

UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO
FACULTAD DE QUIMICA

**PREPARACION DE UN CATALIZADOR PARA LA
REACCION DE CLAUS: ACTIVACION TERMICA
DE ALUMINA**

T E S I S
QUE PARA OBTENER EL TITULO DE
INGENIERO QUIMICO
P R E S E N T A

AGUSTIN LOPEZ MUNGUIA CANALES

- 1974 -



Universidad Nacional
Autónoma de México



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

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

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

JURADO ASIGNADO

Presidente: Prof. ENRIQUE GARCIA LOPEZ
Vocal: Prof. MARTIN HERNANDEZ LUNA
Secretario: Prof. ENRICO MARTINEZ SAENS
1er. Suplente: Prof. LEOPOLDO RODRIGUEZ
2do. Suplente: Prof. JAIME NORIEGA BERNECHEA

SITIO DONDE SE DESARROLLO EL TEMA:

FACULTAD DE QUIMICA

SUSTENTANTE:

AGUSTIN LOPEZ MUNGUIA CANALES

ASESOR DEL TEMA:

DR. MARTIN HERNANDEZ LUNA

A MIS PADRES

CON ETERNO AGRADECIMIENTO

A MIGUEL Y RICARDO

A MIS FAMILIARES

Y AMIGOS

A LOS DOCTORES MARTIN HERNANDEZ LUNA Y

ENRICO MARTINEZ SAENS

HOMBRES DE INTELIGENCIA SINGULAR.

CON AGRADECIMIENTO ESPECIAL A LA DIVISION DE ESTUDIOS
SUPERIORES DE ESTA FACULTAD POR LAS FACILIDADES PRE
TADAS TANTO EN LA ADQUISICION COMO EN EL MANTENIMIENT
TO DEL EQUIPO UTILIZADO. AL I. Q. LUIS MANZANO POR
SU DESINTERESADA AYUDA, A LA SRITA. MINERVA TELLES Y
RAFAEL MORENO DEL DEPTO. DE RAYOS X. Y A LA SRITA .
LEA CASTOL POR LA AYUDA EN LA ELABORACION DE ESTA TE
SIS.

I N D I C E

	<u>Pág</u>
INTRODUCCION	I
CAPITULO I	
CARACTERISTICAS DE LAS ALUMINAS	
I. 1) Nomenclatura	1
I. 2) Estructura de la gibsita	2
I. 3) Estructura de la γ -Alúmina y α -Alúmina	5
I. 4) Mecanismo de deshidratación	8
I. 5) Relación del mecanismo de deshidratación con el área específica.	11
I. 6) Estructura superficial	15
CAPITULO II	
ASPECTO EXPERIMENTAL	
II. 1) Condiciones de operación durante la deshidratación	18
II. 2) Resultados experimentales	20
II. 2. 1) Área específica	21
II. 2. 2) Estructura porosa	38
II. 2. 3) Rayos X	54
II. 2. 4) Rehidratación	54

	<u>Pág.</u>
CAPITULO III	
EQUIPO DE CALCINACION	
III. 1) Condiciones necesarias	64
III. 2) Criterios adoptados	65
III. 3) Balances de energía	66
III. 4) Selección de equipo	73
CAPITULO IV	
CONCLUSIONES	76
APENDICE I	81
APENDICE II	84
APENDICE III	87
BIBLIOGRAFIA	90

INDICE DE FIGURAS

<u>Figura No.</u>		<u>Pág.</u>
1	Estructura de la Gipsita	4
2	Representación esquemática de la estructura de la doble capa del trihidróxido.	4
3	Red monoclinica de la gipsita.	5
4	Celda unitaria de la estructura cúbica del espinel	7
5	Mecanismos de deshidratación - calentamiento de la gipsita.	8
6	Mecanismo de deshidratación - calentamiento de la bohemita.	9
7	Gráfica de Area vs. Temperatura para activación durante una hora en vapor y aire seco	13
8	Gráfica de Area vs. Temperatura para calentamiento durante 5 min. en aire seco.	13
Gráficas BET:		
9	Alúmina sin activar.	24
10	Muestra A 1	25
11	Muestra A 2	26
12	Muestra A 3	27
13	Muestra A 4	28
14	Muestra A 5	29

<u>Figura No.</u>		<u>Pág.</u>
15	Gráfica de Area vs. Temperatura para activación con : Velocidad $5^{\circ}\text{C}/\text{min.}$, tiempo de activación 30 min.	30
Gráficas BET:		
16	Muestra B 1	31
17	Muestra B 2	32
18	Muestra B 3	33
19	Muestra B 4	34
20	Gráfica de Area vs. Temperatura para activación durante media hora.	35
Gráficas BET:		
21	Muestra C 1	36
22	Muestra D 1	37
23	Gráfica de P/P_0 vs. radio de poro y espesor adsorbido.	41
Isotermas de adsorción - desorción:		
24	Muestra B 1	42
25	Muestra B 2	43
26	Muestra B 3	44
27	Muestra B 4	45
Isotermas, V_{ads} . vs. radio de poro:		
28	Muestra B 1	46

<u>Figura No.</u>		<u>Pág.</u>
29	Muestra B 2	47
30	Muestra B 3	48
31	Muestra B 4	49
Distribución de tamaño de poro:		
32	Muestra B 1	50
33	Muestra B 2	51
34	Muestra B 3	52
35	Muestra B 4	53
Espectro de Rayos X.		
A	Muestra A 1	55
B	Muestra A 2	56
C	Muestra A 3	57
D	Muestra A 4	58
E	Muestra A 5	59
F	Muestra B 1	60
G	Muestra B 2	61
H	Muestra B 3	62
I	Muestra B 4	63
36	Equipo de calcinación.	75

INTRODUCCION

El estudio de la alúmina es actualmente de gran importancia, por ser un producto de gran empleo en la Industria Química. Un renglón muy importante de su empleo es la preparación de catalizadores sólidos.

A continuación se mencionan algunos de los procesos en los cuales interviene la alúmina, ya sea como catalizador o como soporte.

Dentro de las reacciones de hidratación, actúa como catalizador en:

Etileno \longrightarrow - Etanol (300 - 400°C), (1 atm.)
Acetaldehído (7 atm)

Buteno
Penteno \longrightarrow a sus respectivos alcoholes
Hexeno (T = 300°C)

Acetileno \longrightarrow acetaldehído (160 - 250°C)
acetona (400 - 450°C)

Eter dietílico \longrightarrow etanol (250 - 330°C)

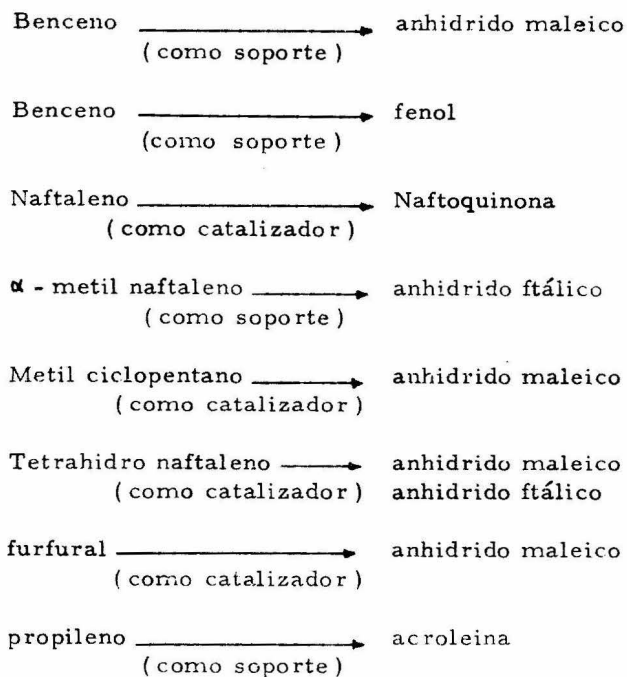
y actúa como soporte en:

$(\text{CH}_2 = \text{CHCH}_2)\text{O} \longrightarrow \text{CH} = \text{CHCH}_2\text{OH}$

Oxido de etileno \longrightarrow etilenglicol

2 cloro 2 buteno \longrightarrow metil etil cetona

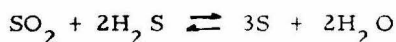
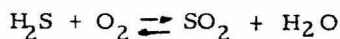
Dentro de las reacciones de oxidaciones podemos citar las siguientes:



También podemos encontrar a la alúmina actuando como catalizador en el intercambio hidrógeno-deuterio, en la deshidratación de alcoholes, en el cracking de cumeno, etc. Se presenta este resumen tan solo con el fin de dar una idea de la importancia de la alúmina en las reacciones catalíticas, faltarían de mencionar procesos de isomerización, alquilación, cracking catalítico, hidroreformado, etc; además de todos aquellos en los cuales actúa como co-catalizador, siendo el caso de aluminio-silicatos, aluminio-molibdatos, etc.

La necesidad de mejorar las técnicas de preparación y los procesos catalíticos, exigen un incremento en la investigación del papel que la alúmina desempeña en dicha área.

Mediante esta tesis, se pretende contribuir a la preparación de un catalizador para ser empleado en el proceso Claus. Este proceso consiste fundamentalmente en la recuperación de azufre a partir de ácido sulfhídrico. Las dos reacciones que se llevan a cabo en dicho proceso son:



Esta segunda reacción se efectúa en presencia de dicho catalizador. En la actualidad el catalizador empleado, es una bauxita activada conocida bajo el nombre de "porocel". Durante el año de 1972, Petróleos Mexicanos consumió 70.5 toneladas de porocel malla 4- 8 Milwhite y 11.25 de porocel malla 10 - 30 Milwhite.

Sabiendo que el trihidróxido de aluminio (gibsita) es el principal componente de las bauxitas, se presentaban dos posibilidades para la realización de este trabajo; siendo la primera de ellas, el partir de las bauxitas existentes en el país para la preparación del catalizador y la segunda, partir de la misma gibsita.

En el Estado de Chiapas se han encontrado yacimientos de bauxitas, mas presentan inconvenientes, como lo son el tener baja composición de gibsita (del 40 al 50%, cuando bauxitas del tipo Arkansas tienen del 70 al 85% por ejemplo) y principalmente, el encontrarse aún incompleto el estudio geológico para la explotación de dichos yacimientos.

Por lo anteriormente expuesto, y las recientes investigaciones que están encaminadas a la substitución de bauxitas por alúminas tratadas (21), (22), optamos por la segunda posibilidad que se presentaba, es decir, partir del trihidróxido de aluminio (gibsita), para la preparación del catalizador. Este compuesto es fácil de conseguir en el mercado y presenta la ventaja de poder estudiar el efecto que producen en el catalizador la presencia de distintos materiales, principalmente el fierro. Cabe señalar que la alúmina (gibsita, bayerita o Nordstrandita, dependiendo del método de preparación) es importada al país casi en su totalidad de los Estados Unidos y Suiza, en cantidades que se dan a conocer en la siguiente tabla:

<u>Año</u>	<u>Toneladas de trihidrato de alúmina importada</u>
1970	74,066.94
1971	84,253.49
1972	80,801.99
1973	77,871.12*

* Es e dato hasta el mes de noviembre.

La información técnica del trihidróxido usado es la siguiente:

	<u>% en peso</u>
Al_2O_3	65.0
SiO_2	0.01
Fe_2O_3	0.01 - 0.02
Na_2O	0.2 - 0.3
Pérdida por calcinación;	34.5
Distribución granulométrica;	el 50% está abajo de 50 micras.
Densidad;	2.4 gr/cc

Se hace un análisis en este trabajo de los métodos de activación que aparecen en la literatura, para elegir el que satisfaga nuestras necesidades y posibilidades, tomando en cuenta las variables que intervienen en la activación, a saber: temperatura y tiempo de activación, velocidad de calentamiento y atmósfera durante la deshidratación; puesto que será la combinación adecuada de estas variables la que nos lleve a un catalizador de comportamiento aceptable.

La evaluación de los diferentes métodos se realiza mediante la medición del área específica y la estructura porosa. Existen varios métodos para la determinación del área específica basados en su mayoría en la adsorción de sustancias en la superficie. Uno de los

más frecuentemente usados es la adsorción de gases inertes como lo son el nitrógeno, argón, kriptón, etc., a bajas temperaturas. En este trabajo se utiliza un BET estático, basado en la adsorción física de nitrógeno en la superficie del catalizador a -195.8°C que es la temperatura de ebullición del nitrógeno; también se utiliza este equipo para la determinación de las isotermas de adsorción-desorción, para cada muestra, a partir de las cuales obtendremos la dimensión y distribución de los poros en el catalizador.

Otra sección del trabajo consiste en el estudio de las transformaciones que se llevan a cabo en la gibsita durante el tratamiento térmico, para lo cual disponemos de la ayuda del análisis de las muestras por medio de Rayos X.

Finalmente, una vez encontrado el método más adecuado para la activación térmica de la alúmina, se diseña el equipo adecuado para llevar a cabo su tratamiento a nivel industrial.

Cabe añadir que en función de los resultados obtenidos se justificará económicamente el que esta alúmina tratada pueda sustituir al catalizador actual.

CAPITULO I

CARACTERISTICAS DE LAS ALUMINAS

I. 1) Nomenclatura.

En los últimos años se ha desarrollado intensamente el estudio de la alúmina; actualmente, con la ayuda de técnicas avanzadas, se han resuelto la mayor parte de las incógnitas que hasta hace poco se tenían. Una de ellas es la identificación de un gran número de formas cristalinas de la alúmina, a las que se distinguen por medio de letras griegas y de acuerdo a la clasificación que de ellas se ha hecho, en base a la temperatura a la cual se obtienen a partir de los trihidróxidos, y que son:

Alúminas de bajas temperaturas	Grupo γ	} $\begin{matrix} \rho \\ \alpha \\ \eta \\ \gamma \end{matrix}$
	$0 < n < 0.6$	
	$T < 600^\circ\text{C}$	

donde "n" es el número de moléculas de agua.

Alúminas de altas temperaturas	Grupo δ	} $\begin{matrix} \kappa \\ \theta \\ \delta \end{matrix}$
	anhidras	
	$T = 900 - 1000^\circ\text{C}$	

Con respecto a los trihidróxidos, se conocen tres principalmente: gibsita, bayerita y nordstrandita.

La gibsita es el principal constituyente de la bauxitas e intermedio en el proceso Bayer para la producción de aluminio. Se pre-

para a partir de una solución de aluminato de sodio y CO_2 que dan origen a un hidróxido amorfo, este último, tratado a 20°C y un $\text{pH} > 7$ se transforma en boehmita gelatinosa ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$), la que a su vez, tratada a 20°C y $\text{pH} > 9$ da origen a la bayerita, otro de los trihidróxidos conocidos y finalmente a 20°C y $\text{pH} > 12$ se obtiene la gibsita (4).

I. 2) Estructura de la gibsita.

Los cristales de gibsita han podido estudiarse por ser de gran tamaño, Dana (10) asegura que la gibsita tiene una estructura monoclinica (pseudohexagonal). Dicha estructura está basada en una doble capa AB, por lo que siempre habrá iones OH^- de la capa B sobre el centro del triángulo formado por los tres centros de tres iones OH^- en la capa A (Fig. 1) Un octaedro estará entonces formado por tres iones de la capa A y tres de la capa B, cuya proyección da un hexágono (Fig. 2).

En la proyección de los planos a una sola celda, ésta tendrá las siguientes dimensiones: $a_0 = d$ y $b_0 = d\sqrt{3}$ donde "d" es la distancia entre los centros de dos iones OH^- adyacentes. Cada celda tendrá 4 iones OH^- y dos huecos octahedrales.

Sólo parte de estos huecos puede llenarse con iones aluminio trivalente, por lo que la celda unitaria de tres pliegues tendrá una proyección con las dimensiones $3d$ y $d\sqrt{3}$. En una doble capa cua-

tro iones aluminio tienen seis huecos octaédricos donde colocarse, formados por doce iones OH^- , por lo que un tercio de los huecos quedan vacantes, esto es lo que da a la gibsita su carácter pseudo hexagonal.

La red cristalina se deforma, agrandándose los octaédros vacíos y achicándose los que se encuentran ocupados con iones aluminio, esto es debido a la atracción iónica existente dentro del cristal y puede apreciarse también en la figura 2.

Los iones OH^- de la tercera capa estarán colocados sobre los de la segunda, en vez de los iones OH^- de la primera capa; y serán los iones de la cuarta los que estén sobre los de la primera, por lo que las dobles capas son alternativamente su imagen en un espejo, o sea;



La estructura real de la gibsita se obtendrá deformando la red cristalina de tal forma que las capas se desplacen por una corta distancia a lo largo del eje "a" (Fig. 3) lo que dará origen a la red monoclinica.

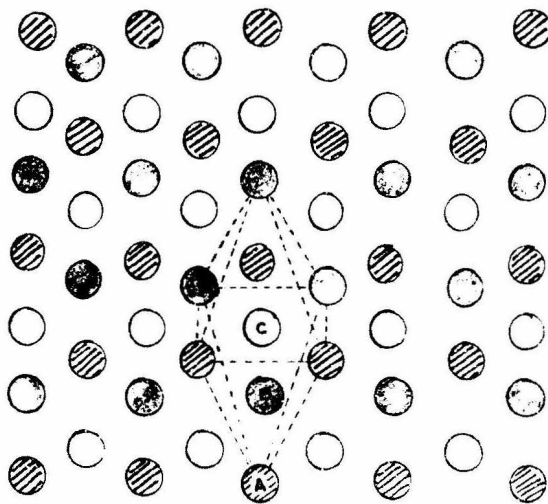


Figura 1
Estructura de la gibsita.

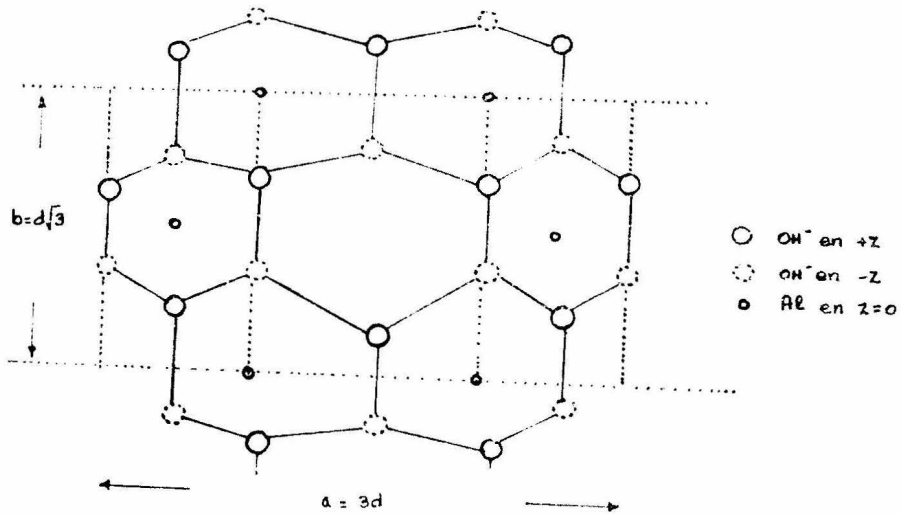


Figura 2

Representación esquemática de la estructura de la doble capa del trihidróxido.

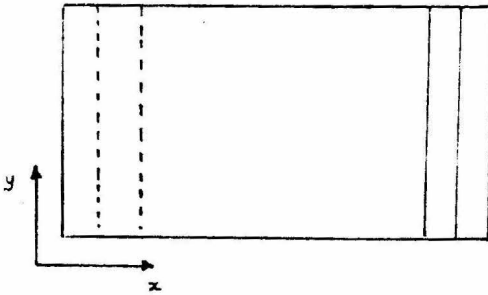


Figura 3

Red monoclinica de la gibsita.

