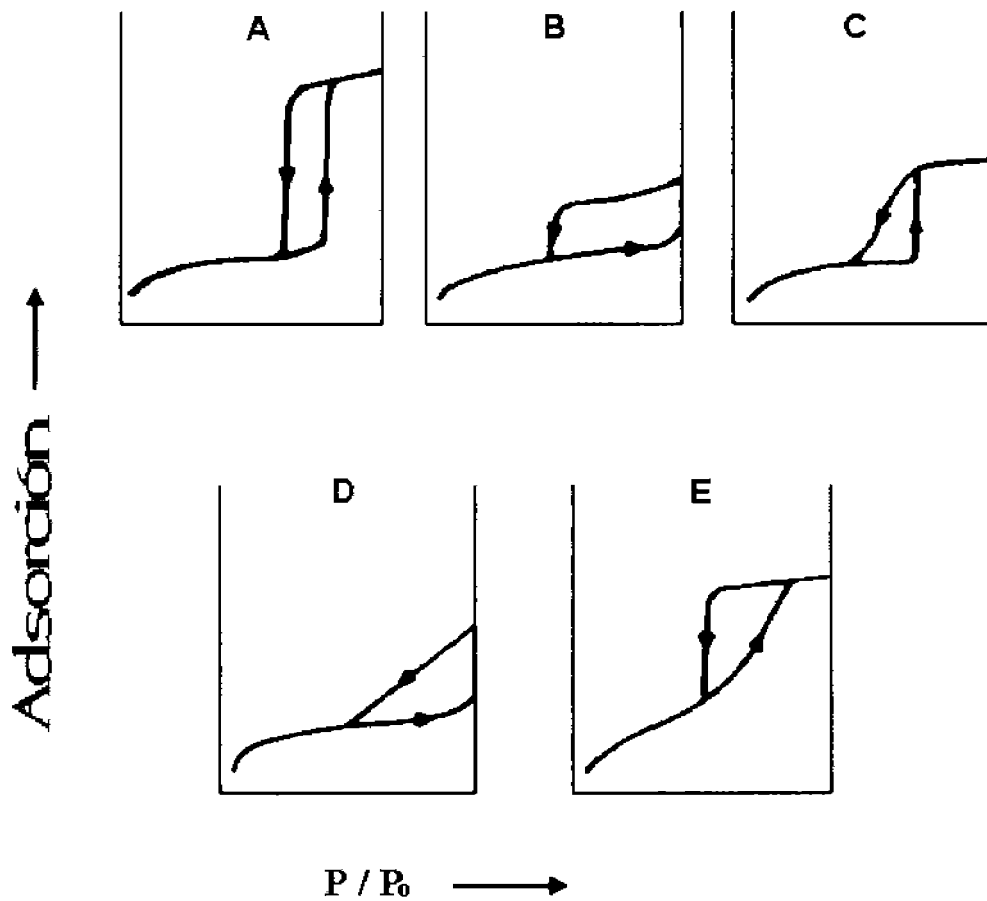


Figura A.2, Tipos de Histéresis propuesto por de Boer.

La identificación de la forma de los poros a partir de la curva de histéresis es en la práctica poco confiable. El análisis de éste tipo de curvas se debe llevar a cabo usando un procedimiento en el cual el efecto de las fuerzas de adsorción en la ecuación de Kelvin [2] y el efecto del tamaño del poro en el espesor de la capa adsorbida sean tomados en cuenta.

A.2 Caracterización Térmica

Los análisis térmicos son un grupo de técnicas en las cuales una propiedad física de una sustancia y/o de sus productos de reacción es medida en función de la temperatura, mientras que la sustancia es sometida a un programa de temperatura controlada [6].

A.2.1 Análisis Térmico Gravimétrico, TGA

La técnica de análisis térmico gravimétrico (thermal gravimetric analysis, TGA) se basa en la detección del cambio de peso de una muestra (pérdida o ganancia) en función de la temperatura o del tiempo. La curva resultante del cambio de peso vs. temperatura se denomina curva termogravimétrica, la cual provee información relacionada a la estabilidad térmica y composición de la muestra al inicio, estabilidad y composición de compuestos que puedan ser formados durante el proceso térmico así como la composición de algunos residuos que pudieran existir [7].

Esta técnica tiene muchos factores que afectan la naturaleza, precisión y exactitud de los resultados experimentales. Básicamente los factores que pueden influir en la curva del cambio de masa de una muestra son los siguientes: velocidad de calentamiento del horno, atmósfera del horno, geometría del portamuestras, con respecto a las características de la muestra tenemos cantidad de muestra, tamaño de partícula, calor de reacción, etc.

A.2.2 Análisis Térmico Diferencial, DTA

El análisis térmico diferencial (differential thermal analysis, DTA) se basa en la detección de calor cedido o absorbido por una determinada sustancia cuando es sometida a un proceso de enfriamiento o calentamiento. Dicha detección se basa en la diferencia de temperatura (ΔT), registrada a lo largo del proceso, entre la

sustancia y una muestra de referencia que tenga la característica de permanecer estable (sin transiciones de fase) en el rango de temperaturas en el que se trabaje y durante todo el tiempo que dure el proceso [7,8].

El DTA es una técnica muy útil ya que se pueden conocer los estados inicial y final en el proceso adicionalmente se puede analizar como se llevó a cabo cualquier transformación que involucre variación en la energía.

En general, las características de la muestra de referencia y la sustancia que se desea estudiar son diferentes, es decir, tienen diferentes características como lo son el calor específico, densidad y conductividad térmica, entre otros. Por tal motivo se esperaría que los cambios de temperatura entre ambas también se dieran de distinta manera. Sin embargo, el portamuestras se elige con alta conductividad térmica, y si el experimento se lleva a cabo lo suficientemente lento, se puede asegurar que si la sustancia a analizar no sufre cambios de fase u otras transiciones energéticas, la temperatura de ambas muestras será la misma. De esta forma, si en este punto se grafica ΔT contra el tiempo, se obtendría una línea recta paralela al eje del tiempo.

Esta gráfica se conoce como línea base y representa el comportamiento ideal; el experimento real representa algunas fluctuaciones de esta horizontal, y en general, aunque la línea se estabiliza, lo hace en un valor ligeramente diferente de cero, debido principalmente a las diferencias térmicas intrínsecas de las muestras y al equipo de DTA que se utilice.

Si durante el proceso de calentamiento, la muestra sufre alguna transformación, como fusión o alguna otra transición de fase, el calor que recibe de las paredes del horno ya no va a ser utilizado para elevar su temperatura, sino para llevar a cabo dicha transformación. De esta manera, la línea base se verá afectada, ya que mientras la referencia está aumentando su temperatura en forma lineal, la muestra se estabilizará en la temperatura crítica, por lo que ΔT será diferente a cero durante toda la transición. Existirán picos hacia abajo en la curva

de DTA si existe una transición endotérmica, $\Delta T < 0$, en el caso de existir transiciones exotérmicas, $\Delta T > 0$, aparecerá un pico hacia arriba en la curva DTA [8].

Dado que durante un cambio de estado la temperatura de la muestra permanece estrictamente constante, un pico aparecerá en la curva de DTA y éste tenderá a ser más drástico que en el caso de otro tipo de transiciones de fase, como es el caso de transiciones cristalinas.

Una manera más cómoda y útil de graficar un proceso en DTA, es tomar ΔT vs. T . La utilidad principal de hacer esto, radica en que se resume toda la información del experimento en una sola gráfica y se tiene una información inmediata del rango de temperaturas a los cuales se llevan a cabo las transiciones que presente una muestra.

Para estudios cuantitativos de las curvas de DTA, se basa en el conocimiento teórico y experimental de que el área bajo la curva de un pico DTA está relacionada con la cantidad de calor absorbida o cedida por la muestra durante la transición, así como con el tamaño de la muestra empleada.

Existen varios factores que influyen en los resultados e interpretaciones de una curva de DTA, como lo son: geometría del portamuestras, ubicación de los termopares, velocidad de calentamiento, tamaño, características y empaquetamiento de la muestra [7,8].

A.3 Difracción de Rayos X.

La técnica de difracción de rayos X se emplea con dos objetivos fundamentales: a) analíticamente, para la identificación y determinación, a veces cuantitativa, de las fases presentes en las mezclas y b) conociendo la estructura, en ocasiones es posible conocer la constitución de compuestos puros tales como minerales, compuestos inorgánicos, orgánicos, etc.

Unas de las principales aplicaciones de la difracción de rayos X por polvos tenemos:

- a) Determinación cuantitativa de fases cristalinas en mezcla.
- b) Determinación de parámetros de celda.
- c) Estudio de soluciones sólidas.
- d) Estimación de texturas.
- e) Determinación de diagramas de fase.
- f) Medidas del tamaño de "cristalito"
- g) Determinación de estructura cristalina.
- h) Identificación de sustancias cristalinas puras o en mezclas.

En esta técnica un haz de rayos X que atraviesa un cristal es reflejado en cada plano de átomos posible en el cristal de acuerdo con la ley de reflexión especular, el ángulo de incidencia es igual al ángulo de reflexión. Como hay muchos planos distintos de átomos orientados en ángulos diferentes en relación con el haz incidente, sería de esperar que el haz emergente estuviera difundido completamente en todos los ángulos. El hecho es que el haz emergente aparece sólo en ciertos ángulos particulares. Esto se debe a que un plano de átomos no está sólo en el cristal, sino que tiene un enorme número de planos similares paralelos. Como regla general, los haces reflejados por estos planos paralelos interfieren de manera destructiva y no hay haz emergente en la mayoría de las direcciones [9].

La condición para que los haces reflejados por un conjunto de planos paralelos se refuercen entre sí y produzcan un punto se conoce como condición de Bragg. La relación entre la longitud de onda del haz incidente de rayos X (λ), el ángulo de difracción (θ) y el espaciamiento interplanar (d) está dada por la condición de Bragg.

$$m\lambda = 2d \sin \theta$$

donde: $m = 1, 2, 3, \dots$

esta es la ley fundamental de la cristalografía de rayos X: para una longitud de onda de rayos X dada, el haz reflejado emergerá sólo en aquellos ángulos para los cuales se satisfaga la condición. Esto explica el hecho de que el haz emergente aparece sólo en ciertos ángulos particulares.