I. 3) Estructura de la γ -Alúmina y α -Alúmina

La estructura de la γ -alúmina es similar a la estructura del espinel ($Mg Al_2 O_4$). Una celda cúbica unitaria de esta estructura se muestra en la Fig. 4; está formada por 32 átomos de oxígeno, los 16 átomos de aluminio ocupan la mitad de los huecos octahedrales y 8 átomos de magnesio colocados en los huecos tetrahedrales, por lo que se cuenta en total con 24 cationes. Se acostumbra escribir $Mg_8 [Al_{16}] O_{32}$ donde el paréntesis rectangular indica los átomos que van en los huecos octahedrales.

Rinne (15) demostró que la γ -alúmina y espinel forman una serie de cristales mezclados. La celda unitaria de la γ -alúmina contiene 32 átomos de oxígeno y consecuentemente $21 \frac{1}{3}$ átomos de alu.

minio, por lo que en la red de cationes existirán lugares vacantes.

Verwey (16) dedujo la forma de la celda unitaria de la γ -alúmina con $2\frac{2}{3}$ lugares vacantes en las posiciones octahedrales y con 8 átomos de aluminio distribuidos en los huecos tetrahedrales, correspondiéndole la notación; $Al_8 [Al_{13\frac{1}{2}} \square_{2\frac{2}{3}}] O_{32}$.

De Boer (23) supuso que el contenido de agua en la γ -alúmina está dado por la siguiente relación: $5 Al_2 O_3 \cdot H_2O$.

Por otro lado, la α -alúmina es producto de grandes cristales de gibsita y su interpretación mediante Rayos X es difícil debido a la transformación de gibsita en boehmita, la cual tiene sus propios productos de deshidratación. Saalfeld (20) encontró que la alúmina obtenida de grandes cristales de gibsita, tenía una red hexagonal ($a = 5.56 \text{ \AA}$ y $c = 13.44 \text{ \AA}$). Esta red es casi cúbica (descrita como red romboédrica $a = 7.85 \text{ \AA}$, $\alpha = 90.40^\circ$) pero con una deformación trigonal (Fig. 4 b)

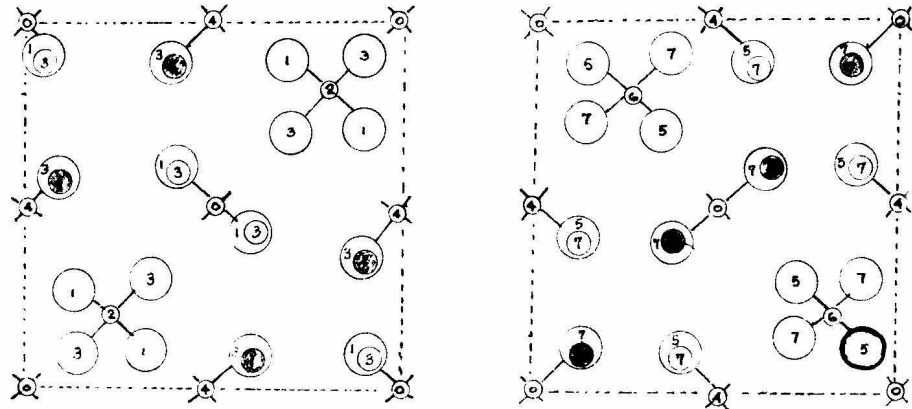


Figura 4

Celda unitaria de la estructura cúbica del espinel (forma general AB_2X_4) proyectada en un plano perpendicular al eje z . Para mayor claridad la parte superior se muestra por separado y sólo la coordinación de los iones A es indicada.

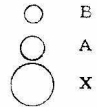
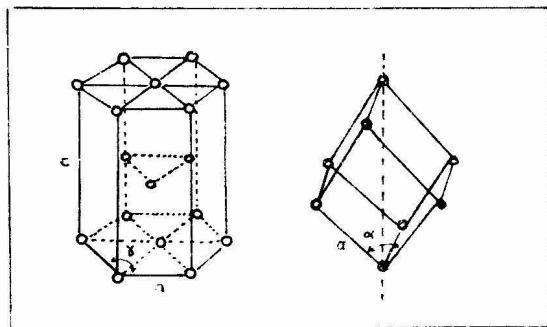


Figura 4b

Estructura de la γ -alúmina.



I. 4) Mecanismo de Dehidratación.

Una vez determinada la estructura de la gibsita, nuestro problema se enfoca a seguir su mecanismo de deshidratación que da origen a varias formas cristalinas de la alúmina y que son en realidad pasos de transición en la formación de corundum (α - Al_2O_3).

Stumpf, Russel, et al (12) han identificado estas formas cristalinas y propuesto los siguientes mecanismos de deshidratación;

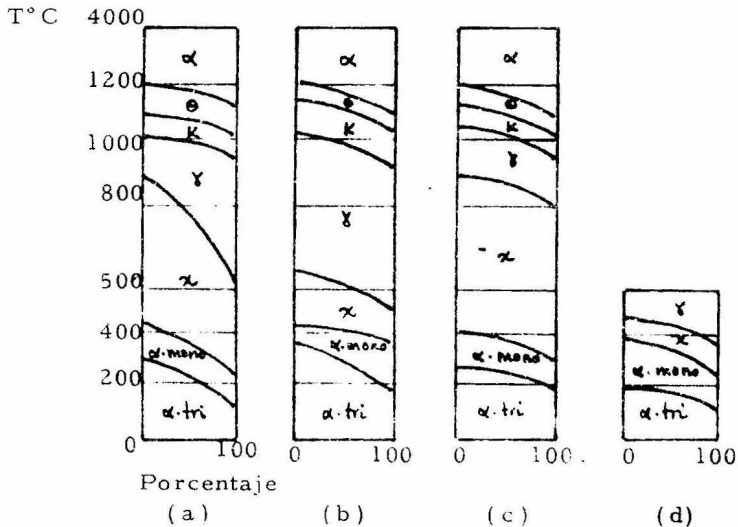


Figura 5

Mecanismos de deshidratación; calentamiento de gibsita:

- Calentamiento una hora en aire seco.
- Calentamiento una hora en vapor.
- Calentamiento de partículas finas, una hora en aire seco.
- Calentamiento a temperatura ambiente.

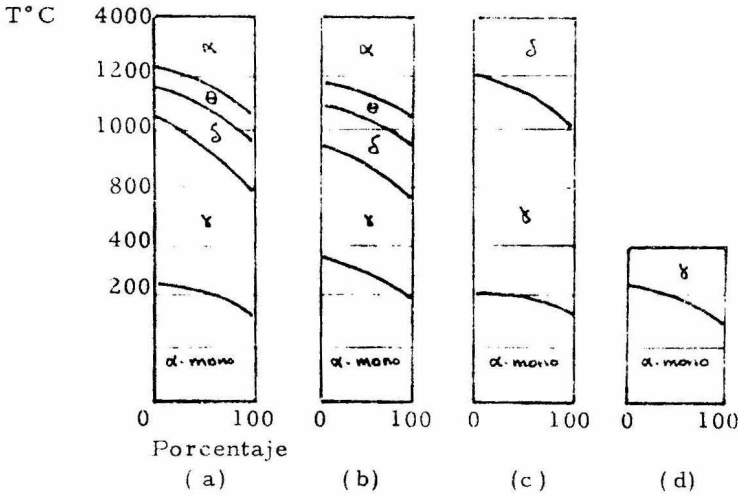


Figura 6

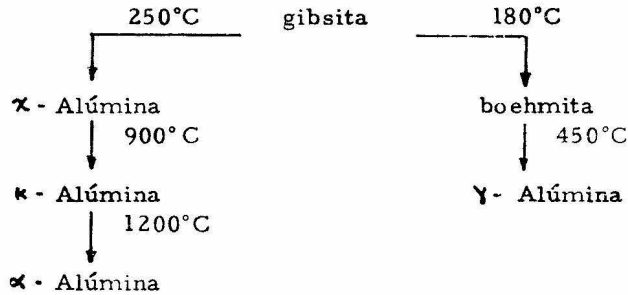
Mecanismo de deshidratación; calentamiento de boehmita:

- a) Calentamiento una hora en aire seco.
- b) Calentamiento una hora en vapor.
- c) Precipitado gelatinoso, una hora en aire seco.
- d) Calentamiento a temperatura ambiente.

Un aspecto importante del trabajo de Stumpf et al, son las siguientes conclusiones: Se observan las mismas transformaciones cristalinas en largos y cortos períodos de calentamiento; las alúminas γ y α son de gran estabilidad; el efecto del vapor en la deshidratación es el de incrementar la temperatura de descomposición de las fases hidratadas y abatir la de las fases anhidras.

Por otro lado Lippens (4) en un estudio más reciente, afirma que debido al tamaño de las partículas y los cristales de gibsita (grandes) se provoca la formación de monohidrato de aluminio (boehmita)

(a lo cual nos referimos más adelante) y propone el siguiente mecanismo:



Existe cierta controversia en las secuencias de deshidratación aún en publicaciones recientes debida sobre todo a la insuficiente información concerniente a las condiciones de transformación.

La descomposición total de la gibbsite en boehmita toma mucho tiempo, por lo que la gibbsite se descompone en alúminas de baja temperatura (γ y χ). La boehmita se formará debido a las condiciones hidrotermales que existen en el interior de las partículas de gibbsite (17). Esta formación intragranular de boehmita, provocará que la presión de vapor dentro de la partícula vaya creando una porosidad, que llegará hasta la superficie de los granos; éstos poros han sido descritos como del tipo "tintero" es decir de largo volumen pero de salidas estrechas.

Esto nos demuestra como el tamaño de la cristalinidad del trihidróxido, tanto como la velocidad de calentamiento deben ser considerados en el fenómeno de la deshidratación; se deberá por lo tanto, comprobar si la activación hecha sobre pastillas de alúmina nos lleva a los mismos resultados obtenidos en la activación de la gibsita de su forma original (polvo).

En general podemos afirmar que el área específica se incrementa con el decremento de la cristalinidad. Lippens y Steggerda (4) afirman que la persistencia de la red de oxígeno durante la deshidratación, sugiere que el desplazamiento catiónico en la red es el mecanismo más importante en la formación de los diferentes tipos de alúminas. Es importante el señalar que el paso del trihidróxido a corundum (α - Al_2O_3), ambos teniendo átomos de aluminio sólo en huecos octaédricos, hay pasos en los que se tienen aluminios en posiciones tetraédricas. Es obvio que durante la difusión de iones Aluminio a través de la red de Oxígeno, hay acomodamientos especiales de los iones Aluminio que existen temporalmente, aunque es dudoso que estas formas pertenezcan a nuevos tipos de alúmina.

I. 5) Relación del mecanismo de deshidratación con el área específica.

La importancia de conocer la estructura de la gibsita, así

como la de algunas formas de alúmina, radica en el hecho de que durante el proceso de deshidratación existe una variación en el área específica y se trata de determinar qué tipo de alúmina es la responsable del máximo valor. No se ha encontrado en la literatura trabajo alguno en el que se combinen los dos aspectos, aunque sí muchos que los traten por separado.

La combinación de dichas investigaciones, (Variación del área específica con la temperatura y variación de las formas cristalinas con la temperatura) variará en forma radical dependiendo de las condiciones del método de preparación, como son la velocidad de calentamiento, el tiempo de activación, etc., por lo que se deberá tener especial cuidado en que las investigaciones que se comparen hayan sido llevadas a cabo bajo las mismas condiciones de preparación. (Dentro de los resultados dados en el Capítulo II se observará que tanto el análisis de Rayos X, como la medición de área y distribución de tamaño de poro se hacen a la misma muestra).

A continuación se presentan algunos resultados propuestos por Russel (11) con respecto al área específica los cuales se podrán comparar con los mecanismos descritos en la sección I. 4).

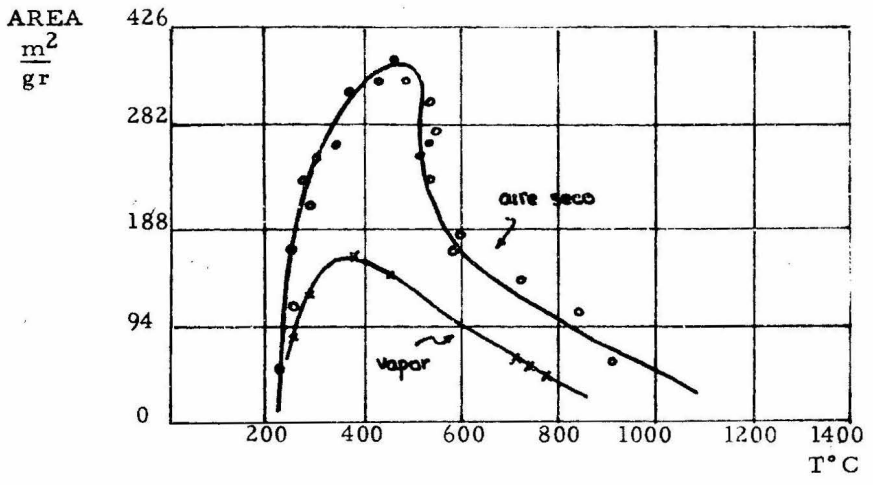


Figura 7

Activación mediante calentamiento durante una hora en vapor y en aire seco.

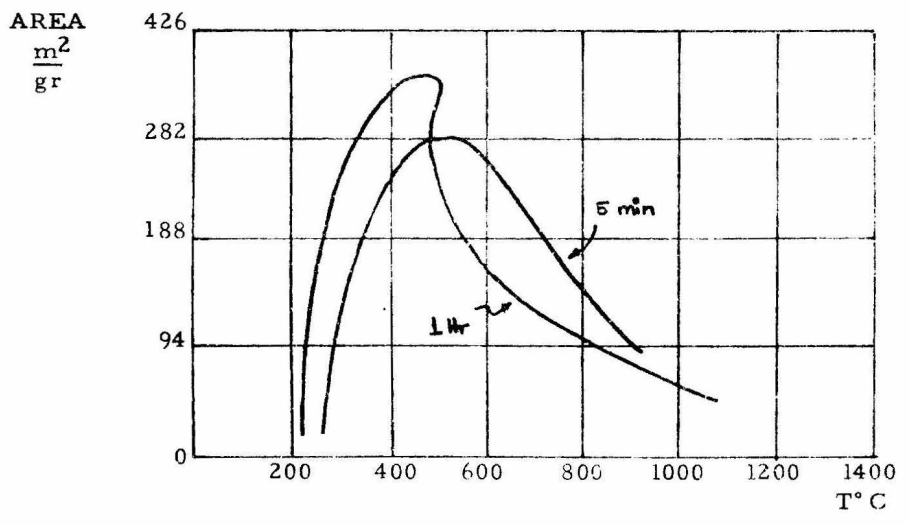


Figura 8

Calentamiento durante 5 minutos en aire seco

Dentro de las conclusiones que Russel hace en el estudio del incremento del área específica con la temperatura y que nos servirán para determinar el mecanismo idóneo a adoptar, están las siguientes: El área obtenida mediante un calentamiento a velocidad constante ($5^{\circ}\text{C}/\text{min}$) comparados con los obtenidos mediante un calentamiento rápido, son muy parecidos; en los tratamientos que se hicieron con un tiempo de activación de 16 hrs., tampoco se encontraron variaciones importantes con respecto a la activación rápida; la deshidratación completa es muy lenta, se pierde un 29% en peso durante la primera hora y tan solo un 33% durante las siguientes 150 hrs.: el recipiente que contiene a la muestra es también importante, pues de ser estrecho, trae como consecuencia disminuciones en el área (11).

Otros investigadores muestran resultados similares a este, por ejemplo La Lande (13) concluyó que la temperatura es mucho más importante que el tiempo de activación; obtuvo un área de $289\text{m}^2/\text{gr}$ para Bauxita con 85% de gibsita a 340°C durante media hora de calentamiento y media hora adicionada a la temperatura de activación. Russel (8) obtuvo $304\text{m}^2/\text{gr}$ para una hora a 400°C y $258\text{m}^2/\text{gr}$ para 5 min. a 400°C ; este autor concluye que las formas cristalinas de la Alúmina eran más densas que el trihidrato y que las partículas no encogían apreciablemente durante el calentamiento, por lo que se producían muchos rompimientos

y grietas dando lugar a una estructura de alta área específica.

De lo anterior podemos concluir que en un intervalo de 350° - 500° C, es donde encontraremos los valores máximos de área.

I. 6) Estructura superficial.

En esta sección se analiza brevemente la naturaleza química de la superficie de la alúmina, específicamente la adsorción y la desorción de agua, el efecto de la presencia de otras sustancias en la superficie y la acidez.

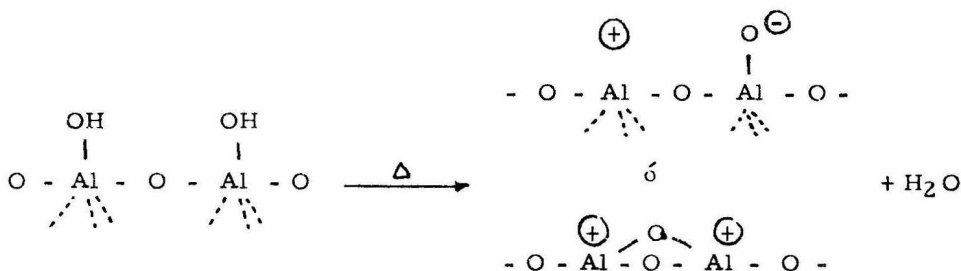
Dependiendo de las condiciones de preparación, otros componentes estarán presentes en la superficie de la alúmina, por ejemplo óxido de fierro, sulfatos, óxido de sodio, etc., la influencia de la presencia de este tipo de impurezas ha sido estudiada, por ejemplo; pequeñas cantidades de Na_2O decrecen la actividad catalítica de la alúmina en la deshidratación de propanol (19); Rubinshtein et al (24.) encontró que la adsorción de hidrógeno de alúmina es debida a la reducción de las trazas de Fe_2O_3 presentes en la alúmina; la presencia de sulfatos u otros aniones generalmente incrementan la naturaleza ácida de la alúmina.

La alúmina activada adsorbe agua, como iones OH^- o como moléculas de agua en la superficie, dependiendo de la temperatura. Cuan-

do se expone a vapor de agua a temperatura ambiente, la alúmina absorbe agua como moléculas no disociadas unidas por puentes de hidrógeno en la superficie. A presiones de vapor elevadas, se adsorbe más agua en multicapas (adsorción física), pero esta agua puede separarse fácilmente secando a 120°C.

A altas temperaturas los iones OH^- son expulsados gradualmente como agua pero aún a 800°- 1000°C queda un poco de agua. Este fenómeno se ha estudiado mucho y sólo lo mencionamos como parte de la descripción de la superficie de la alúmina. El calor de adsorción de agua depende fuertemente del contenido de agua; cuando la superficie está poco cubierta es aproximadamente 700 Kcal/mol (18), mientras que para una superficie completamente cubierta de iones OH^- es aproximadamente de 70 Kcal/mol, se puede concluir del contenido residual de agua en función de la temperatura, que la energía libre de activación para la desorción se incrementa con el incremento del grado de deshidratación.

Con lo que respecta a la acidez, podemos afirmar que los iones OH^- en la superficie de la alúmina se comportan como sitios ácidos de Brønsted (cediendo protones a las moléculas adsorbidas); al deshidratarse dos OH^- vecinos, se combinan para dar agua dejando un ión oxígeno en la superficie que forma puentes de oxígeno;



En un estudio más profundo de la estructura superficial, la combinación de dos iones OH^- adyacentes deja un átomo de aluminio libre, el cual debido a su deficiencia electrónica se comporta como un sitio ácido de Lewis (la superficie acepta electrones).

Los sitios ácidos de Lewis y Brønsted han sido considerados como los centros catalíticos activos de la alúmina y aunque se han propuesto muchos métodos para la determinación de acidez en estos sitios, la interpretación de los resultados es difícil pues la distinción entre sitios de Lewis y Brønsted es aún oscura.