El hecho de que algunos planos tienen una densidad de átomos mayor que otros produce la variación de intensidad de los haces difractados por distintos conjuntos de planos. Los planos de densidad de átomos alta dispersan mejor los rayos X y producen los haces más intensos. Si en el cristal hay más de un tipo de átomos, la especie que tenga el mayor número de electrones tendrá la mayor potencia de dispersión. Para los elementos ligeros, la potencia de dispersión es proporcional al número de electrones que hay alrededor del átomo.

En el difractómetro de rayos X de Bragg, la radiación X incide sobre un monocristal, que está montado de manera que puede ser rotado; el ángulo de rotación se mide en la escala del instrumento. Girando el cristal es posible enfocar el haz coherente dispersado de cada conjunto de planos a la cámara de detección.

A.3.1 Método de Polvos

El método de Bragg para la obtención de las distancias interplanares tiene la desventaja de que montar el cristal sobre un eje preciso es una operación lenta. El método del cristal rotatorio para obtener un patrón de difracción, que es uno de

los métodos más valiosos para la determinación de la estructura, también requiere del montaje preciso del cristal y verdaderos monocristales de suficiente tamaño.

El método más sencillo para obtener las distancias interplanares es el de Debye-Scherrer. Se reduce a polvo una muestra de cristal y se coloca en un tubo de vidrio de paredes delgadas montado en un haz de rayos. Como se encuentran presentes muchos cristales, todos con orientación diferente, algunos estarán orientados de forma que satisfacen la ley de Bragg para un conjunto de planos. Otro grupo estará orientado de tal manera que la ley de Bragg es satisfecha por otro conjunto de planos, etc. Si cierto conjunto de planos satisface la condición de Bragg. El rayo reflejado produce una mancha. Si se rota este conjunto de planos sobre el eje del haz incidente, la rotación correspondiente del rayo reflejado genera un cono. El método de polvos, produce un cono de radiación reflejada debido a que las orientaciones de un conjunto de planos dado sobre el eje del haz están presentes en distintas partículas de polvo. Una película fotográfica forma casi un círculo completo alrededor de la muestra de manera que se registran incluso los rayos reflejados a grandes ángulos.

Midiendo con precisión las distancias entre las líneas de la película y de las dimensiones de la cámara puede calcularse el ángulo de difracción 2θ para cada conjunto de planos [9,10,11].

Mediante el empleo de un densitómetro, aparato para medir transmisión de la luz en la película relevada, se puede medir la intensidad de las líneas en una fotografía de polvos. La línea más intensa será la reflejada por los planos que están más densamente empaquetados.

Las ventajas que presenta el método de polvos en la técnica de difracción de rayos X se encuentran:

- a) La identificación de un compuesto cristalino puro o los componentes de una mezcla.
- b) No hay destrucción del espécimen.

- c) Facilidad de identificación de polimorfos.
- d) Estudio de compuestos no estequiométricos.
- e) Cuantificación de fases cristalinas como tales.
- f) Único método que acepta cualquier tipo de material cristalino para su análisis.

A.3.2 Identificación de las Muestras

El patrón de difracción de rayos X de una sustancia policristalina, obtenido a través de cualquier técnica de difracción de rayos X, dependerá sólo de la forma y tamaño de la celda unitaria –en la red cristalina-, mientras que las intensidades de las reflexiones correspondientes, en el mismo patrón, será función de la posición y naturaleza de los átomos que conforman la sustancia cuyo patrón fue registrado. Por lo anterior, siempre se producirá un patrón de difracción de rayos X característico y particular para cada compuesto cristalino, como las huellas dactilares en el ser humano [9].

El patrón de difracción de rayos X por polvos de un material cristalino, se puede describir en términos de dos conjuntos de parámetros: a) posiciones de las reflexiones, referidas como valores de la distancia interplanar, $d(\text{Å})$, y b) las intensidades relativas asociadas a cada reflexión.

Cada patrón –difractograma o película- está compuesto de varias reflexiones cuyas parejas de valores, de distancia interplanar e intensidad relativa, forman un conjunto único para cada sustancia o fase cristalina por medio del cual es posible su identificación, siempre y cuando ya exista dicho patrón y además esté clasificado en un archivo de patrones de difracción conocidos [12].

A.4. Termodesorción Programada (TPD)

La termodesorción programada es considerada una técnica termoanalítica con la cual se puede monitorear la superficie de reacción de un sólido, catalizador, o del seno del fluido en un medio heterogéneo gas-sólido ó sólido-gas, por medio de un análisis continuo de la fase gaseosa a través de un detector de termoconductividad dentro de un perfil de temperaturas lineal, controlado y constante.