CAPITULO II

ASPECTO EXPERIMENTAL

II. 1) Condiciones de operación durante la deshidratación.

Como hemos señalado con anterioridad, la precisión de las condiciones de operación durante la deshidratación son de gran importancia por ser los resultados de la misma fuertemente dependientes de dichas condiciones.

Fue precisamente en función de dicha dependencia que elegimos las variables de este trabajo, llegando a la conclusión de que la temperatura de activación, la velocidad de calentamiento y el tiempo de activación son las más importantes:

Después de consultar a varios autores, se optó por no tomar en cuenta ciertas variables de menor importancia, tales como la atmósfera durante la deshidratación, ya que tanto el uso de vapor (11), nitrógeno o vacío (8) perjudicaban los resultados obtenidos en condiciones ambientales.

La secuencia de trabajo que se siguió fue la siguiente: inicialmente se mantuvo la alúmina durante varias horas en una estufa a 170°C, con el fin de eliminar el agua que no es de ligadura. Se colocaron 20 gr de muestra en un crisol y se activaron en una mufla con control

de la temperatura mediante un auto transformador, después de la activación las muestras se colocaron dentro de un desecador, con el fin de evitar una posible rehidratación.

Las variables de activación se modificaron de la siguiente forma: inicialmente se utilizó una velocidad de calentamiento de $5^{\circ}\text{C}/\text{min}$ y un tiempo de activación de media hora, en estas condiciones se prepararon 5 muestras a diferentes temperaturas:

<u>Muestra</u>	<u>Temperatura</u>
A 1	250°C
A 2	300°C
A 3	350°C
A 4	400°C
A 5	450°C

Existe cierta controversia acerca de la velocidad de calentamiento, ya que mientras que autores como Lippens (4), La Lande (13), recomiendan la deshidratación lenta, otros como Russel y Cochran (11), afirman que los resultados obtenidos mediante calentamientos bruscos, no se afectan e inclusive en algunos casos se mejoran. Por lo tanto, algunas muestras se activaron mediante un calentamiento brusco, es decir, introduciendo la muestra una vez que la mufla ha alcanzado la temperatura de activación. El tiempo de activación fue de media hora. En estas condiciones se prepararon 4 muestras:

<u>Muestra</u>	<u>Temperatura</u>
B 1	350°C
B 2	400°C
B 3	450°C
B 4	500°C

Por lo que respecta a la duración de activación se observó que no había gran diferencia entre los resultados obtenidos con tiempo de activación de 1 hr. y 16 horas, sin embargo, se hizo una activación a 450°C disminuyendo notablemente el tiempo de activación, al activar con calentamiento brusco la muestra durante 5 min. (C 1).

Por último, cabe añadir que estas activaciones se hicieron a la alúmina en forma de polvo, tal como se adquirió y cuyas características se mencionaron anteriormente, pero se hizo una activación más a 450°C con un tamaño de 8 - 10 malla. (D 1).

II. 2) Resultados experimentales.

Hemos descrito los distintos mecanismos mediante los cuales tratamos a la alúmina. Los resultados que a continuación se presentan, corresponden a la evaluación de ciertos parámetros que caracterizan a los catalizadores, concretamente, el área específica y la distribución de poro.

El área específica es importante, puesto que un catalizador

debe su actividad además de otras propiedades a la presencia de una superficie activa; se conseguirá entonces una mayor actividad de dicho catalizador mientras mayor sea esta área por unidad de peso de catalizador.

La distribución de poro obtenida a partir de la isoterma de adsorción es también de gran importancia por la necesidad de conocer el tamaño de los poros del catalizador lo cual permitirá estudiar los fenómenos difusionales al interior del catalizador y por ende su efectividad. Podremos obtener también la forma de los poros a partir de las isotermas de adsorción - desorción.

Por último, el análisis de las muestras mediante Rayos X, se ha hecho con el fin de determinar las formas de alúmina obtenidas en la deshidratación y responsables del valor de área alcanzado. Esta información podrá ser de utilidad para estudios posteriores sobre la estructura de las diferentes alúminas, correspondientes a su estructura porosa y su superficie.

II. 2.1) Área específica.

El método usado para medir el área específica, de las muestras, es el desarrollado por Brunauer, Emmet y Teller (7), a partir de datos de adsorción de gases a baja temperatura, en este caso nitrógeno a $-195,8^{\circ}\text{C}$.

La ecuación que estos autores proporcionan para la adsorción en multicapas es:

$$\frac{P}{V (P_o - P)} = \frac{1}{V_m C} + \frac{C - 1}{V_m C} \frac{P}{P_o}$$

donde

P= Presión a la que se lleva a cabo la adsorción.

P_o= Presión de saturación del adsorbato (nitrógeno)

V= Volumen de gas adsorbido (STP).

V_m=Volumen necesario para cubrir con una monocapa la superficie del sólido (STP).

Claramente esta ecuación representa una recta cuya pendiente y ordenada al origen son:

$$m = \frac{C - 1}{V_m C} \qquad b = \frac{1}{V_m C}$$

de donde

$$V_m = \frac{1}{m + b} \qquad C = \frac{m}{b} + 1$$

una vez conocido V_m, se ha encontrado que está relacionado con el área total mediante la expresión:

$$A_{total} \left(\frac{cm^2}{gr} \right) = \frac{4.58 V_m}{W}$$

donde W es el peso en gramos de la muestra usada.

En el apéndice I se encuentra el programa de computadora

elaborado para el cálculo de los parámetros de la ecuación de BET y que será aplicable para la determinación de las isothermas de adsorción - desorción. Los datos que se alimentan al programa son los obtenidos directamente del BET estático usado en este trabajo, o sea: presión en el sistema y altura de buretas (volumen en el sistema).

Los resultados del cálculo de área específica se encuentran de la Fig. 10 a la Fig. 14, para las muestras A y de la Fig. 16 a la 19, para las muestras B.

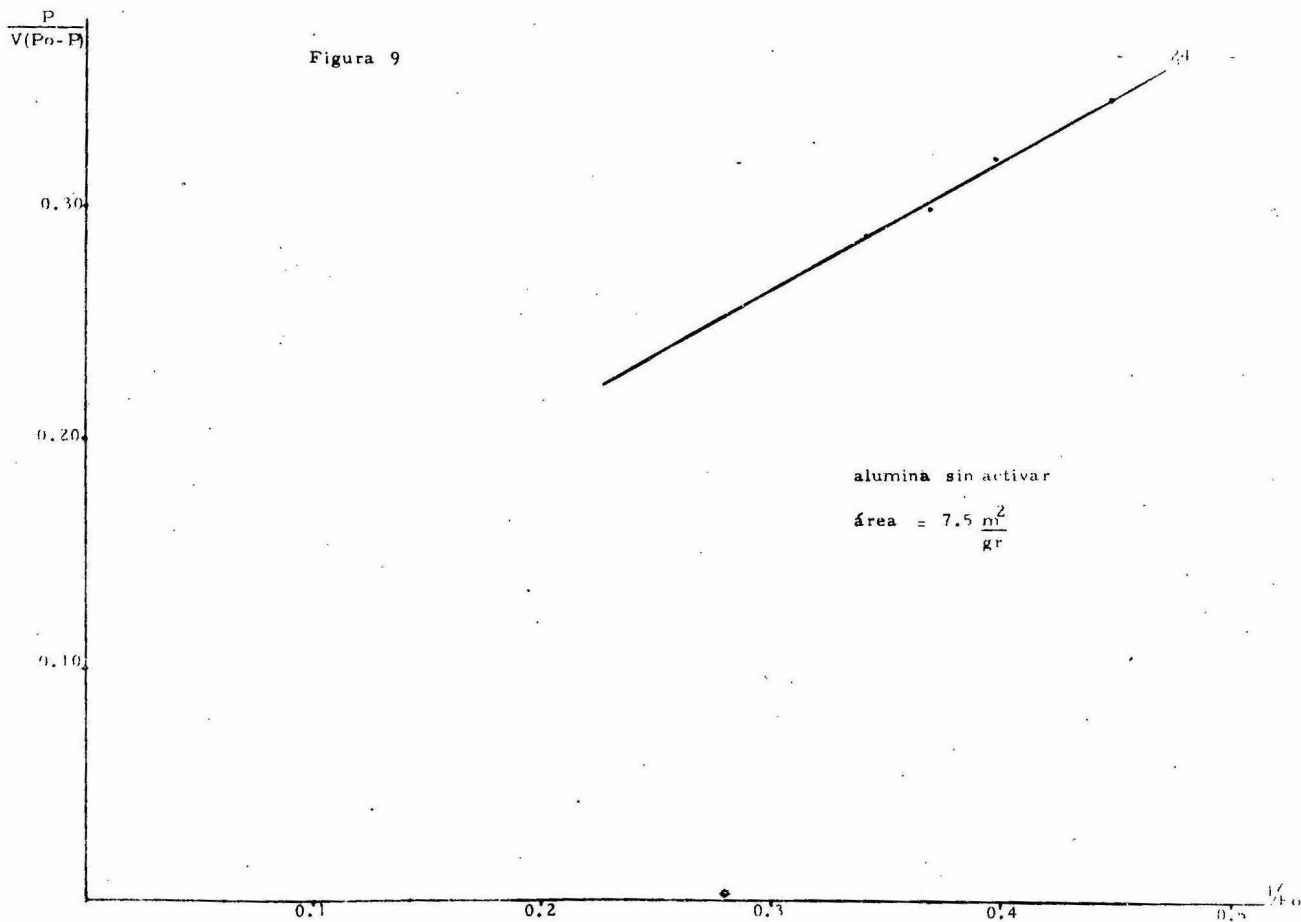
La Fig. 9, corresponde al área calculada para la alúmina en su estado inicial, es decir, el trihidrato.

En la Fig. 15 se encuentran las áreas específicas de las muestras tratadas en función de sus temperaturas de activación, durante un calentamiento a una velocidad de $5^{\circ}\text{C}/\text{min.}$, y en la Fig. 20 la misma información habiendo sometido las muestras a un calentamiento brusco.

El resultado de la activación hecha con un tiempo de activación de 5 min. y calentamiento brusco, se encuentra en la Fig. 21. (C 1).

La Fig. 22 corresponde al cálculo del área hecho para un tamaño de partícula mayor (15 malla), muestra D 1.

En el apéndice II, se encuentran los valores calculados para estas gráficas.



$\frac{P}{V(P_0 - P)}$

Figura 10

Muestra A 1

.030

.020

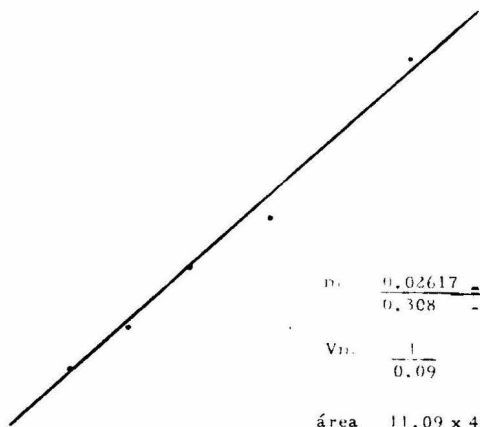
.010

0.10

0.20

0.30

0.40



$$m = \frac{0.02617 - 0.01543}{0.308 - 0.189} = 0.09$$

$$V_m = \frac{1}{0.09} = 11.09$$

$$\text{área} = \frac{11.09 \times 4.32}{0.572} = 83 \frac{m^2}{gr}$$

Vel. calent. 5°C/min
 activación 30 min
 T = 250°C

$$\text{área} = 83 \frac{m^2}{gr}$$

$\frac{P}{V(P_0 - P)}$

Figura 11

26

Muestra A2

0.008

0.006

0.004

0.002

$$m = \frac{0.0066 - 0.00503}{0.1891 - 0.1420} = 0.0333$$

$$b = 0.00015$$

$$Vm = \frac{1}{0.0335} = 29.85$$

$$\text{área} = \frac{29.85 \times 4.38}{0.476} = 274 \frac{\text{m}^2}{\text{gr}}$$

Vel. calentamiento 5°C/min

tpo. activación 30 min.

T 300°C

$$\text{área} = 274 \frac{\text{m}^2}{\text{gr}}$$

0.05

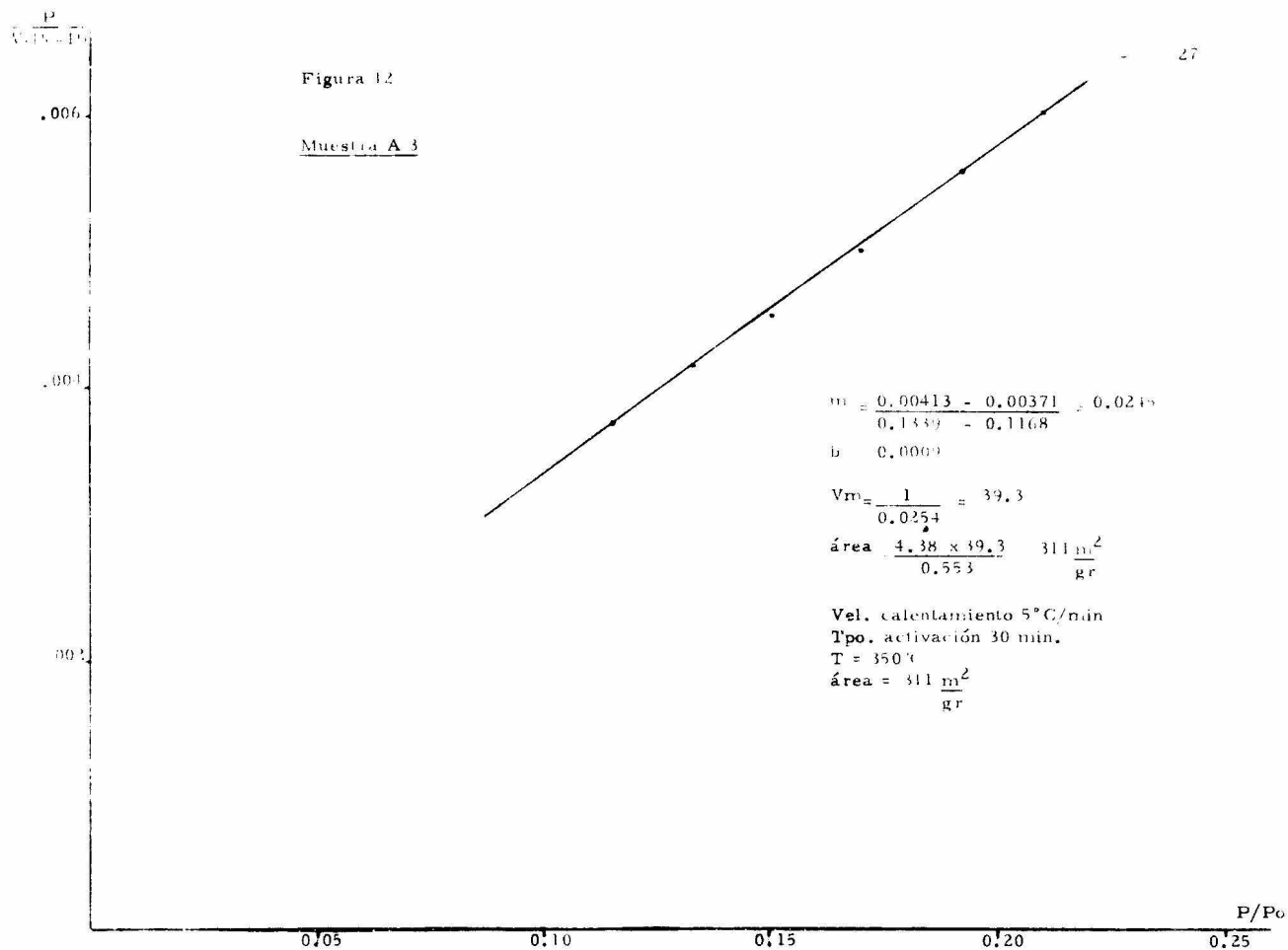
0.10

0.15

0.20

0.25

P/P₀



P
VR-11

Figura 13

Muestra A 4

,003

,006

,001

,002

0,05

0,10

0,15

0,20

0,25

13/10

$$m = \frac{0,0075 - 0,0058}{0,2137 - 0,1513} = 0,27$$

$$b = 0,001$$

$$V_m = \frac{1}{0,028} = 35,7$$

$$\text{área} = \frac{4,38 \times 35,7}{0,505} = 309$$

Vel. calentamiento 5°C/min

Tpo. activación 30 min

T 400°C

$$\text{área} = 309 \frac{\text{m}^2}{\text{gr}}$$

$\frac{P}{V(P_0 - 1)}$

.018

.016

.014

.012

.010

.008

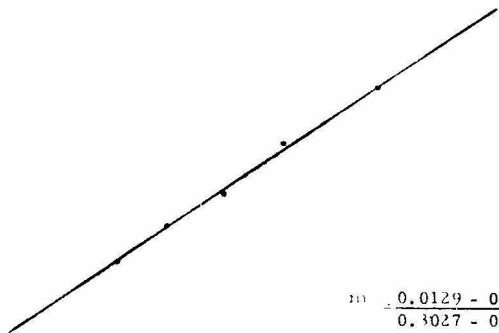
.006

.004

.002

Figura 11

Muestra A 5



$$m = \frac{0.0129 - 0.0099}{0.3027 - 0.2127} = 0.033$$

$$b = 0.0028$$

$$Vm = \frac{1}{0.0358} = 27$$

$$\text{área} = \frac{27 \times 4.38}{0.479} = 245 \frac{m^2}{gr}$$

Vel. calentamiento 5°C/min

Tpo. activación 30 min.

T = 450°C

$$\text{área} = 245 \frac{m^2}{gr}$$

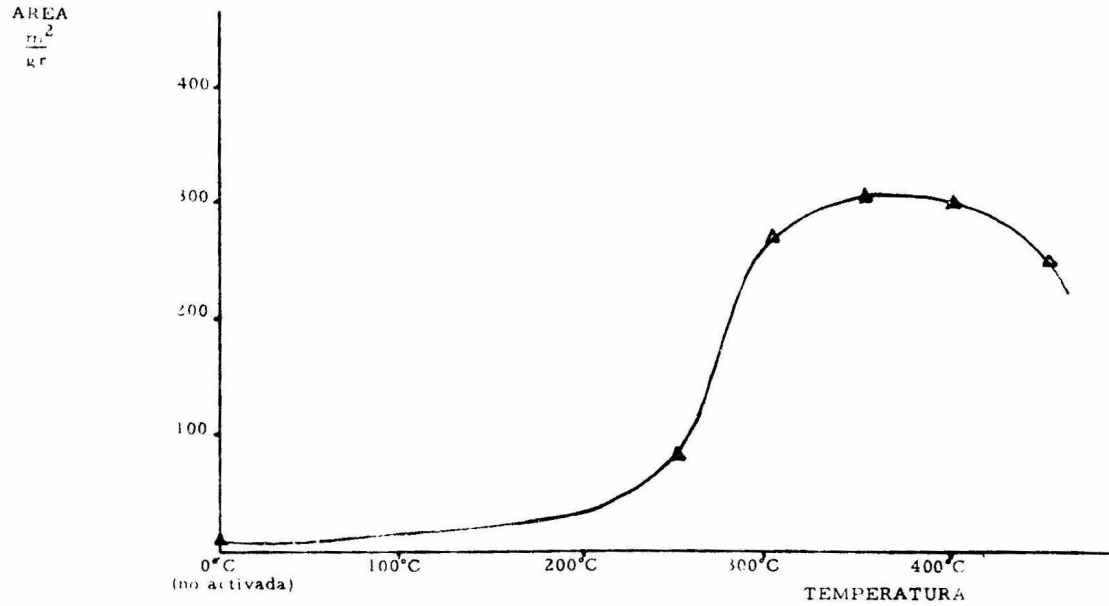
0.1

0.2

0.3

0.4

Gráfica comparativa de los valores obtenidos de área Vs. temperatura para el tratamiento de activación: Vel. 5°C/min. Tpo. act. 30 min.



$\frac{P}{V(P_0 - P)}$

Figura 16

31

Muestra B 1

.03

.02

.01

$$m = \frac{0.02052 - 0.01566}{0.34189 - 0.27413} = 0.0717$$

$$b = 0.003$$

$$Vm = \frac{1}{0.0687} = 14.55$$

$$\text{área} = \frac{14.55 \times 4.38}{0.4167} = 153$$

Tpo. activación 1/2 hora

T = 350°C

$$\text{área} = 153 \frac{m^2}{gr}$$

0.10

0.20

0.30

0.40

P/P_0

$\frac{P}{V(P_0 - P)}$

Figura 17

12

Muestra B 2

.008

.006

.004

.002

$$m = \frac{0.00904 - 0.00740}{0.2652 - 0.2059} = 0.0276$$

$$b = 0.002$$

$$Vm = \frac{1}{0.0296} = 33.7$$

$$\text{área} = \frac{33.7 \times 4.38}{0.4629} = 319$$

Tpo. activación 1/2 hora

T = 400°C

$$\text{área} = 319 \frac{\text{m}^2}{\text{gr}}$$

0:10

0:20

0:30

$\frac{1}{2} P_0$

$\frac{P}{V(P_0 - P)}$

Figura 18

33

Muestra B 3

.008

.006

.004

.002

$$m = \frac{0.00725 - 0.00674}{0.1984 - 0.1829} = 0.6509$$

$$b = 0.0011$$

$$Vm = \frac{1}{0.032} = 31.25$$

$$\text{área} = \frac{31.25 \times 4.38}{0.4277} = 320$$

Tpo. activación 1/2 hora

T = 450°C

área: $320 \frac{m^2}{gr}$

0.05

0.10

0.15

0.20

P/P_0

$\frac{P}{V(P-P)}$

Figura 19

Muestra B 4

.016

.014

.012

.010

.008

.006

.004

.002

0,05

0,10

0,15

0,20

0,25

0,30

P_0/P_1

$$m = \frac{0.0124 - 0.0063}{0.2954 - 0.2030} = 0.038$$

$$b = 0.001$$

$$Vm = \frac{1}{0.039} = 25,6$$

$$\text{área} = \frac{25,6 \times 4,58}{0,47} = 238$$

Tpo. activación 1/2 hora

T = 500°C

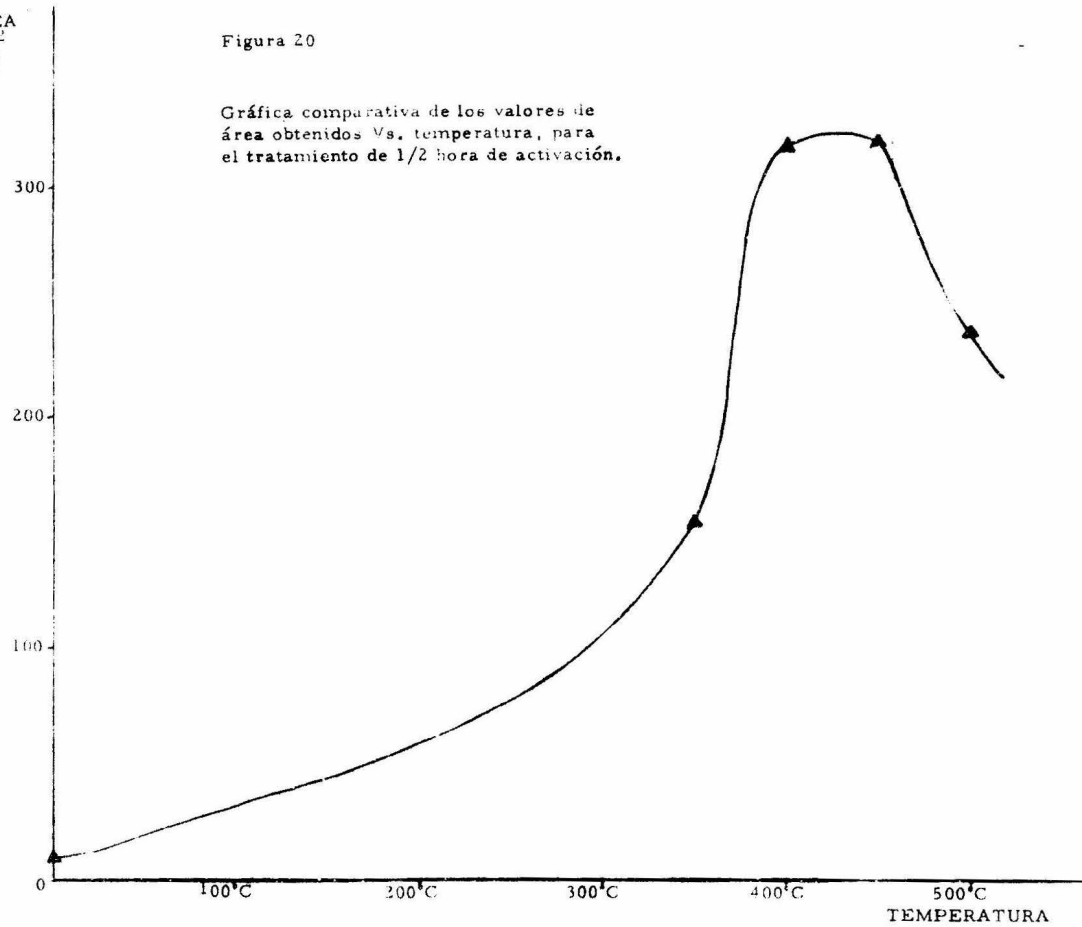
$$\text{área} = 238 \frac{\text{m}^2}{\text{gr}}$$

AREA
 $\frac{m^2}{g}$

Figura 20

35

Gráfica comparativa de los valores de área obtenidos vs. temperatura, para el tratamiento de 1/2 hora de activación.



$\frac{P}{(10-P)}$

Figura 21

Muestra C 1

.08

.06

.04

.02

$$b = 0.01$$
$$m = \frac{0.0637 - 0.0858}{0.2386 - 0.3390} = 0.21$$

$$Vm = \frac{1}{0.22} = 4.54$$

$$\text{área} = \frac{4.54 \times 4.38}{0.493} = 40.34$$

área = 40.34
5 minutos

0.1

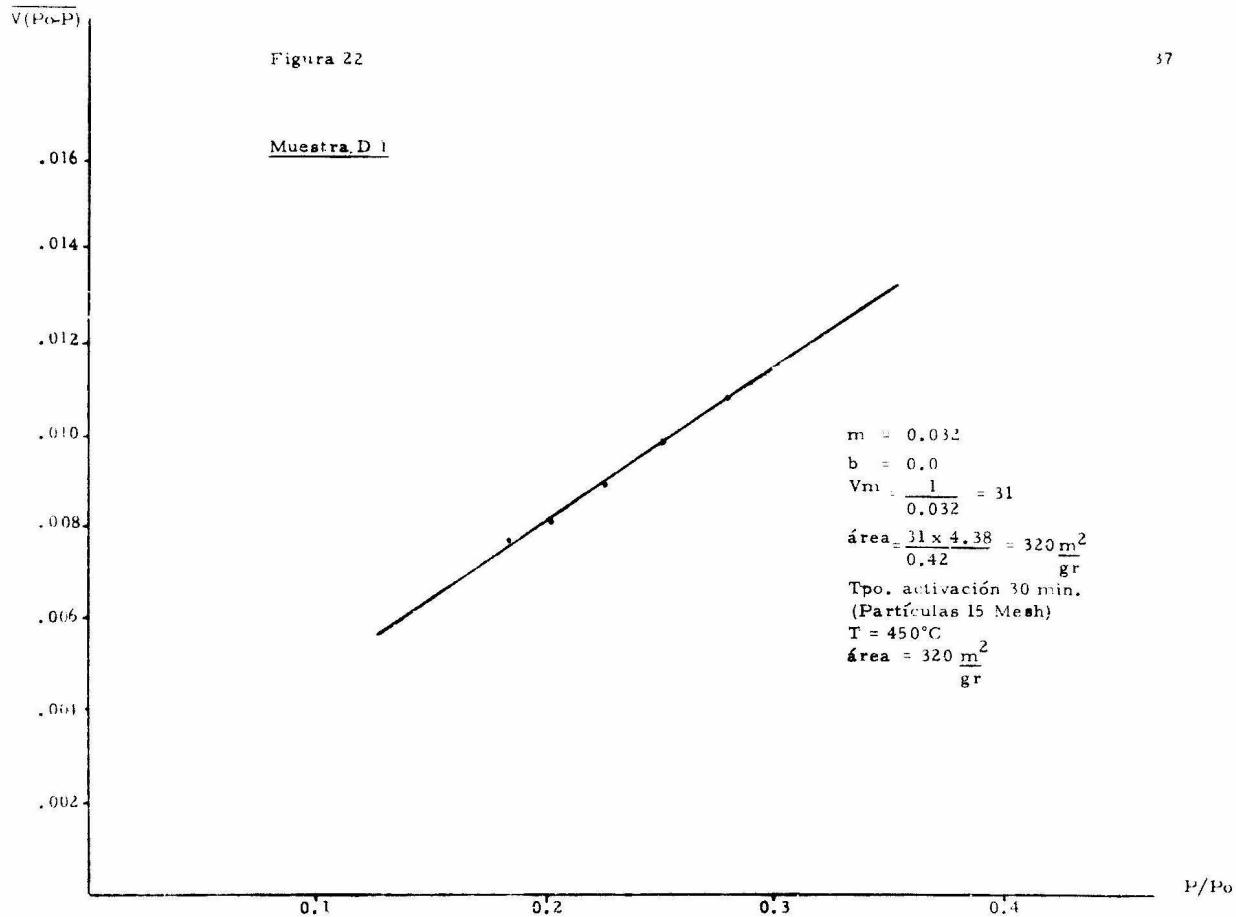
0.2

0.3

0.4

P/P₀

Figura 22



II. 2. 2) Estructura porosa.

Se puede obtener información de la textura porosa por observación directa en un microscopio electrónico, pero la pequeña cantidad usada, el alto vacío requerido así como el impacto de los electrones limitan la aplicación de este método, motivo por el cual en nuestro caso se parte de las isothermas de adsorción - desorción para la determinación de la textura porosa.

El mecanismo para la construcción de dichas isothermas es el mismo usado en la determinación del área, pero en este caso se continúa la adsorción de nitrógeno a altas presiones, produciéndose adsorción en multicapas. Puesto que la presión de vapor disminuye al disminuir el tamaño de los capilares, la condensación del nitrógeno se llevará a cabo primero en los poros más pequeños y será completa al llegar a la presión de saturación ($P/P_0 = 1$). Al disminuir ligeramente la presión, una pequeña cantidad de nitrógeno se evaporará del menisco formado al final de los poros grandes. La ecuación de Kelvin nos dá la relación entre la presión de vapor y el radio de la superficie cóncava del menisco en el líquido. Puesto que algo de nitrógeno está adsorbido en la superficie y por tanto no presente por condensación capilar, la ecuación de Kelvin se debe corregir por el espesor " δ " de las capas adsorbidas.

Con esta corrección el radio de poro está relacionado con la presión por:

$$a) \quad r - \delta = - \frac{2 \sigma V_l \cos \theta}{R_g T \ln P/P_0}$$

r = radio del capilar

V_l = volumen molar del líquido

σ = Tensión superficial

θ = ángulo de contacto entre la superficie y el condensado.

Puesto que el nitrógeno moja completamente la superficie,

$$\theta = 0 \text{ y } \cos \theta = 1.$$

Para la relación entre el espesor δ y la relación P/P_0

Halsey propuso la siguiente forma:

$$b) \quad \delta = A \left(\ln P_0/P \right)^{-1/n}$$

donde A y n dependen de la naturaleza de la superficie.

Para nitrógeno a -195.8°C la ecuación a) equivale a:

$$c) \quad r - \delta = 9.52 \left(\log P_0/P \right)^{-1}$$

y Wheeler (25) propone para b) la siguiente forma:

$$d) \quad \delta (A) = 7.34 \left(\ln P_0/P \right)^{-1/3}$$

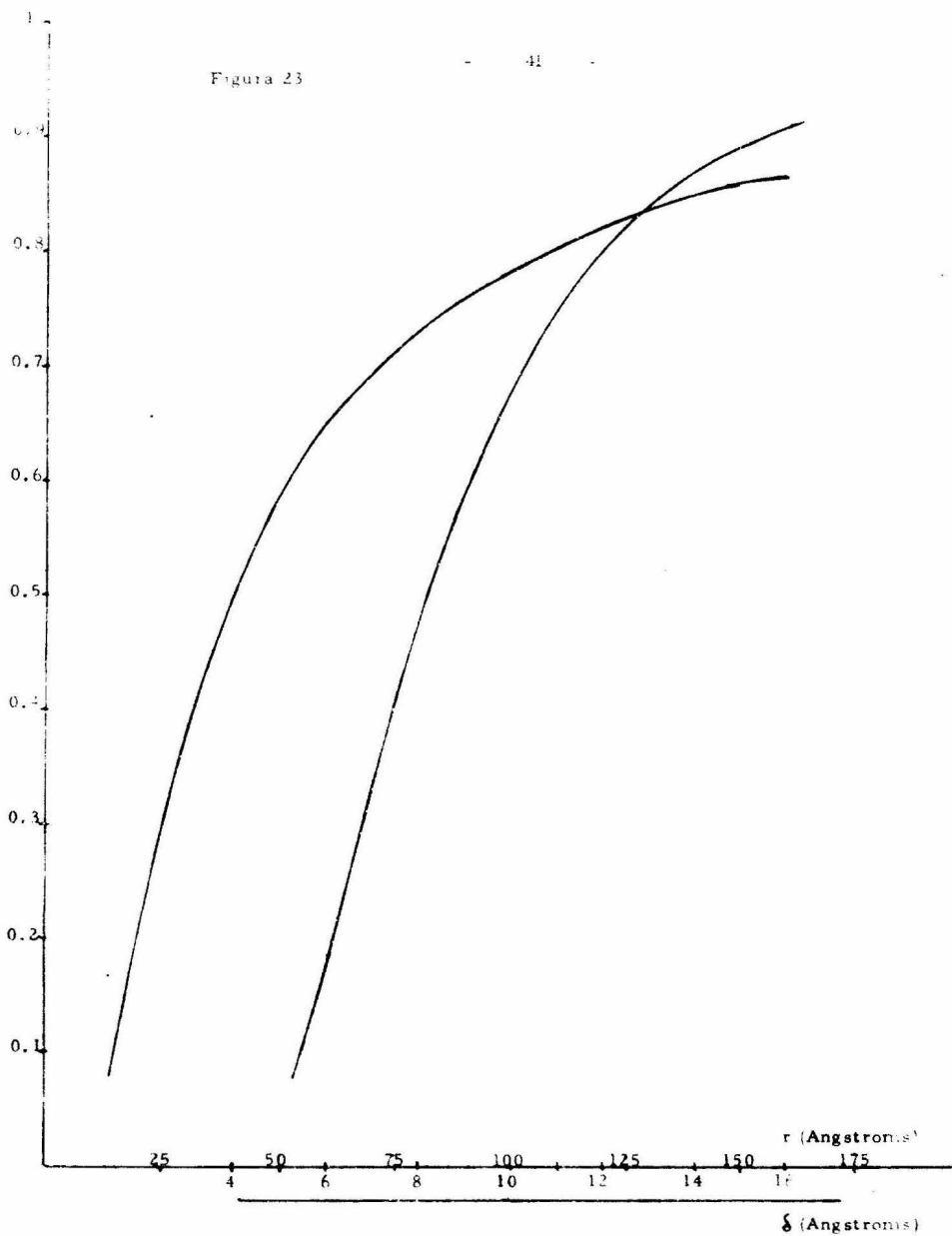
La figura 23 representa la relación dada por las ecuaciones c) y d), para r , δ y P/P_0 .

En las figuras 24 a 27, se encuentran las isothermas de las muestras. Con la ayuda de la Fig. 23 se transforman las isothermas de V_{ads} Vs P/P_0 a V_{ads} Vs radio, las cuales se encuentran en las Figs. 28 a 31. En el apéndice C se encuentran los valores obtenidos en la determinación de las isothermas.

Finalmente, en las Figs. 32 a 35, se muestran las distribuciones de poro. Estas se obtienen derivando en cada punto la isoterma, para obtener los valores de $\Delta V / \Delta r$ correspondientes a cada r , es decir, el volumen que presentan los poros de determinado radio.