En la actualidad es una técnica termoanalítica bien establecida que permite obtener valiosa información acerca de la desorción de los gases sobre superficies metálicas limpias. La información que puede dar ésta técnica es [13]:

- a) Proporcionar la fuerza de las especies adsorbidas y de los enlaces de interacción del sólido y el gas adsorbido.
- b) Determinar la cantidad de especies adsorbidas y el grado de dispersión de la superficie de adsorción.
- c) Calcular el valor de energías de enlace por calentamiento de una superficie después de exponerla a un gas en un rango de temperatura.

De acuerdo con T. Curtin y McMonagle un termograma de desorción programada sobre un sólido presenta tres zonas de desorción [14], la primera es la de los sitios débiles que se encuentran en el intervalo de 30 a 150°C, la segunda entre 150 y 450°C es la de los sitios de fuerza media y finalmente la tercera zona que es la de los sitios fuertes en el rango de 450 a 650°C. Los espectros usualmente poseen varios picos, la forma y posición de éstos se relaciona a los procesos de desorción y consecuentemente proveen información de la manera en que el gas es adsorbido sobre el sólido.

Bibliografía

- 1 Brunauer, S., Emmett, P. H., Teller, E., *J. Am. Chem. Soc.*, **60**, 309 (1938)
- 2 Smith, J. M., Ingeniería de la Cinética Química, Compañía Editorial Continental, México D. F. (1991)
- 3 Brunauer, S., Deming, L. S., Deming, E., Teller, E., *J. Am. Chem. Soc.* **62**, 1723 (1940).
- 4 Gregg, S. J., Sing, K. S. W., Adsorption, Surface Area and Porosity, Academic Press, London (1967).
- 5 Anderson, J. R., Boundart, M., Catalysis: Science and Technology, Ser. Catal. Sci. Technol. (1981).
- 6 Leofanti, G., Tozzola, G., Padovan, M., Petrini, G., Bordiga, S., Zecchina, A., *Cat. Today* **34**, 307 (1997).
- 7 Wendlandt, W. Wm., Chemical Analysis "Thermal Analysis" Vol. 19, Edit. John Wiley & Sons, Canadá (1974)
- 8 González, A., "Análisis Térmico Diferencial y otras técnicas Termoanalíticas" Edit. Científico-Técnica, La Habana, Cuba (1985).
- 9 Willard H. H., "Instrumental Methods of Analysis", 7^a, Wadsworth, USA, (1992)
- 10 Castellán, G. W., "Fisicoquímica", 2^a Edición, Addison-Wesley, México, (1987).
- 11 Levine, I. N., "Fisicoquímica" Edit. Mc. Graw Hill México D. F. (1986).
- 12 Cinneide, A. D. O., Clarke, J. K. A., *Catal. Rev.-Sci. Eng.* **7**, 213 (1972).
- 13 Cuetanovic, R. J., Amenomiya, Y., *Catal. Rev.-Sci. Eng.*, **6(1)**, 21 (1972).
- 14 Curtin, T., McMonagle, J. B., Hodnett, B. K., *Appl. Catal.*, **93**, 75 (1992).

Lista de figuras

Figura	Descripción	Página
1.1	Unidad FCC modelo Orthoflow F	2
1.2	Esquema de flujo de una unidad FCC y mecanismo de reducción del SOx	15
1.3	(a) Brucita–Mg(OH) ₂ ; (b) Hidrotalcita-Mg ₆ Al ₂ CO ₃ (OH) ₁₃ *4H ₂ O	21
1.4	Estructura de una hidrotalcita de Mg-Al	22
2.1	Diagrama de síntesis de Hidrotalcitas (precursores)	32
2.2	Diagrama de preparación de los aditivos	34
2.3	Ciclo de adsorción / desorción, Zona A, limpieza del aditivo, Zona B, adsorción de SO ₃ saturación total (formación del sulfato metálico), Zona C, limpieza, purga del sistema con N ₂ para el paso de reducción, Zona D, reducción del aditivo, Zona E y F un nuevo ciclo	42
3.1	Patrones de difracción de hidrotalcitas Mg/Al con relación nominal 3.0 y 5.0, (3HT y 5HT respectivamente) secadas a 110 °C. Fase Hidrotalcita Mg ₆ Al ₂ CO ₃ (OH) ₁₃ *4H ₂ O.	46
3.2	Patrones de difracción de las muestras 3CHT y 5CHT. Fase Periclasa, MgO.	47
3.3	Isotermas de Adsorción – desorción de nitrógeno de las muestras secas (3HT y 5HT) y calcinadas (3CHT y 5CHT)	49
3.4	Distribución de diámetro de poro de las muestras 3CHT y 5CHT	50
3.5	Análisis térmico gravimétrico de las muestras 3HT y 5HT	51
3.6	Análisis térmico diferencial de las muestras 3HT y 5HT	53
3.7	Patrón de difracción del soporte (caolinita) calcinado a 650 °C. Fases cristalográficas: (x) TiO ₂ y (•) SiO ₂ .	56
3.8	Isoterma de adsorción-desorción del soporte calcinado	57
3.9	Distribución de diámetro de poro del soporte calcinado	57
3.10	Análisis Térmico Gravimétrico del soporte	58
3.11	Análisis Térmico Diferencial de la arcilla (soporte)	59
3.12	Difractogramas de los aditivos preparados con hidrotalcita Mg/Al = 3.0, (0 - 100% HT) soportada en arcilla con 10% de CeO ₂ y 3% de V ₂ O ₅ , calcinados a 650 °C. (■) MgO, (○) TiO ₂ , (*) CeO ₂ y (x) SiO ₂	61
3.13	Difractogramas de los aditivos preparados con hidrotalcita Mg/Al = 5.0, (0 - 100% HT) soportada en arcilla con 10% de CeO ₂ y 3% de V ₂ O ₅ , calcinados a 650 °C. (■) MgO, (○) TiO ₂ , (*) CeO ₂ y (x) SiO ₂	62