P. 40

Figura 23



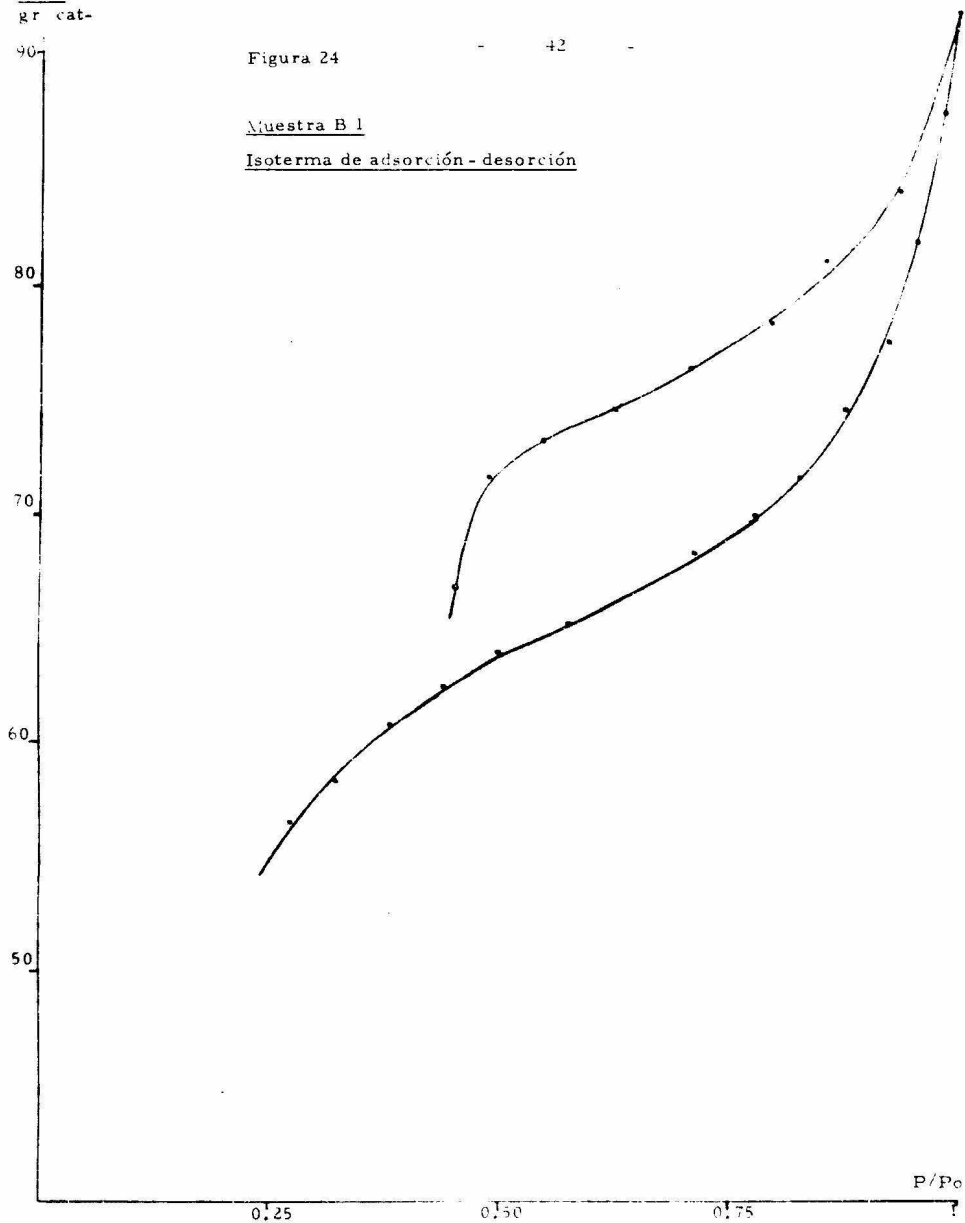
V_{ads}
gr cat-

Figura 24

42

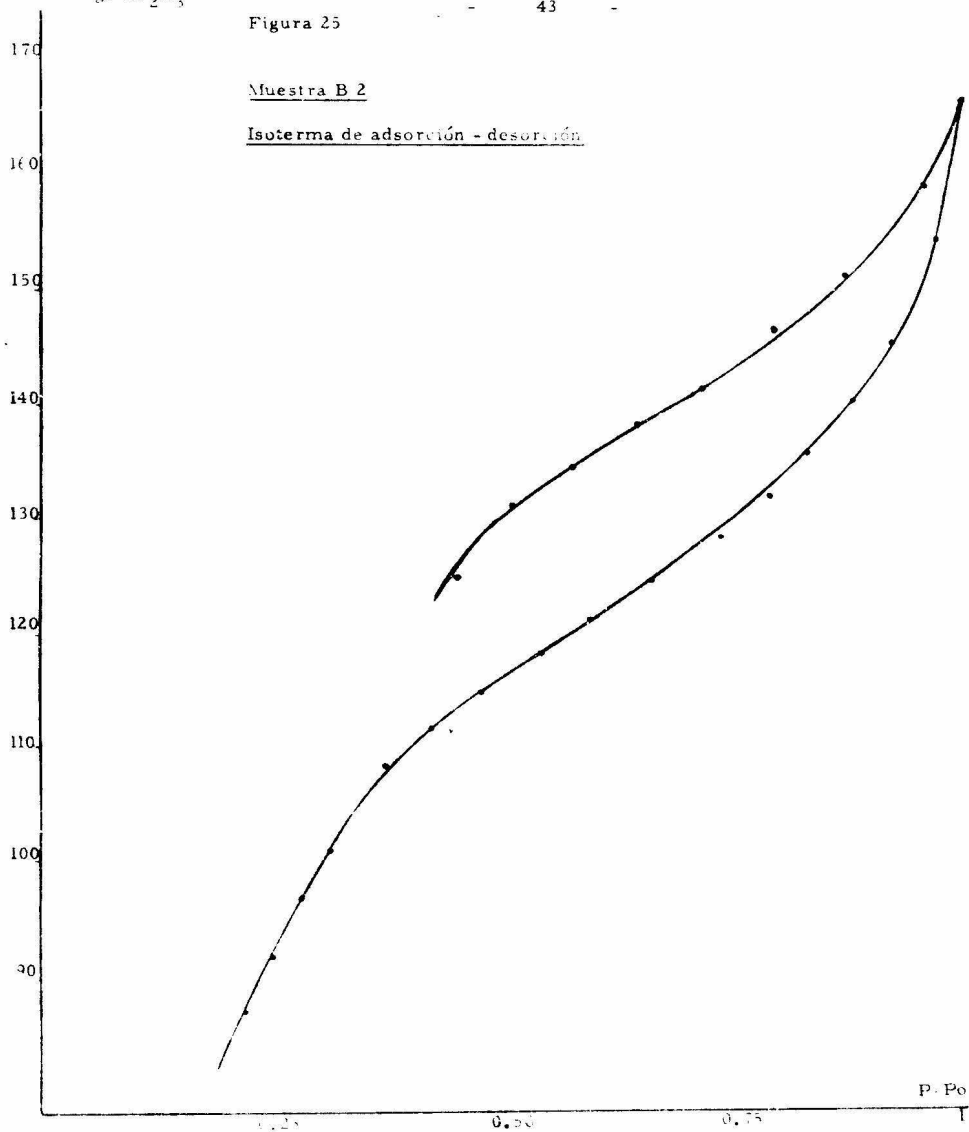
Muestra B 1

Isoterma de adsorción-desorción



$$V_{ads} = \frac{cm^3}{g \text{ Al}_2\text{O}_3}$$

Figura 25

Muestra B 2Isoterma de adsorción - desorción

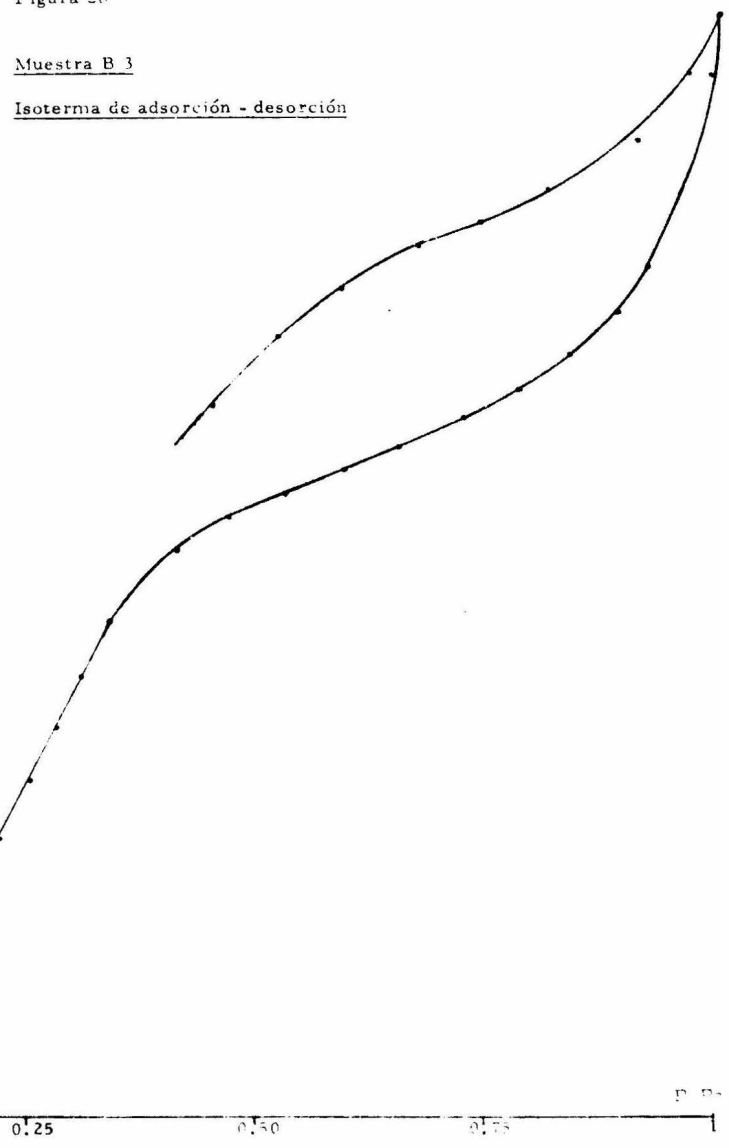
$\frac{\text{cm}^3}{\text{gr Al}_2\text{O}_3}$

150
140
130
120
110
100
90
80
70

Figura 26

Muestra B 3

Isoterma de adsorción - desorción



P/P₀

$$V_{ads} = \frac{cm^3}{gr\ Al_2O_3}$$

Figura 27

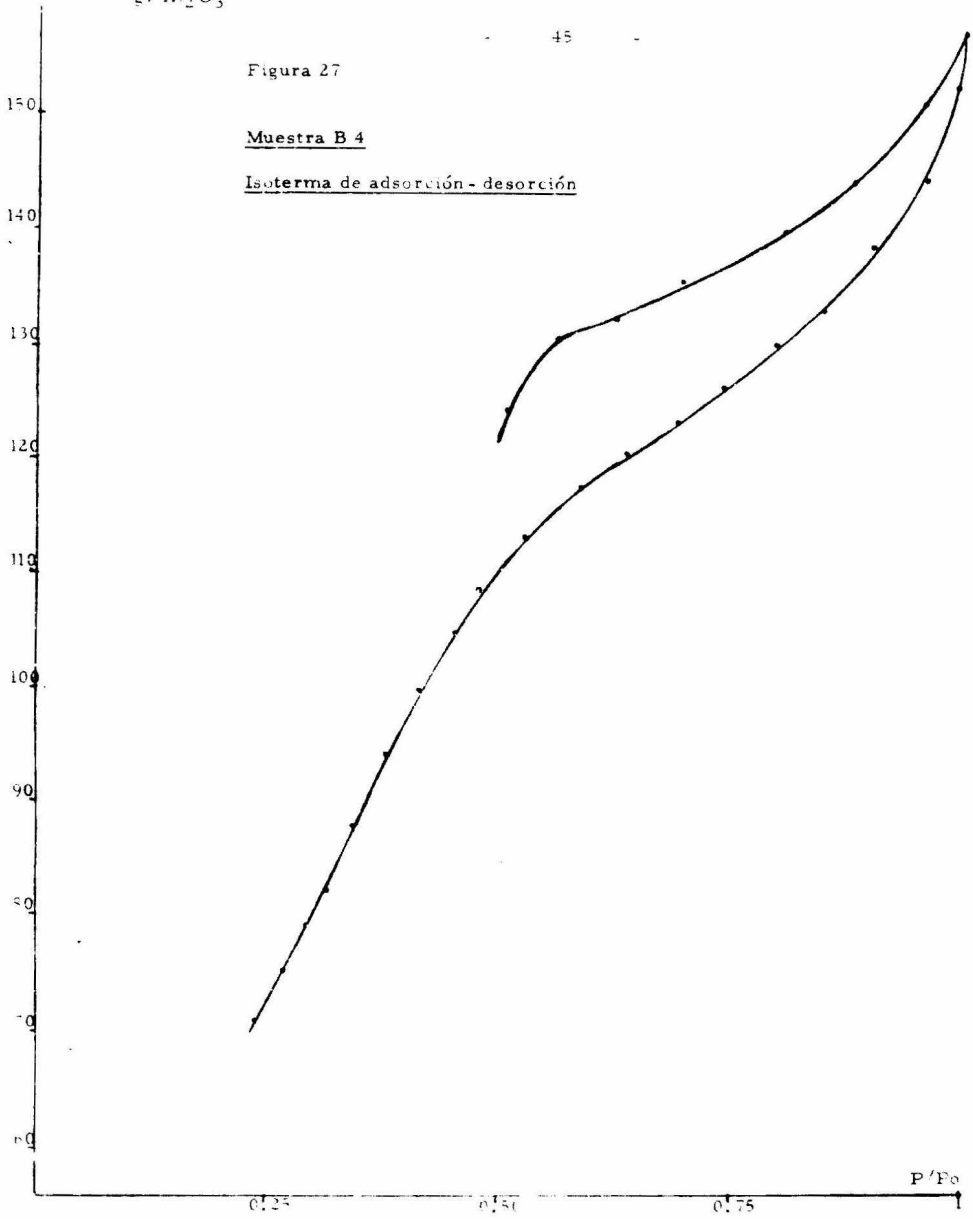
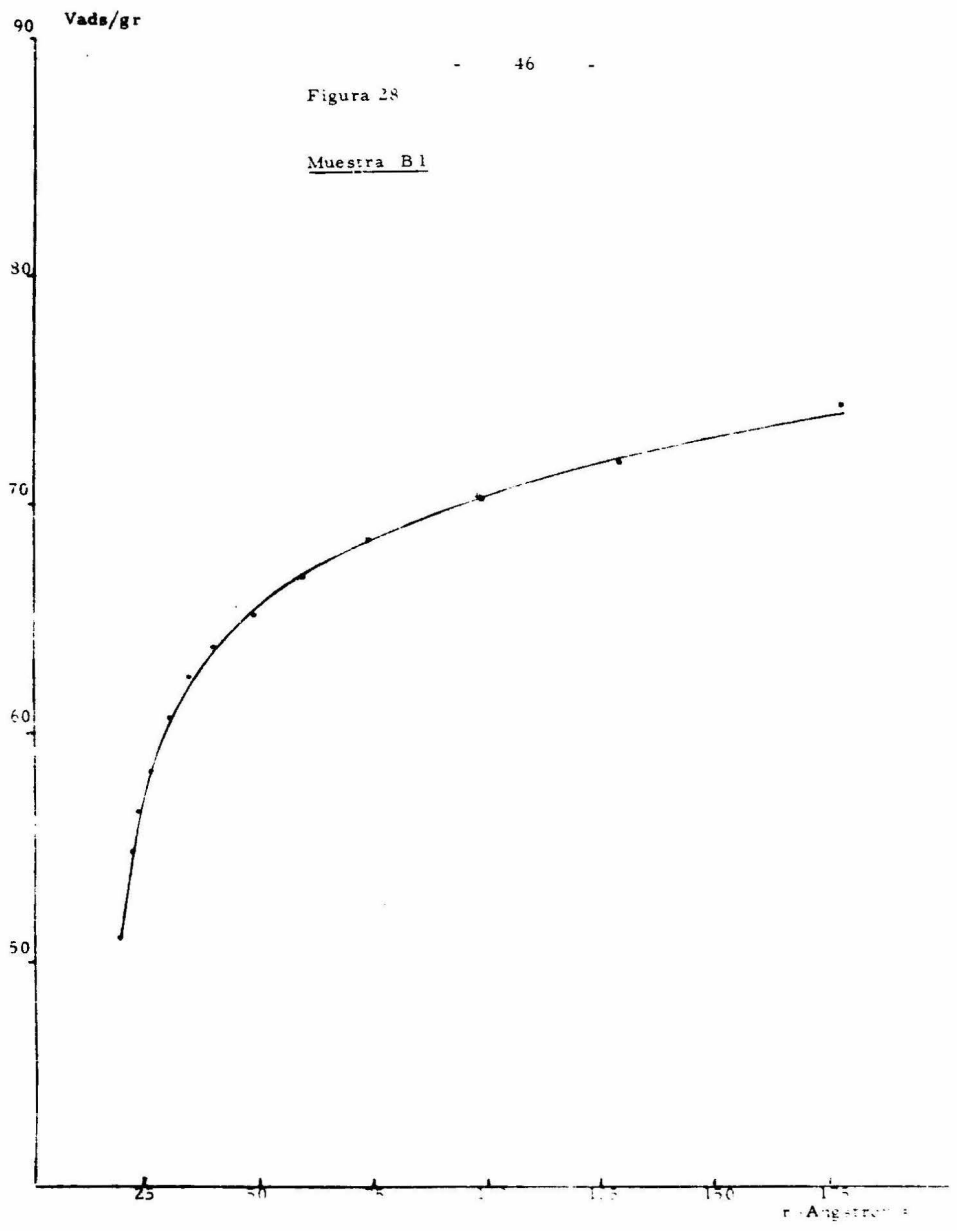
Muestra B 4Isoterma de adsorción-desorción