Figura	Descripción	Página
3.14	Área específica y volumen de poro en función del contenido de HT para Mg/Al = 3.0	64
3.15	Área específica y volumen de poro en función del contenido de HT para Mg/Al = 5.0	64
3.16	Isotermas de adsorción-desorción de los aditivos con hidrotalcita Mg/Al = 3.0, calcinados a 650 °C	65
3.17	Isotermas de adsorción-desorción de los aditivos con hidrotalcita Mg/Al = 5.0, calcinados a 650 °C	66
3.18	Distribución de diámetro de poro de los materiales con hidrotalcita Mg/Al = 3.0, calcinados a 650 °C	67
3.19	Distribución de diámetro de poro de los materiales con hidrotalcita Mg/Al = 5.0, calcinados a 650 °C	67
3.20	Análisis térmico gravimétrico de los aditivos con HT Mg/Al = 3.0	69
3.21	Análisis térmico gravimétrico de los aditivos con HT Mg/Al = 5.0	70
3.22	Pérdida de peso total en función del contenido de hidrotalcita para ambas series de aditivos.	71
3.23	Análisis térmico diferencial de los aditivos preparados con HT Mg/Al = 3.0	73
3.24	Análisis térmico diferencial de las muestras preparadas con HT Mg/Al = 5.0	73
3.25	Termogramas de desorción de CO ₂ quimisorbido en las muestras de Mg/Al = 3.0.	75
3.26	Termogramas de desorción de CO ₂ quimisorbido en las muestras de Mg/Al = 5.0.	75
3.27	Basicidad parcial y total de CO ₂ quimisorbido en las muestras con HT Mg/Al = 3.0.	77
3.28	Basicidad parcial y total de CO ₂ quimisorbido en las muestras con HT Mg/Al = 5.0.	78
3.29	Basicidad total de CO ₂ quimisorbido en las muestras de Mg/Al 3.0 y 5.0.	79
3.30	CO ₂ quimisorbido por m ² en función del contenido de hidrotalcita	81
3.31	Patrones de difracción de los aditivos hidrotalcita Mg/Al = 3.0, soportada en arcilla modificados con CeO ₂ (0 - 14%), calcinados a 650 °C. (■) MgO, (○) TiO ₂ , (*) CeO ₂ y (x) SiO ₂ .	82

Figura	Descripción	Página
3.32	Patrones de difracción de los aditivos hidrotalcita Mg/Al = 5.0, soportada en arcilla modificados con CeO ₂ (0 - 14%), calcinados a 650 °C. (■) MgO, (o) TiO ₂ y (*) CeO ₂ , (x) SiO ₂ .	83
3.33	Área específica y volumen de poro en función del contenido de CeO ₂ para hidrotalcita Mg/Al = 3.0.	85
3.34	Área específica y volumen de poro en función del contenido de CeO ₂ para hidrotalcita Mg/Al = 5.0.	85
3.35	Isotermas de adsorción-desorción de los aditivos con hidrotalcita Mg/Al = 3.0, calcinados a 650 °C	86
3.36	Isotermas de adsorción-desorción de los aditivos con hidrotalcita Mg/Al = 5.0, calcinados a 650 °C	87
3.37	Distribución de diámetro de poro de los materiales con hidrotalcita Mg/Al = 3.0, calcinados a 650 °C	88
3.38	Distribución de diámetro de poro de los materiales con hidrotalcita Mg/Al = 5.0, calcinados a 650 °C	88
3.39	Análisis térmico gravimétrico de los aditivos con HT Mg/Al = 3.0 modificados con CeO ₂ .	91
3.40	Análisis térmico gravimétrico de los aditivos con HT Mg/Al = 5.0 modificados con CeO ₂ .	91
3.41	Pérdida de peso total en función del contenido de CeO ₂	92
3.42	Análisis térmico diferencial de las muestras con HT Mg/Al = 3.0 modificadas con CeO ₂ .	94
3.43	Análisis térmico diferencial de las muestras con HT Mg/Al = 5.0 modificadas con CeO ₂ .	95
3.44	Patrones de difracción de los aditivos con hidrotalcita Mg/Al = 3.0, soportada en arcilla modificados con V ₂ O ₅ (0 - 3%), calcinados a 650°C. (*) MgO, (o) TiO ₂ y (■) SiO ₂	97
3.45	Patrones de difracción de los aditivos con hidrotalcita Mg/Al = 5.0, soportada en arcilla modificados con V ₂ O ₅ (0 - 3%), calcinados a 650°C. (*) MgO, (o) TiO ₂ y (■) SiO ₂	98
3.46	Área específica y volumen de poro en función del contenido de V ₂ O ₅ para hidrotalcita Mg/Al = 3.0.	100
3.47	Área específica y volumen de poro en función del contenido de V ₂ O ₅ para hidrotalcita Mg/Al = 5.0.	100
3.48	Isotermas de adsorción-desorción de los aditivos con hidrotalcita Mg/Al = 3.0, calcinados a 650°C	101
3.49	Isotermas de adsorción-desorción de los aditivos con hidrotalcita Mg/Al = 5.0, calcinados a 650°C	102