Figura 28

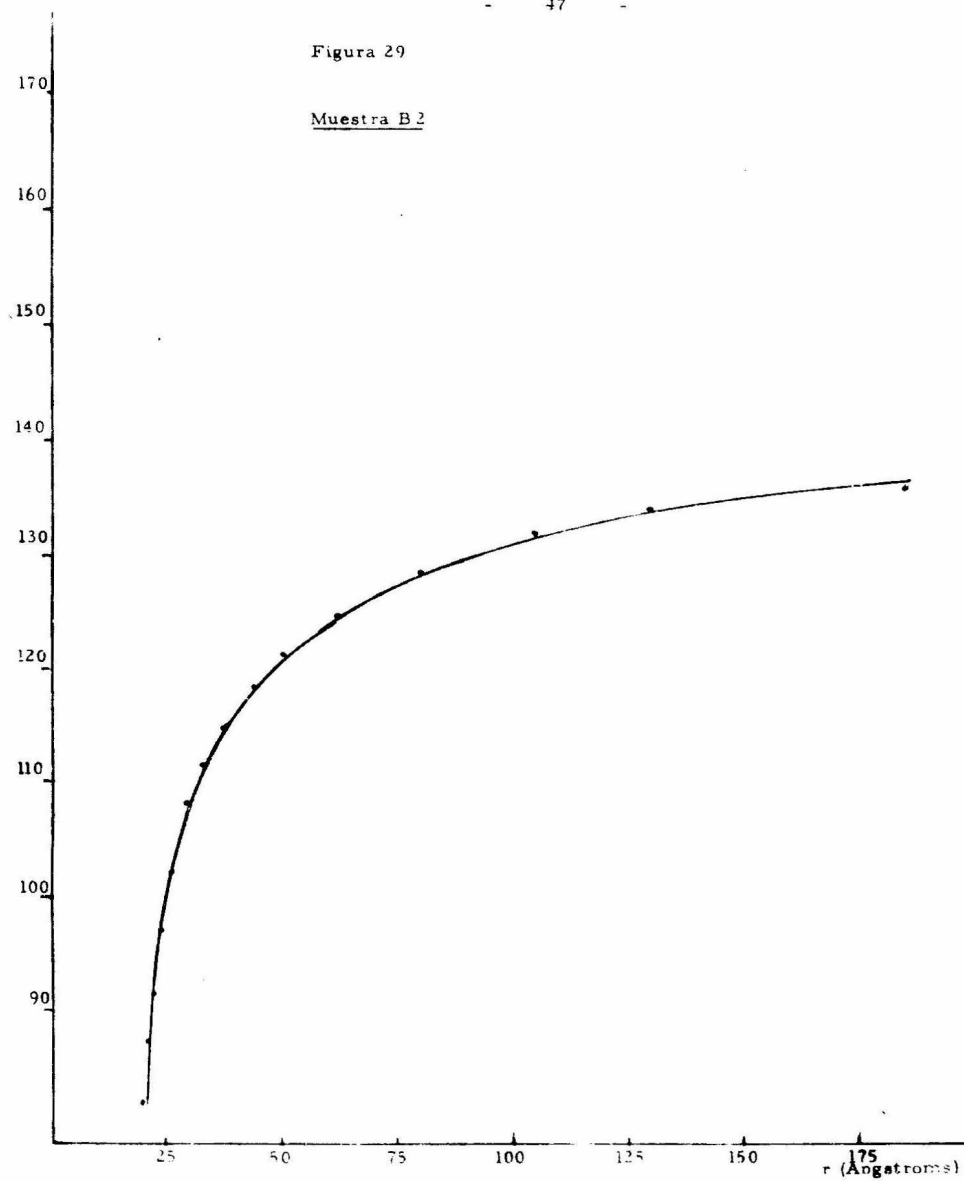
Muestra B1



Vads/gr

Figura 29

Muestra B 2



Vads/gr

Figura 30

Muestra B 3

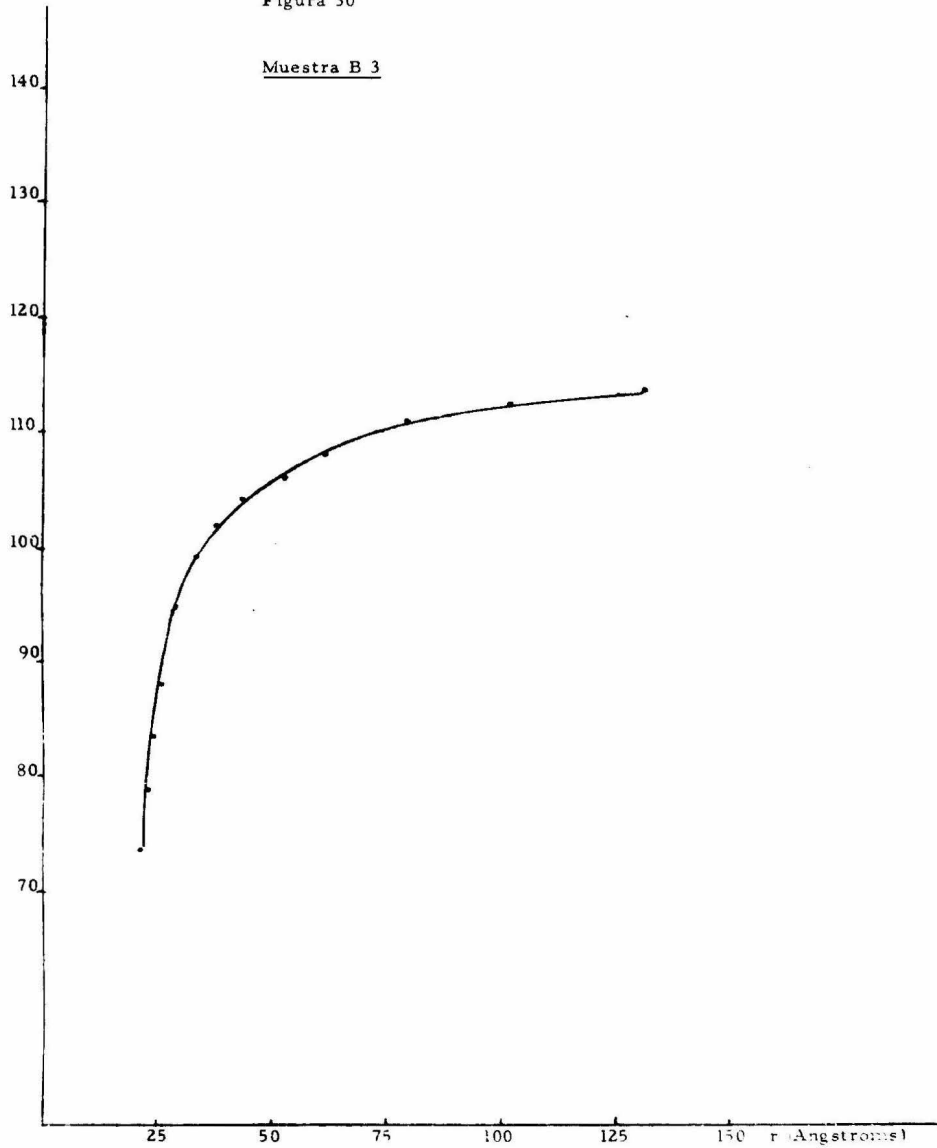


Figura 31

Muestra B 4

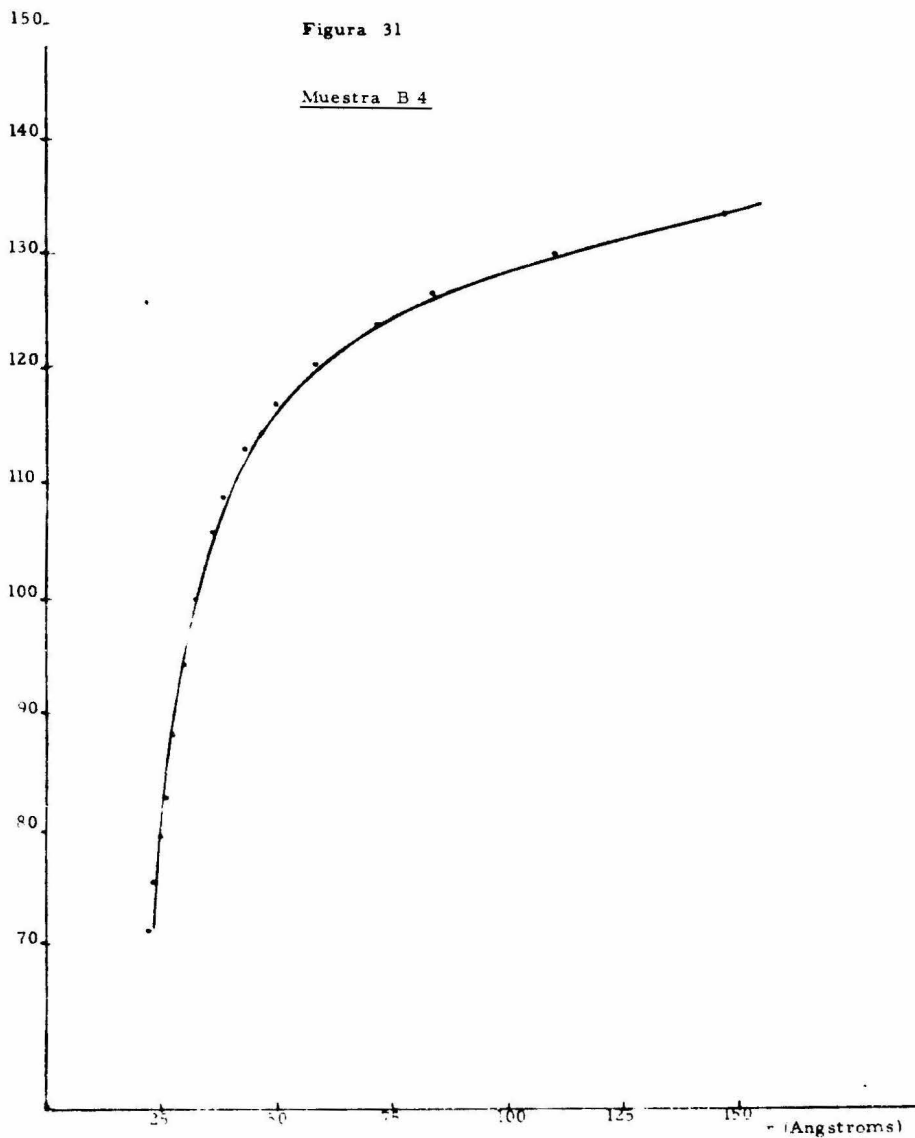
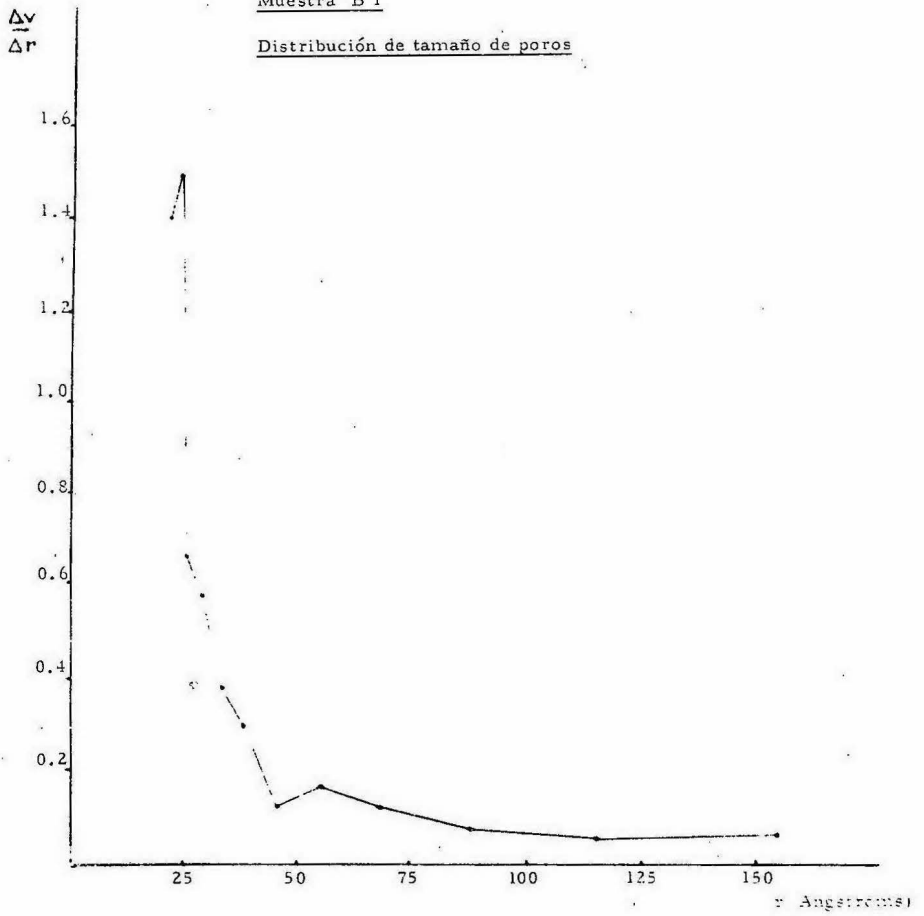


Figura 32

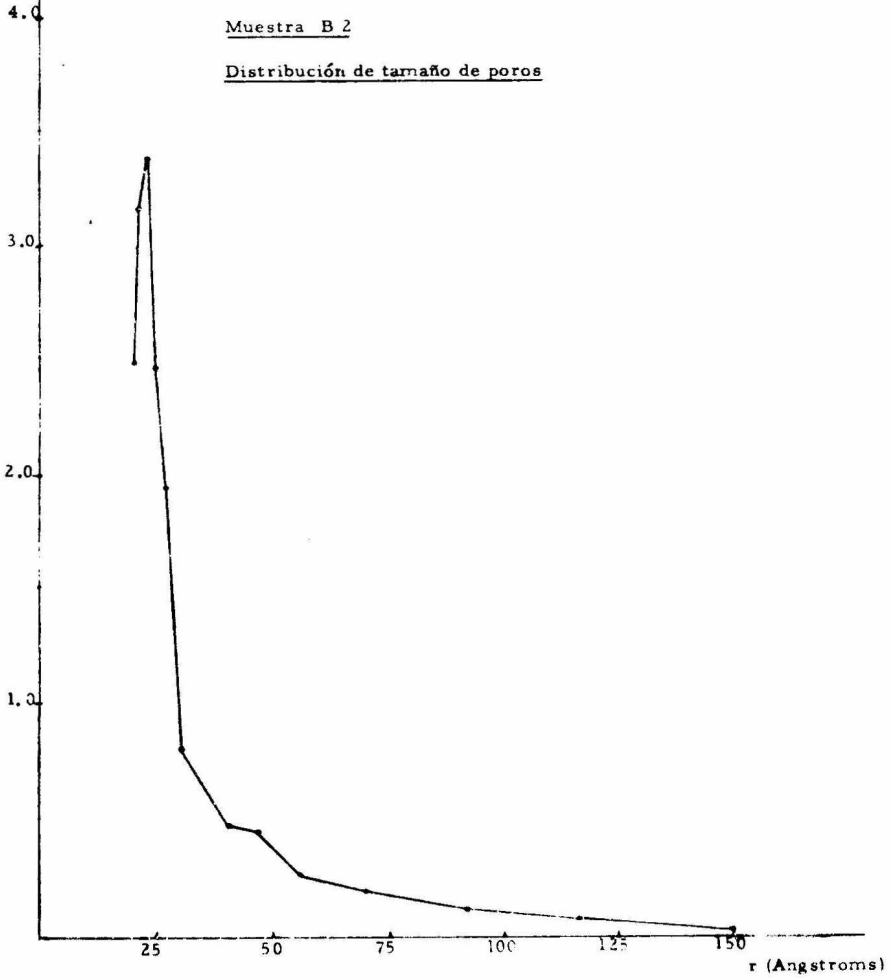
Muestra B 1Distribución de tamaño de poros

$\frac{\Delta V}{\Delta r}$

Figura 33

Muestra B 2

Distribución de tamaño de poros



$\frac{\Delta v}{\Delta r}$

Figura 34

Muestra B 3

Distribución de tamaño de poros.

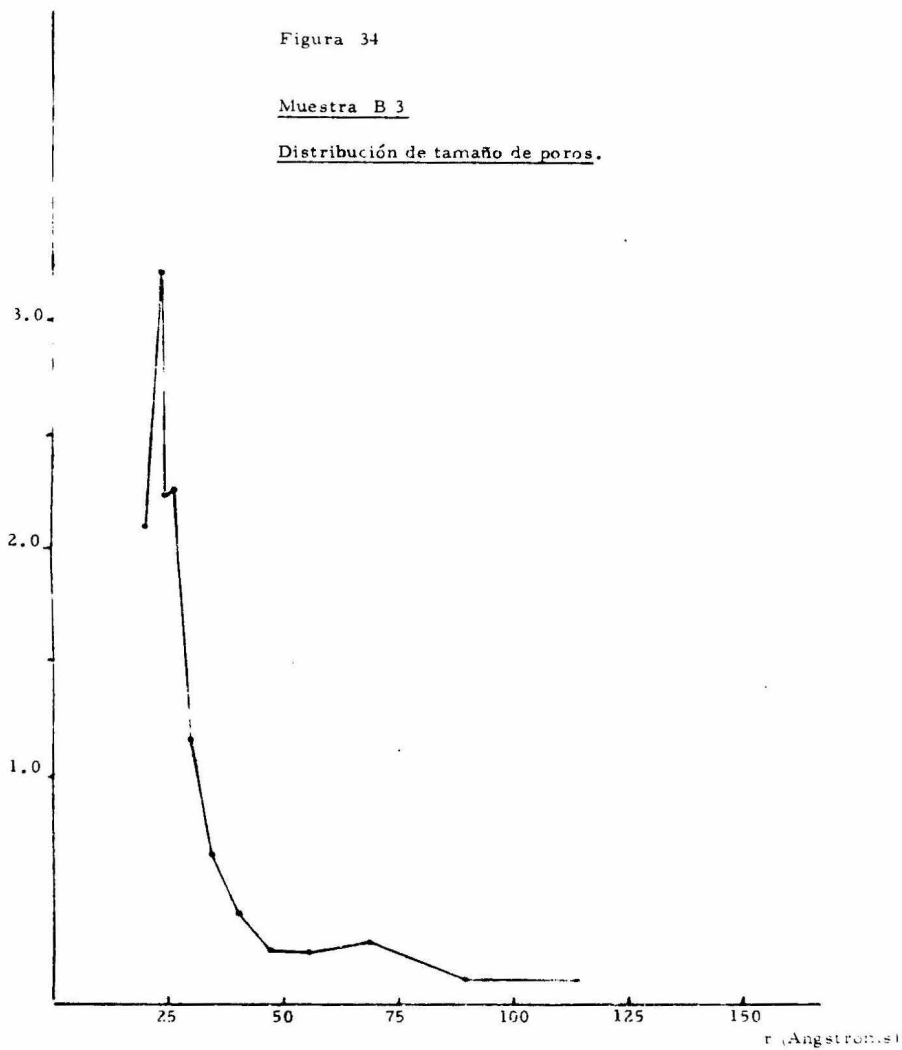
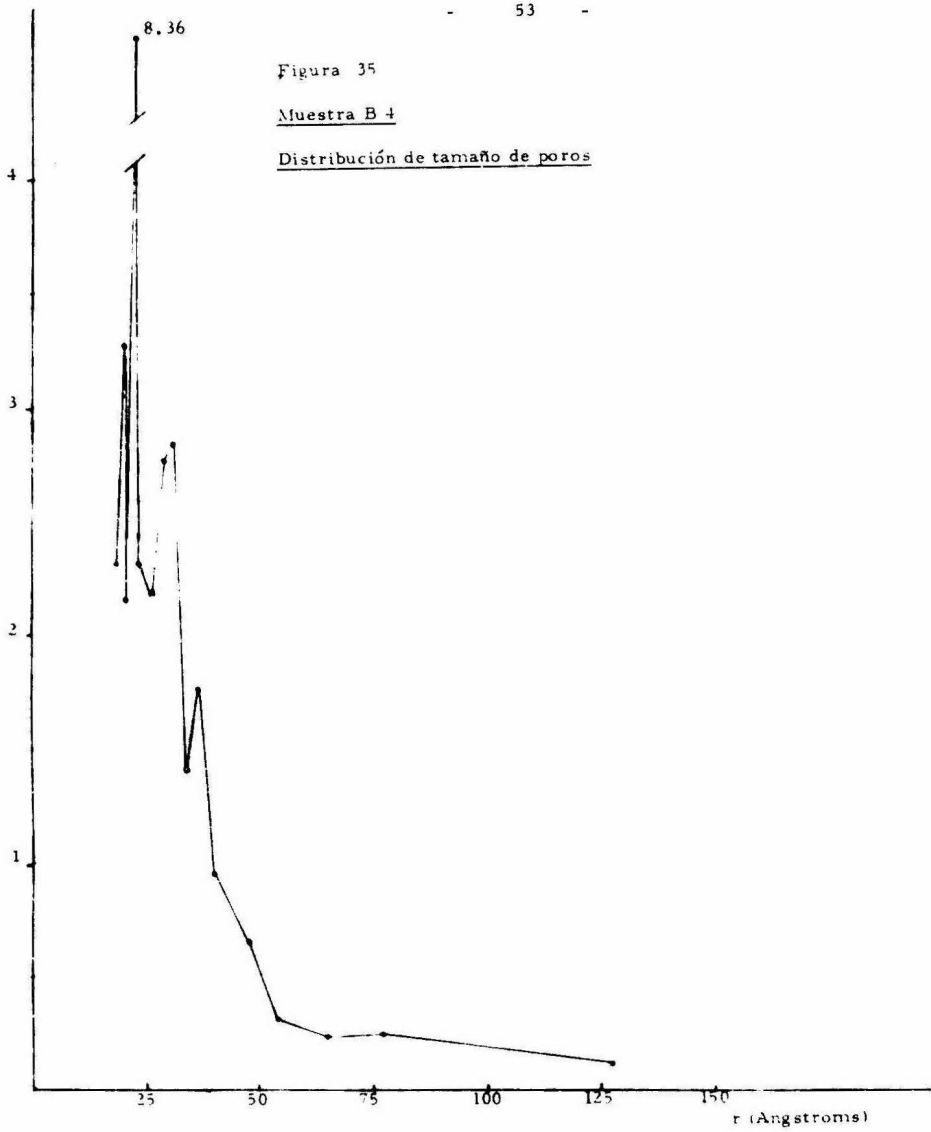


Figura 35

Muestra B 4

Distribución de tamaño de poros



II. 2. 3) Rayos X.

En la actualidad se cuenta con gran información sobre los espectros que las sustancias presentan en Rayos X, por lo que en el estudio de las transformaciones cristalinas de la alúmina hemos usado dicha técnica.

A continuación se presentan los diagramas obtenidos mediante Rayos X de las muestras A y B (Fig. A a I).

Los resultados obtenidos son los siguientes:

<u>Muestra</u>	<u>Compuesto presente</u>	<u>Muestra</u>	<u>Compuesto presente</u>
A 1	Al ₂ O ₃ . 3H ₂ O, Boehmita	B 1	Boehmita
A 2	Al ₂ O ₃ . 3H ₂ O, Boehmita	B 2	Boehmita, γ-Alúmina
A 3	Boehmita, γ-Alúmina	B 3	Boehmita, γ-Alúmina
A 4	Boehmita, γ-Alúmina	B 4	Boehmita
A 5	Boehmita		

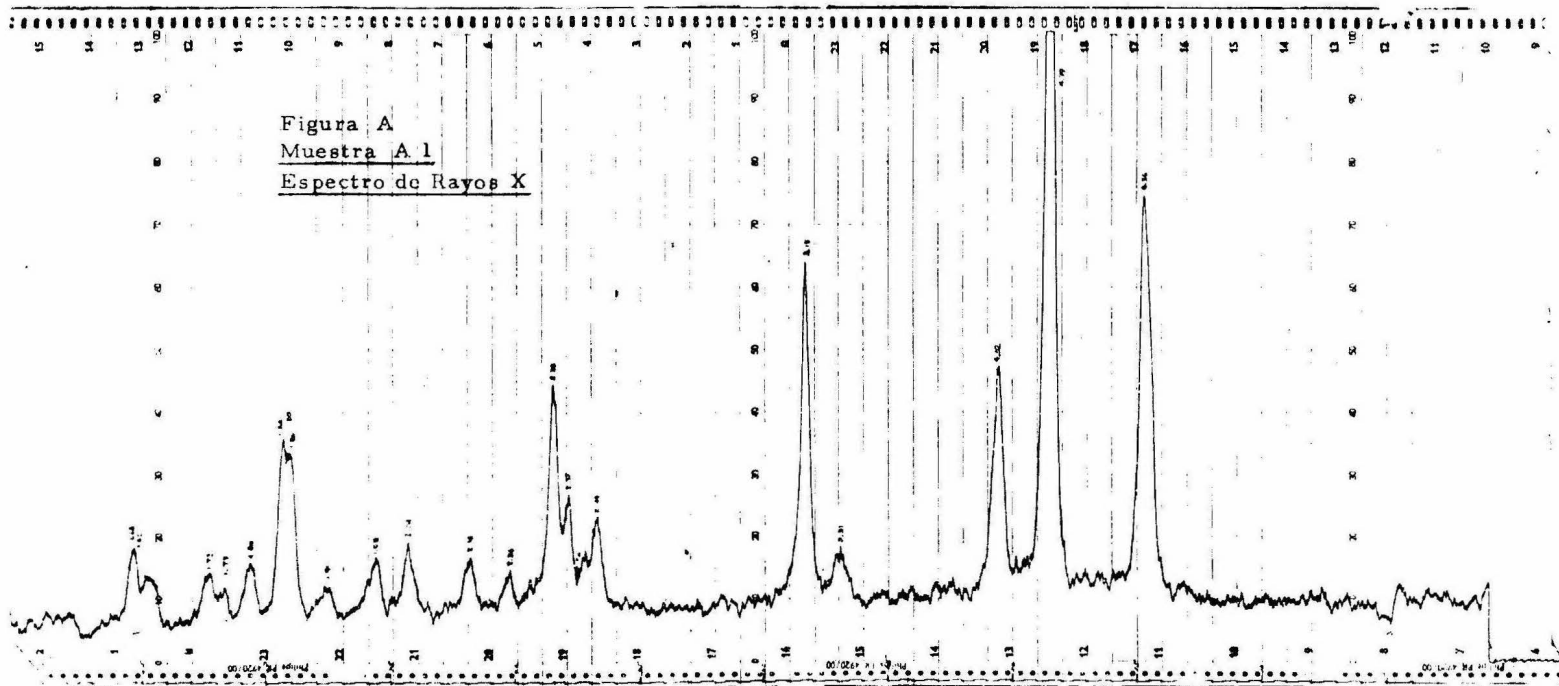
II. 2. 4) Rehidratación.

Con el fin de observar si las muestras presentaban posibilidades de rehidratación que pudieran afectar nuestros resultados se hicieron

las siguientes pruebas:

<u>Muestras</u>	<u>Aumento en peso después de 48 Horas</u> <u>de exposición al medio ambiente.</u>	<u>%</u>
B 1 1.4045 gr	0.047	3.34
B 2 0.9174 "	0.051	5.55
B 3 1.0800 "	0.054	5.00
B 4 0.9590 "	0.010	1.04

Figura A
Muestra A.1
Espectro de Rayos X



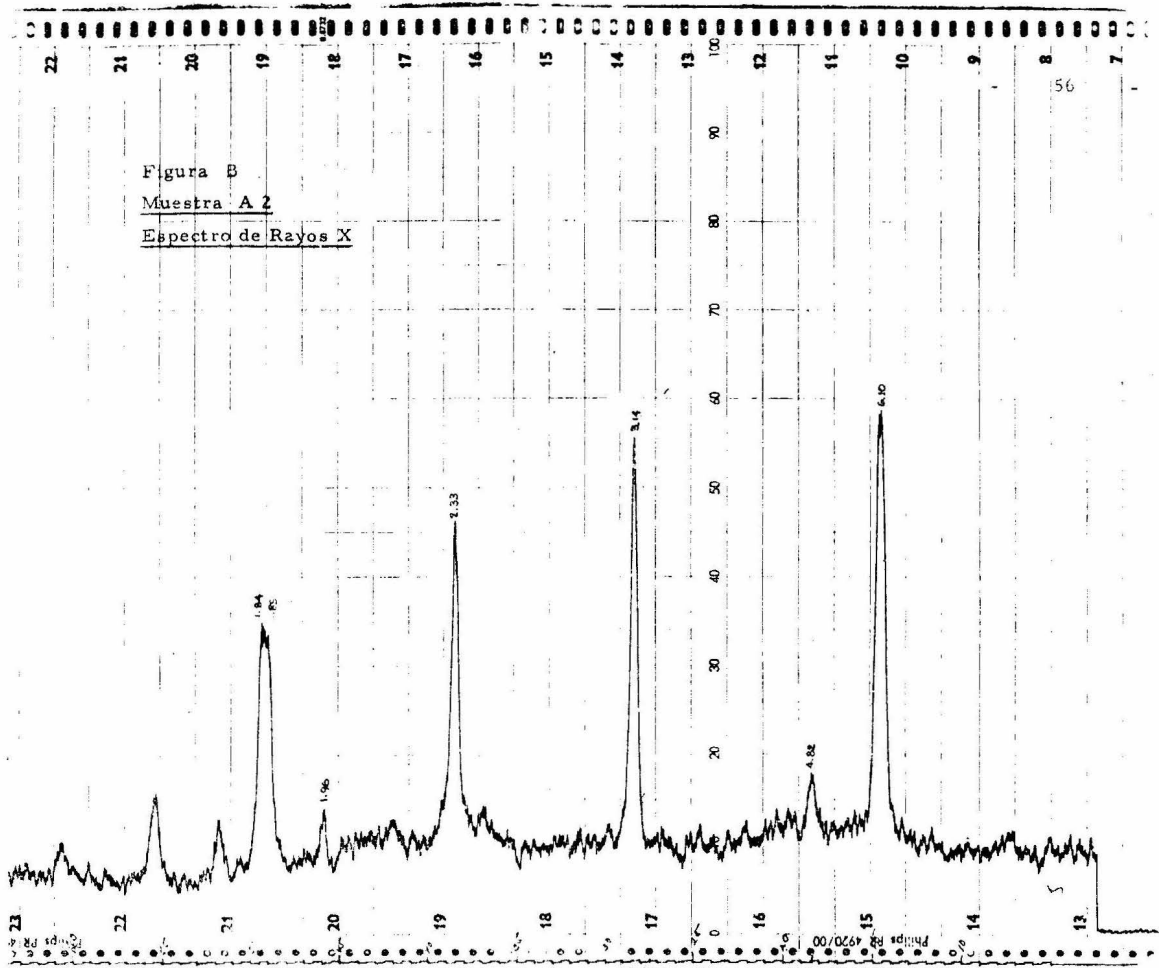
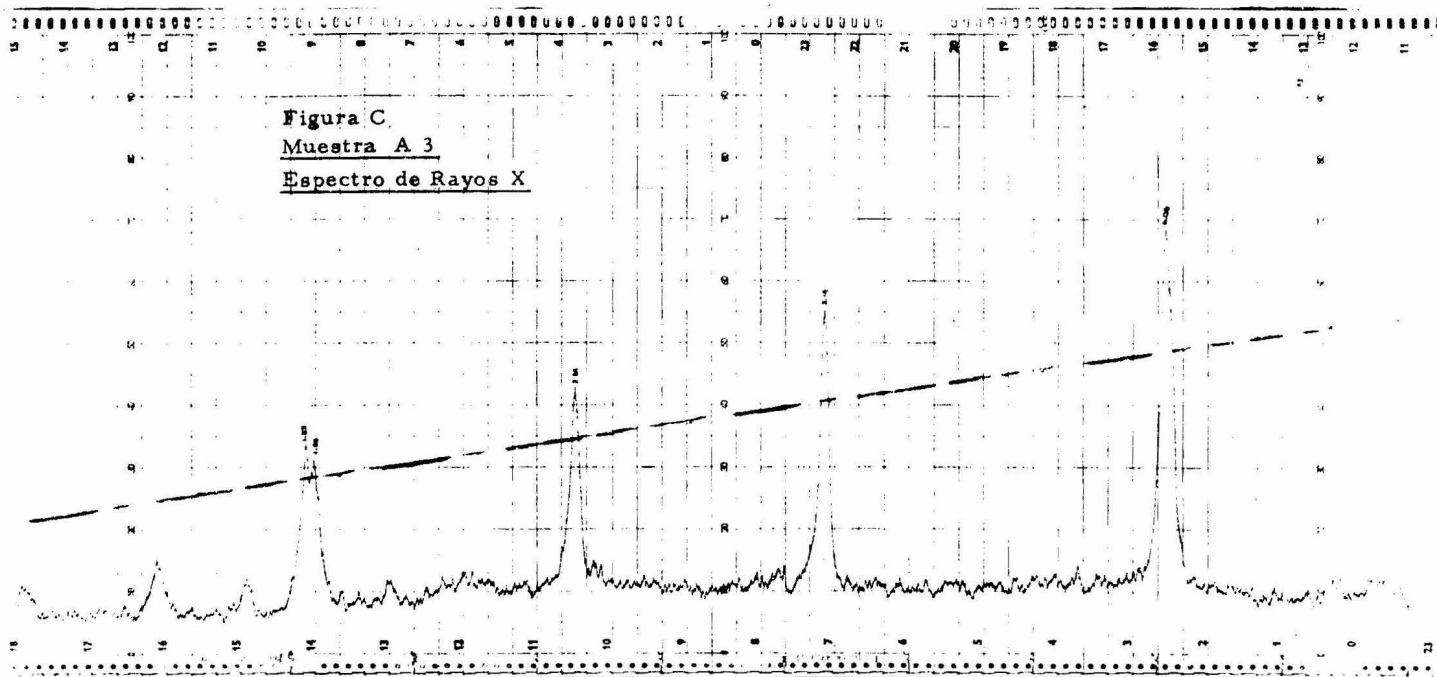
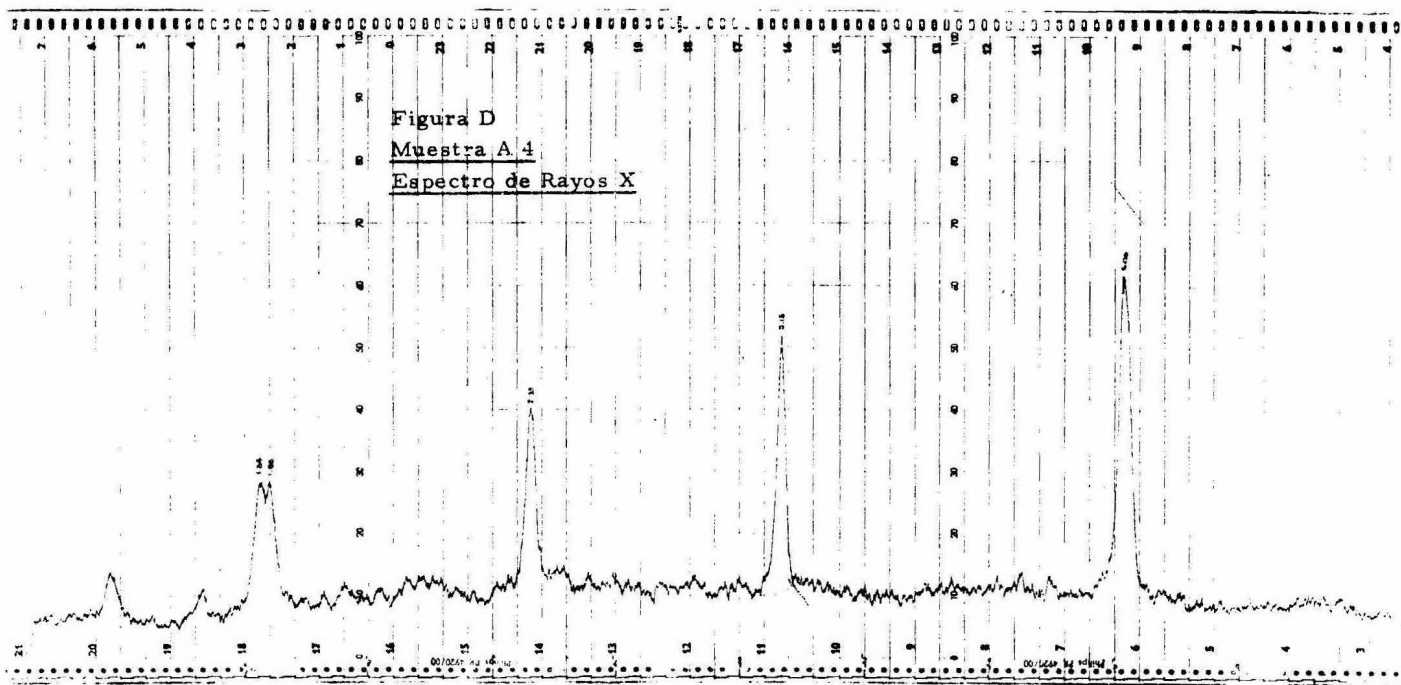


Figura C
Muestra A 3
Espectro de Rayos X





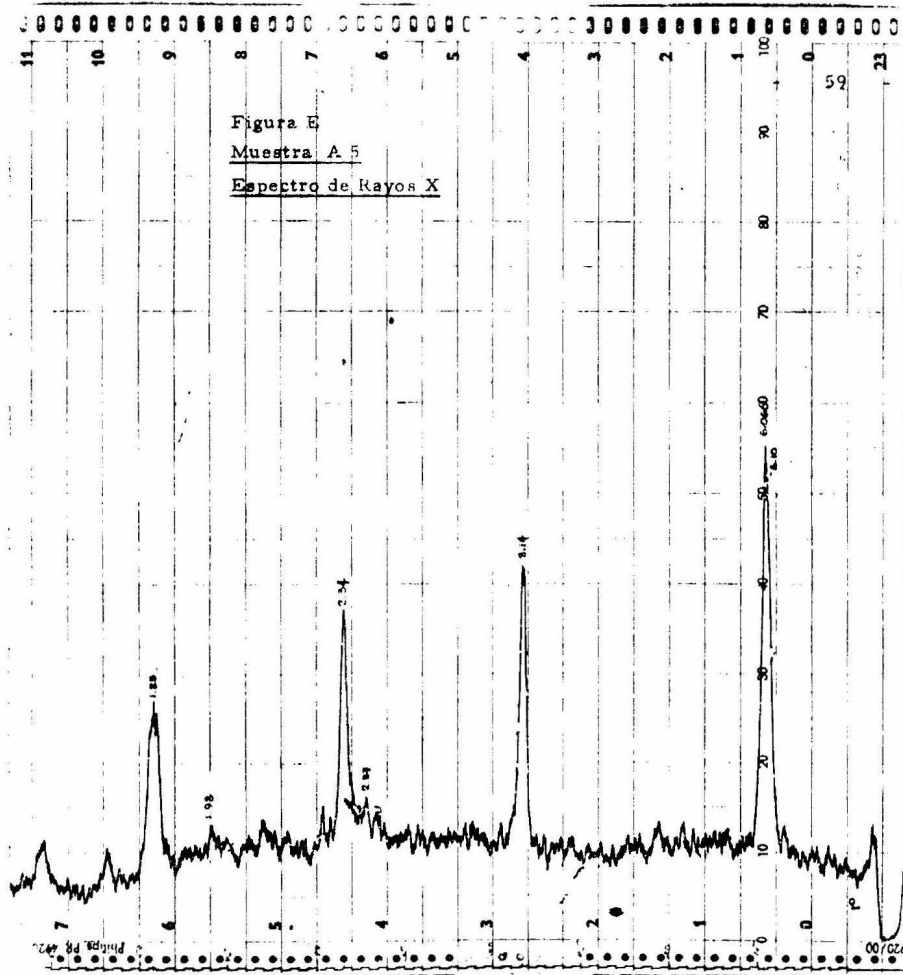
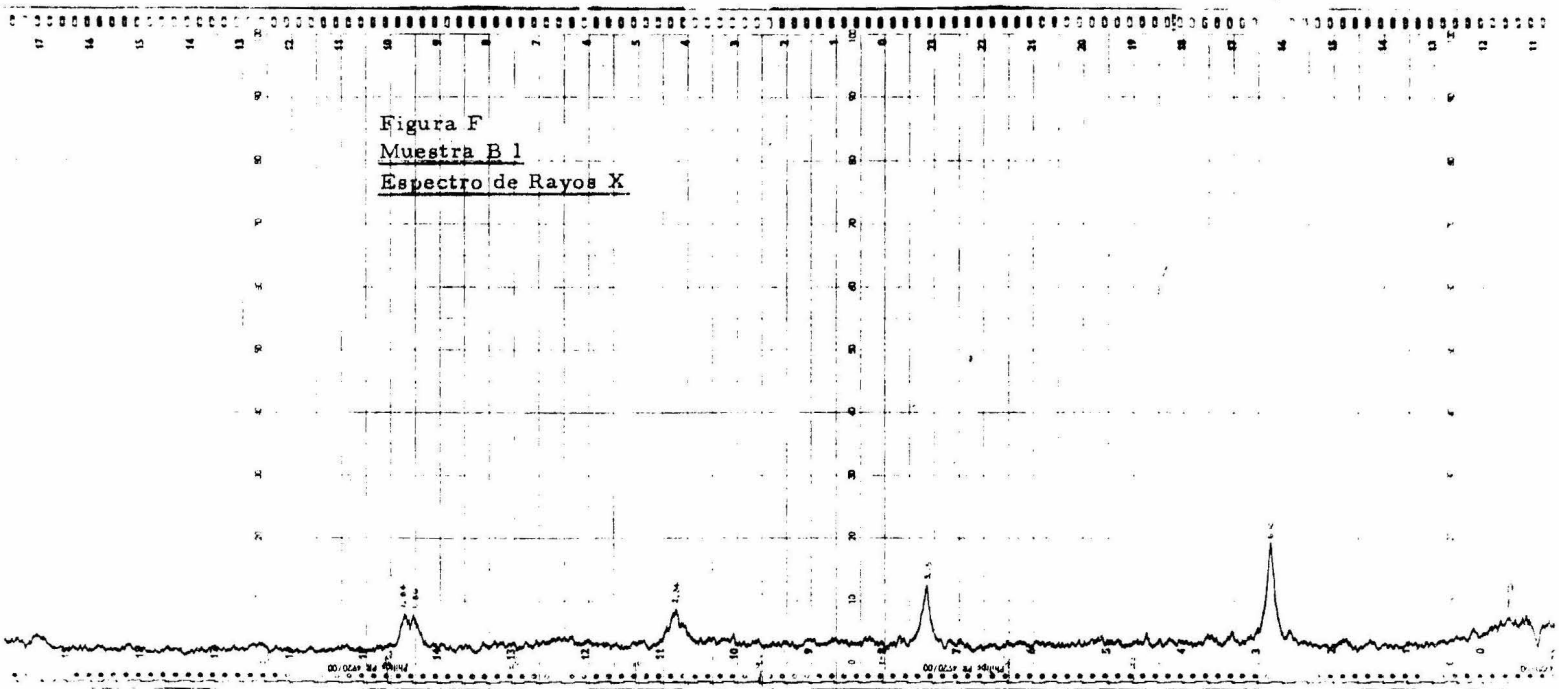