Figura	Descripción	Página
3.50	Distribución de diámetro de poro de los materiales con hidrotalcita Mg/Al = 3.0, calcinados a 650°C	103
3.51	Distribución de diámetro de poro de los materiales con hidrotalcita Mg/Al = 5.0, calcinados a 650°C	103
3.52	Análisis térmico gravimétrico de los aditivos con HT Mg/Al = 3.0 modificados con V ₂ O ₅ .	106
3.53	Análisis térmico gravimétrico de los aditivos con HT Mg/Al = 5.0 modificados con V ₂ O ₅ .	106
3.54	Análisis térmico diferencial de las muestras con HT Mg/Al = 3.0 modificadas con V ₂ O ₅ .	109
3.55	Análisis térmico diferencial de las muestras con HT Mg/Al = 5.0 modificados con V ₂ O ₅	109
3.56	Capacidad y Velocidad de Adsorción de SO ₃ a 650°C, aditivos preparados con hidrotalcita Mg/Al = 3.0	112
3.57	Adsorción de SO ₃ a 650°C, aditivos con hidrotalcita Mg/Al = 3.0	113
3.58	Adsorción de SO ₃ en función del contenido de hidrotalcita a: 5, 15 y 30 min. iniciales, saturación total, saturación teórica. El aditivo 3HT100 está marcado con ¹	116
3.59	Adsorción de SO ₃ y CO ₂ por unidad de área, en función del contenido de hidrotalcita Mg/Al=3.0.	118
3.60	Porcentaje de Reducción a 550 y 650°C, aditivos con HT = 3.0, MgO y AC	119
3.61	Reducción con H ₂ a 550°C, aditivos con HT = 3.0, MgO y AC	121
3.62	Reducción con H ₂ a 650°C, aditivos con HT = 3.0, MgO y AC	121
3.63	Capacidad y Velocidad de adsorción de SO ₃ a 650°C con serie de hidrotalcita Mg/A = 5.0	124
3.64	Adsorción de SO ₃ a 650°C, aditivos con hidrotalcita Mg/Al=5.0	125
3.65	Adsorción de SO ₃ en función de la concentración de MgO a: 5, 15 y 30 min. iniciales, saturación total, saturación teórica y ¹ HT sin Ce ni V	126
3.66	Adsorción de SO ₃ y CO ₂ por unidad de área, en función del contenido de hidrotalcita Mg/Al=5.0.	128
3.67	Porcentaje de Reducción a 550 y 650°C, aditivos con HT = 5.0, MgO y AC.	129
3.68	Reducción con H ₂ a 550°C, aditivos con HT = 5.0, MgO y AC.	130

Figura	Descripción	Página
3.69	Reducción con H ₂ a 650°C, aditivos con HT = 5.0, MgO y AC.	131
3.70	Comparación de la Capacidad de adsorción de SO ₃ a 650°C para los materiales con hidrotalcita Mg/A = 3.0 y 5.0.	132
3.71	Comparación de la Adsorción de SO ₃ y CO ₂ por unidad de área en función del contenido de hidrotalcita para Mg/Al=3.0 y 5.0.	134
3.72	Comparación de la Velocidad de Adsorción a 650°C, materiales con hidrotalcita Mg/Al = 3.0 y 5.0	134
3.73	Comparación de la Reducción a 550°C, materiales con hidrotalcita Mg/Al = 3.0 y 5.0.	136
3.74	Comparación de la Velocidad de Reducción a 650°C, materiales con hidrotalcita Mg/Al = 3.0 y 5.0.	136
3.75	Capacidad y Velocidad de Adsorción de SO ₃ a 650°C, aditivos con hidrotalcita Mg/Al = 3.0 modificados con CeO ₂	139
3.76	Adsorción de SO ₃ a 650°C, aditivos con HT 3.0 modificados con CeO ₂	140
3.77	Porcentaje de Reducción a 550 y 650°C, aditivos con HT 3.0 modificados con CeO ₂	142
3.78	Reducción con H ₂ a 550°C, a los 5 minutos iniciales, aditivos con hidrotalcita Mg/Al = 3.0 modificados con CeO ₂ .	143
3.79	Reducción con H ₂ a 650°C, a los 4 minutos iniciales, aditivos con hidrotalcita Mg/Al = 3.0 modificados con CeO ₂ .	144
3.80	Capacidad y Velocidad de Adsorción de SO ₃ a 650°C, aditivos con hidrotalcita Mg/Al = 5.0 modificados con CeO ₂	146
3.81	Adsorción de SO ₃ a 650°C, aditivos con HT 5.0 modificados con CeO ₂	147
3.82	Porcentaje de Reducción a 550 y 650°C, aditivos con HT 5.0 modificados con CeO ₂	148
3.83	Reducción con H ₂ a 550°C, a los 5 minutos iniciales, aditivos con hidrotalcita Mg/Al = 5.0 modificados con CeO ₂ .	149
3.84	Reducción con H ₂ a 650°C, a los 4 minutos iniciales, aditivos con hidrotalcita Mg/Al = 5.0 modificados con CeO ₂ .	150
3.85	Comparación de Capacidad de Adsorción de SO ₃ a 650°C para aditivos con HT 3.0 y 5.0 modificadas con CeO ₂	151
3.86	Comparación de Velocidad de Adsorción a 650°C, materiales con HT 3.0 y 5.0 modificadas con CeO ₂ .	152
3.87	Comparación de Velocidad de Reducción a 550°C, materiales con HT 3.0 y 5.0 modificados con CeO ₂	153

Figura	Descripción	Página
3.88	Comparación de Velocidad de Reducción a 650°C, materiales con HT 3.0 y 5.0 modificados con CeO ₂ .	154
3.89	Capacidad y Velocidad de Adsorción de SO ₃ a 650°C, aditivos con hidrotalcita Mg/Al = 3.0 modificados con V ₂ O ₅	157
3.90	Adsorción de SO ₃ a 650°C, aditivos con HT 3.0 modificados con V ₂ O ₅	158
3.91	Porcentaje de Reducción a 550 y 650°C, aditivos con HT 3.0 modificados con V ₂ O ₅	159
3.92	Reducción con H ₂ a 550°C, a los 5 minutos iniciales, aditivos con hidrotalcita Mg/Al = 3.0 modificados con V ₂ O ₅ .	161
3.93	Reducción con H ₂ a 650°C, a los 4 minutos iniciales, aditivos con hidrotalcita Mg/Al = 3.0 modificados con V ₂ O ₅ .	162
3.94	Capacidad y Velocidad de Adsorción de SO ₃ a 650°C, aditivos con hidrotalcita Mg/Al = 5.0 modificados con V ₂ O ₅	164
3.95	Adsorción de SO ₃ a 650°C, aditivos con HT 5.0 modificados con V ₂ O ₅	165
3.96	Porcentaje de Reducción a 550 y 650°C, aditivos con HT 5.0 modificados con V ₂ O ₅	166
3.97	Reducción con H ₂ a 550°C, a los 5 minutos iniciales, aditivos con hidrotalcita Mg/Al = 5.0 modificados con V ₂ O ₅ .	167
3.98	Reducción con H ₂ a 650°C, a los 4 minutos iniciales, aditivos con hidrotalcita Mg/Al = 5.0 modificados con V ₂ O ₅ .	168
3.99	Comparación de Capacidad de Adsorción de SO ₃ a 650°C para aditivos con HT 3.0 y 5.0 modificadas con V ₂ O ₅	169
3.100	Comparación de Velocidad de Adsorción a 650°C, materiales con HT 3.0 y 5.0 modificadas con V ₂ O ₅ .	170
3.101	Comparación de Velocidad de Reducción a 550°C, materiales con HT 3.0 y 5.0 modificados con V ₂ O ₅	171
3.102	Comparación de Velocidad de Reducción a 650°C, materiales con HT 3.0 y 5.0 modificados con V ₂ O ₅ .	172
A.1	Tipos de Isotermas de Adsorción.	A-5
A.2	Tipos de Histéresis propuesto por de Boer.	A-8

Lista de tablas

Tabla	Descripción	Página
1.1	Características de los crudos	7
1.2	Características de cargas de alimentación a la Unidad FCC	8
2.1	Claves de aditivos para ver el efecto de la hidrotalcita	35
2.2	Claves de aditivos para ver el efecto del CeO ₂	36
2.3	Claves de aditivos para ver el efecto del V ₂ O ₅	36
3.1	Propiedades texturales de las hidrotalcitas secas y calcinadas	48
3.2	Análisis térmico - gravimétrico de las muestras 3HT y 5HT	52
3.3	Análisis térmico diferencial de las muestras 3HT y 5HT	52
3.4	Análisis térmico gravimétrico del soporte	58
3.5	Propiedades texturales de los aditivos preparados con hidrotalcita Mg/Al = 3.0 y 5.0, (0 - 100% HT) soportada en arcilla con 10% de CeO ₂ y 3% de V ₂ O ₅	63
3.6	Análisis térmico gravimétrico de los aditivos con HT Mg/Al = 3.0	69
3.7	Análisis térmico gravimétrico de los aditivos con HT Mg/Al = 5.0	70
3.8	Análisis térmico diferencial de los aditivos preparados con hidrotalcita Mg/Al = 3.0 (0-100%) soportada en arcilla con 10% de CeO ₂ y 3% de V ₂ O ₅	71
3.9	Análisis térmico diferencial de los aditivos preparados con hidrotalcita Mg/Al = 5.0 (0-100%) soportada en arcilla con 10% de CeO ₂ y 3% de V ₂ O ₅	72
3.10	Temperaturas de desorción de CO ₂ .	76
3.11	Basicidad parcial y total de las muestras calcinadas a 650°C	78
3.12	Cantidad de CO ₂ quimisorbido/m ² para los aditivos con hidrotalcita de Mg/Al = 3.0 y 5.0	80
3.13	Propiedades texturales de los aditivos preparados con HT Mg/Al = 3.0 y 5.0, soportados en arcilla y modificados con CeO ₂ (0 - 14%)	84
3.14	Análisis térmico gravimétrico de los aditivos con HT Mg/Al = 3.0.	89
3.15	Análisis térmico gravimétrico de los aditivos con HT Mg/Al = 5.0.	89
3.16	Análisis térmico diferencial de los aditivos con HT Mg/Al = 3.0 modificados con CeO ₂	94

Tabla	Descripción	Página
3.17	Análisis térmico diferencial de los aditivos con HT Mg/Al =5.0 modificados con CeO ₂	95
3.18	Propiedades texturales de los aditivos preparados con HT Mg/Al = 3.0 y 5.0, soportados en arcilla y modificados con V ₂ O ₅ (0 - 3%)	99
3.19	Análisis térmico gravimétrico de los aditivos con HT Mg/Al = 3.0 modificadas con V ₂ O ₅ .	104
3.20	Análisis térmico gravimétrico de los aditivos con HT Mg/Al = 5.0 modificadas con V ₂ O ₅ .	104
3.21	Análisis térmico diferencial de los aditivos con HT Mg/Al =3.0 modificados con V ₂ O ₅	107
3.22	Análisis térmico diferencial de los aditivos con HT Mg/Al =5.0 modificados con V ₂ O ₅	107
3.23	Tiempo de saturación a 650°C de materiales preparados con hidrotalcita Mg/Al = 3.0, MgO y referencia comercial.	110
3.24	Adsorción de SO _x a 650°C de materiales con hidrotalcita Mg/Al = 3.0, MgO y referencia comercial (AC).	111
3.25	Adsorción de SO ₃ a diferentes tiempos y adsorción total en aditivos con hidrotalcita 3.0	114
3.26	Adsorción de SO ₃ y basicidad para los aditivos de hidrotalcita Mg/Al=3.0, evaluados a 650°C	116
3.27	Porcentaje de Reducción y Velocidad de Reducción con H ₂ a 50 y 650°C de materiales con hidrotalcita Mg/Al=3.0, MgO y AC	120
3.28	Tiempo de saturación a 650°C de materiales con hidrotalcita Mg/Al = 5.0, MgO y referencia comercial	122
3.29	Adsorción de SO _x a 650°C de materiales con hidrotalcita Mg/Al = 5.0, MgO y referencia comercial	123
3.30	Adsorción de SO ₃ a diferentes tiempos y adsorción total en aditivos con hidrotalcita 5.0.	125
3.31	Cantidad de SO _x adsorbido/m ² para los aditivos de hidrotalcita Mg/Al=5.0, evaluados a 650°C.	127
3.32	Porcentaje de Reducción y Velocidad de Reducción con H ₂ a 550 y 650°C de los materiales con hidrotalcita Mg/Al=5.0, MgO y AC.	130
3.33	Cantidad de SO _x adsorbido/m ² para los aditivos de hidrotalcita Mg/Al=3.0 y 5.0	133

Tabla	Descripción	Página
3.34	Adsorción de SO _x a 650°C de materiales con hidrotalcita 3.0, modificados con CeO ₂ .	138
3.35	Porcentaje de Reducción y Velocidad de Reducción con H ₂ a 550 y 650°C, aditivos con hidrotalcita Mg/Al = 3.0	142
3.36	Adsorción de SO _x a 650°C de materiales con hidrotalcita 5.0, modificados con CeO ₂	145
3.37	Porcentaje de Reducción y Velocidad de Reducción con H ₂ a 550 y 650°C, aditivos con hidrotalcita Mg/Al = 5.0	148
3.38	Tiempo de saturación a 650°C de materiales preparados con hidrotalcita Mg/Al = 3.0.	155
3.39	Adsorción de SO _x a 650°C de materiales con hidrotalcita 3.0, modificados con V ₂ O ₅ .	156
3.40	Porcentaje de Reducción y Velocidad de Reducción con H ₂ a 550 y 650°C, aditivos con hidrotalcita Mg/Al = 3.0	160
3.41	Tiempo de saturación a 650°C de materiales preparados con hidrotalcita Mg/Al = 5.0.	163
3.42	Adsorción de SO _x a 650°C de materiales con hidrotalcita 5.0, modificados con V ₂ O ₅	163
3.43	Porcentaje de Reducción y Velocidad de Reducción con H ₂ a 550 y 650°C, aditivos con hidrotalcita Mg/Al = 5.0	166