Figura E
 Muestra A 5
 Espectro de Rayos X

59

720100

Figura F
Muestra B 1
Espectro de Rayos X



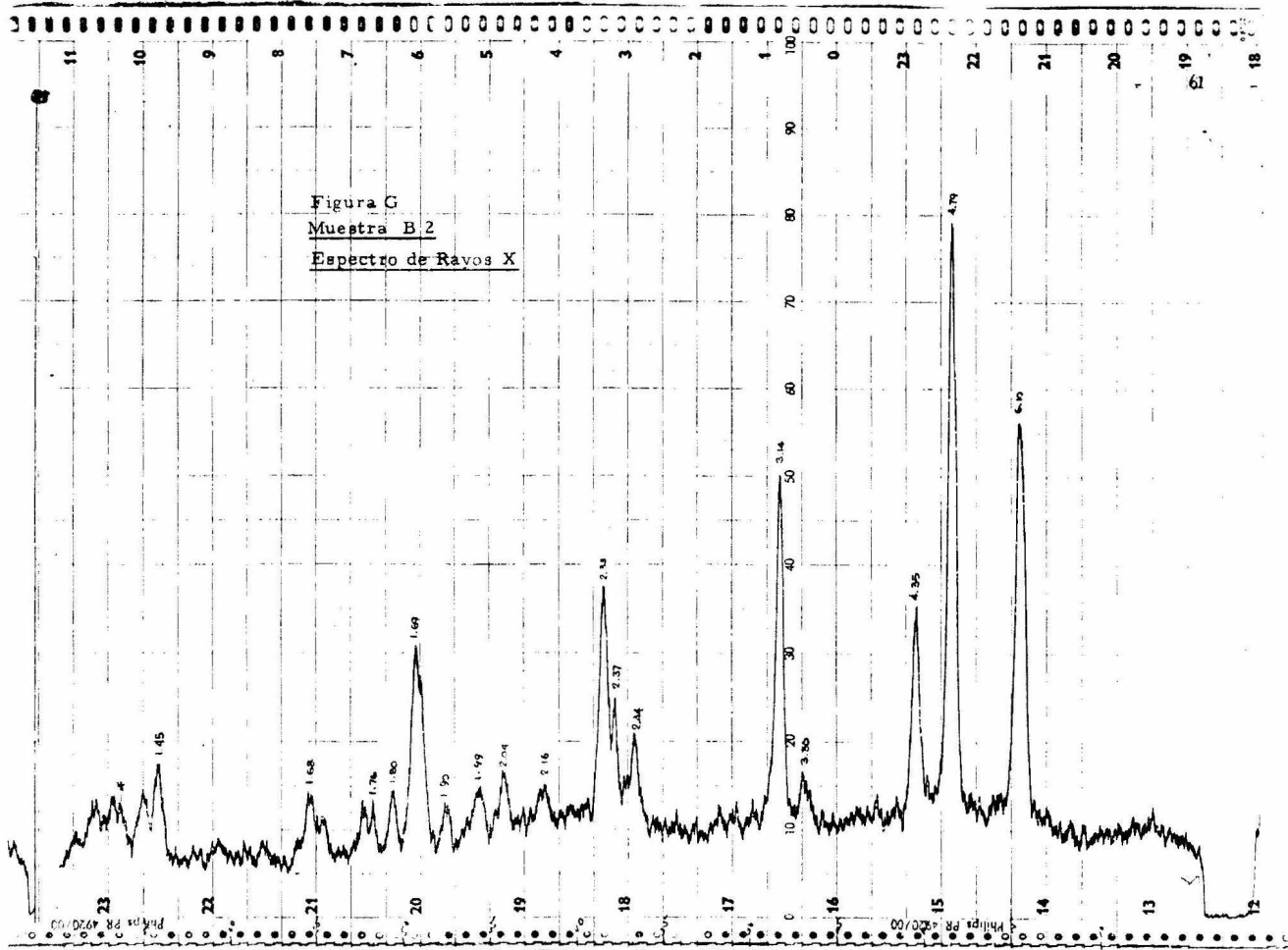
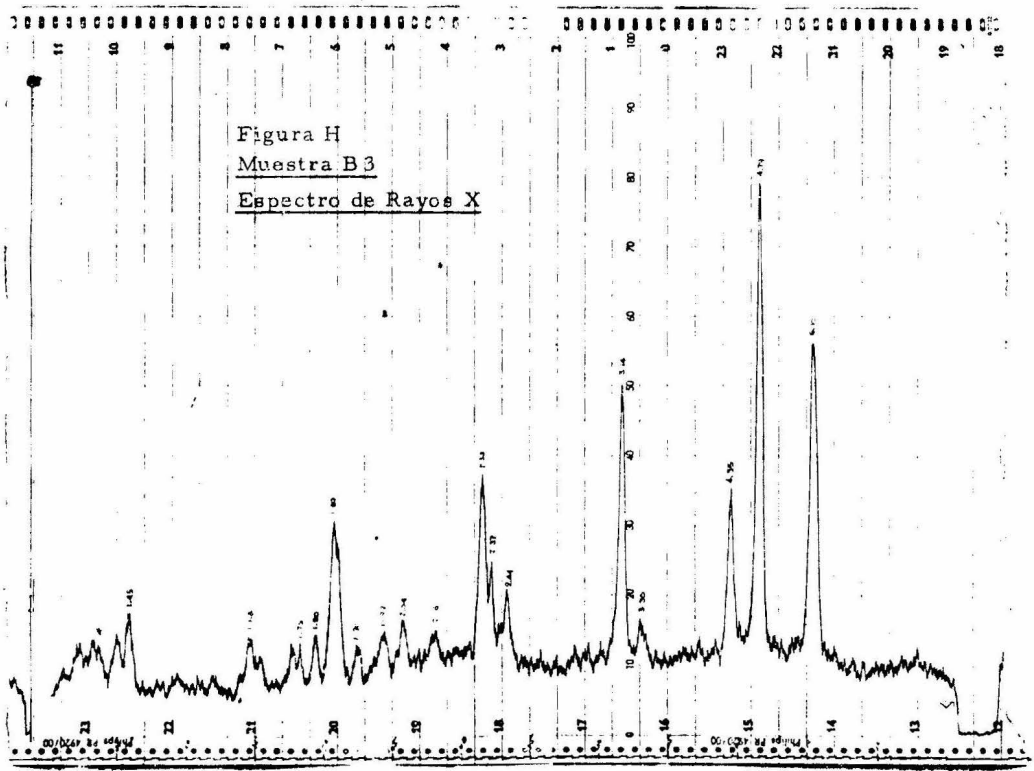
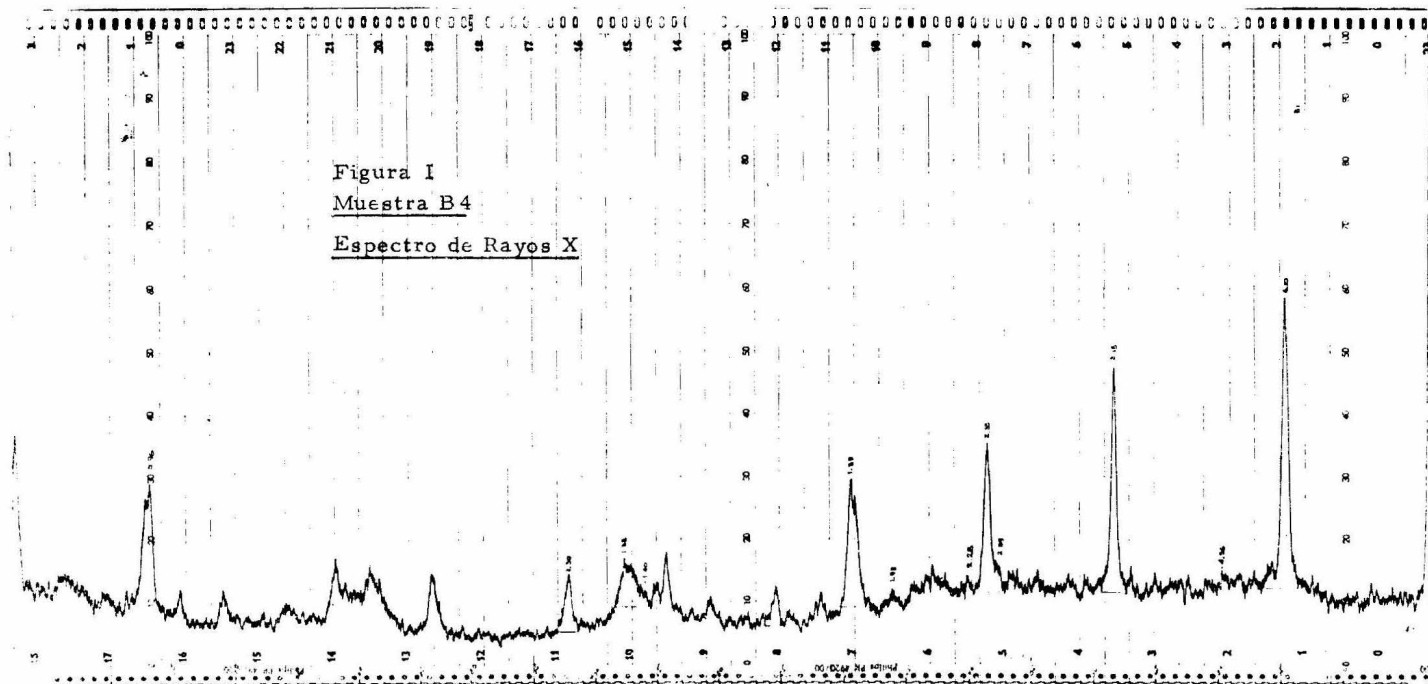


Figura G
 Muestra B 2
 Espectro de Rayos X

Phillips PR 4920/00

Phillips PR 4920/00





CAPITULO III

EQUIPO DE CALCINACION

III. 1) Condiciones necesarias.

Una vez establecidas las condiciones apropiadas de activación de la alúmina, en el laboratorio, así como las variaciones a que tales condiciones pueden ser sujetas, sin que los resultados se vean afectados en forma considerable; proponemos un mecanismo de calcinación para llevar a cabo la producción industrial del catalizador, comenzando con un análisis de dichas condiciones.

Principalmente y como una consecuencia de esta investigación, se presentan dos opciones: elevar la temperatura de la gibsita a 350°- 400°C si la activación es llevada a cabo a velocidad constante o a 400°- 450°C si el calentamiento es súbito. Tomando en cuenta que cuanto mayor sea la temperatura que se quiera alcanzar, mayores serán los costos de calentamiento, para los mismos resultados, optamos por el diseño a calentamiento constante, específicamente, 5°C/min. En estas condiciones, el tiempo requerido para alcanzar los 375°C será de 75 minutos.

Sin embargo será necesario ampliar el tiempo de activación, tomando en cuenta que en la peletización del catalizador, inter-

vienen lubricantes y algutinantes, que será necesario eliminar.

Cabe añadir que estas condiciones no son rígidas, ya que podremos aumentar el tiempo de activación hasta tiempos de 16 Hrs., inclusive, de acuerdo a las necesidades del diseño, sin que los resultados se vean seriamente afectados.

III. 2) Criterios adoptados.

Considerando que el calentamiento se hará por medio de aire, calentado previamente en un quemador y que se deberá obtener una temperatura en el rango $350^{\circ} - 400^{\circ}\text{C}$, tendremos que decidir la forma más viable de llevar a cabo la calcinación. Esto puede hacerse tomando en cuenta los balances de materia y energía, que serán función, entre otras variables, de la cantidad de catalizador empleada. Considerando el consumo actual y el posible aumento en la demanda para los próximos años, decidimos hacer el diseño para la actividad de una tonelada diaria.

En la aplicación de dichos balances, se implican dos posibles criterios a adoptar:

a) Tomar en cuenta la cantidad de agua que es necesario eliminar, y en base a un balance de material, establecer la cantidad de aire necesaria, considerando una cierta humidificación de éste, para des-

pués, mediante un balance de energía, fijar la cantidad de calor que se necesita suministrar al sistema.

b) Hacer el balance de energía, en función del tiempo necesario de activación, que hemos determinado con anterioridad.

Decidimos adoptar el segundo criterio, al considerar que el balance de material no era importante en nuestro caso, ya que la activación es sólo función de la temperatura, y en la medida en que mantenemos las condiciones necesarias, la activación se llevará a cabo en la forma deseada. En efecto, nuestra experiencia de laboratorio nos indica que la eliminación del agua del trihidróxido se lleva a cabo muy rápidamente, siendo suficiente para eliminar un calentamiento súbito.

III. 3) Balances de energía.

Contando ya con las condiciones de operación y el criterio a seguir, establecemos en esta sección los balances de energía.

Para calentar una tonelada de catalizador desde 20 hasta 375°C (temperatura intermedia del rango necesario), se requieren:

$$Q = 10^6 \text{ gr} \times 0.2 \frac{\text{cal}}{\text{gr}^\circ\text{C}} \times (375-20)^\circ\text{C} \times \frac{1 \text{ BTU}}{252 \text{ cal}} = 301,000 \text{ BTU}$$

A este valor es necesario añadir el calor latente de vaporización del agua. Considerando que la alúmina original tiene 3 moléculas de agua, una tonelada tendrá 346 Kg. de agua, de los cuales se elimina una tercer parte en la formación de bohemita; por lo tanto, tendremos que eliminar 230 Kg. de agua y en estas condiciones el calor necesario será:

$$\Delta H_v = 1070 \frac{\text{BTU}}{\text{lb.}} \times \frac{11\text{b.}}{0.453 \text{ Kg.}} = 2362 \frac{\text{BTU}}{\text{Kg.}} \times 230 \text{ Kg.} = \underline{\underline{543,260 \text{ BTU}}}$$

Cabe señalar que se han depreciado los calores correspondientes al proceso en sí de la deshidratación: rompimiento de la energía de enlace, desorción, etc.

Si consideramos una velocidad de calentamiento de 5°C/min. el tiempo necesario para alcanzar dicha temperatura será de 75 min. El mantener el gasto de aire constante implica que el calentamiento inicial sea muy rápido y que a medida que la temperatura del catalizador se acerque a la temperatura del aire, se haga más lenta. Esto implicaría gastos de aire muy elevados para poder mantener la velocidad constante.

Se presentan dos soluciones, la primera será calentar el aire a una temperatura bastante mayor de 410°C, pero esto tendría el inconveniente de tener partículas de catalizador en contacto con temperaturas mayores de la temperatura óptima de activación, lo cual acarrearía

resultados negativos en nuestro catalizador. La segunda solución, que fue la adoptada, consiste en variar el gasto de aire durante la activación.

Si llevamos a cabo la activación en dos etapas; (a velocidad de calentamiento de 5°C/min):

- a) Calentar de 20 a 200°C el catalizador y,
- b) Calentar de 200 a 375°C.

En el primer caso disminuir la temperatura del aire desde los 410°C, a que fue calentado originalmente, hasta 230°C (es decir, un acercamiento de 30°C), y en el segundo sólo hasta 390°C (acercamiento de 20°C), estos acercamientos se fijaron, considerando como mínimo el que se presenta en las operaciones de humidificación (9 - 18°C) y tomando en cuenta que mientras mayor sea, mayor será la transferencia, Treybal (27). Los resultados son los siguientes:

Primera etapa:

$$\begin{aligned} Q \text{ Alúmina} &= 10^6 \text{ gr} \left(0.2 \frac{\text{cal}}{\text{gr}^\circ\text{C}} \times \frac{1 \text{ BTU}}{252 \text{ cal}} \right) (200 - 20)^\circ\text{C} = \\ &= \frac{0.142 \times 10^6 \text{ BTU}}{0.66 \text{ Hr.}} = 215,00 \text{ BTU/Hr.} \end{aligned}$$

gasto de aire:

agregando ; $Q = 486,630 \text{ BTU/Hr.}$

$$486,630 = W \text{ aire} (0.25 \text{ cal/gr}^\circ\text{C} \times 1/252) (410-225)^\circ\text{C}$$

$$W \text{ aire} = 1.238 \times 10^6 \text{ gr/Hr.}$$

$$V \text{ aire (STP)} = 35 \text{ m}^3/\text{min.}$$

Segunda etapa: el hecho de que en esta etapa, el gradiente de temperatura sea menor implica que el gasto de aire necesario, se eleve a muy grandes cantidades, que ya no nos conviene manejar.

Ante esta situación sería más conveniente el dividir la activación en tres etapas.

La descomposición de la gibsita en bohemita se lleva a cabo a bajas temperaturas (120°- 200°C) por lo que el calor correspondiente al agua que se elimina, debe ser agregado durante la primera etapa, en la que calentaremos la alúmina de 20° a 200°C, dejando al aire salir a una temperatura de 230°C. La segunda etapa, consistirá en calentar alúmina de 200° a 300°C con enfriamiento de aire de 410 a 320°C y en la tercera, calentamos alúmina de 300 a 375°C y enfriamos el aire de 410° a 390°C.

Los resultados obtenidos son los siguientes:

Primera etapa:

$$Q \text{ Al}_2\text{O}_3 = 10^6 (7.93 \times 10^{-4} \frac{\text{BTU}}{\text{gr}^\circ\text{C}}) (200 - 20)^\circ\text{C} = 142,700 \text{ BTU}$$

$$Q = Q' + \Delta H_v = 142,400 + 543,260 = \underline{\underline{685,960 \text{ BTU}}}$$

velocidad lenta para permitir la completa evaporación: 1°C/min \Rightarrow 180min.

$$Q = \frac{685,960 \text{ BTU}}{3 \text{ Hr.}} = 228,653 \frac{\text{BTU}}{\text{Hr.}}$$

gasto de aire:

$$228,653 \frac{\text{BTU}}{\text{Hr.}} = W \times \frac{0.25}{252} (410 - 230)^{\circ}\text{C}$$

$$W = 1.28 \times 10^6 \text{ gr/Hr.}$$

$$V \text{ aire (STP)} = \underline{\underline{16 \frac{\text{m}^3}{\text{Min}}}}$$

$$Q_{\text{quemadores}} = 1.28 \times 10^6 \left(\frac{0.25}{252} \right) (410-20)^{\circ}\text{C} = \underline{\underline{495,238 \frac{\text{BTU}}{\text{Hr.}}}}$$

Segunda etapa: Podemos subir un poco la velocidad a 3°C/min, por lo tanto empleamos 33 minutos:

$$Q_{\text{Al}_2\text{O}_3} = 10^6 (7.93 \times 10^{-4}) (300-200)^{\circ}\text{C} = \frac{7.93 \times 10^4 \text{ BTU}}{0.55} =$$

$$= 14.41 \times 10^4 \frac{\text{BTU}}{\text{Hr.}} = \underline{\underline{144,100 \frac{\text{BTU}}{\text{Hr.}}}}$$

gasto de aire:

$$144,100 = W \frac{0.25}{252} (410 - 320)^{\circ}\text{C}$$

$$W = 1.613 \times 10^6 \text{ gr/Hr.}$$

$$V \text{ aire (STP)} = \underline{\underline{20 \frac{\text{m}^3}{\text{Min}}}}$$

$$Q_{\text{quemadores}} = 1.613 \times 10^6 \left(\frac{0.25}{252} \right) (410-20)^{\circ}\text{C} = \underline{\underline{624,077 \frac{\text{BTU}}{\text{Hr.}}}}$$

Tercera etapa: Esta última etapa, por ser la más difícil requiere de un mayor gasto, si bajamos de nuevo a 1°C/min., el tiempo será de 75 min.

$$Q_{Al_2O_3} = 10^6 (7.93 \times 10^{-4}) (375 - 300)^\circ C = \frac{59,400 \text{ BTU}}{1.25 \text{ Hr.}} = \underline{\underline{47,520 \frac{\text{BTU}}{\text{Hr.}}}}$$

gasto de aire:

$$47,520 = W \times \frac{0.25}{252} \times (410 - 380)^\circ C$$

$$W = 1.596 \times 10^6 \text{ gr/Hr.}$$

$$V_{\text{aire (STP)}} = \underline{\underline{20.5 \frac{m^3}{\text{min}}}}$$

$$Q_{\text{quemadores}} = 1.596 \times 10^6 \left(\frac{0.25}{252} \right) (410 - 20)^\circ C = \underline{\underline{617,500 \frac{\text{BTU}}{\text{Hr.}}}}$$

Por lo que respecta a las caídas de presión en el lecho fijo, éstos podrán ser estimadas mediante la ecuación propuesta por Treybal (27).

$$\frac{\Delta P}{z} \cdot \frac{g_c \epsilon^3 d_p \rho_g}{(1 - \epsilon) G^2} = \frac{150 (1 - \epsilon)}{Re} + 1.75$$

suponiendo $\epsilon = 0.7$

para 15 malla $D_p = 0018 \text{ ft.}$

$$\text{máx: } P_g = \frac{29}{356} \times \frac{492}{860} = 0.46 \text{ lb/ft}^3$$

$$\text{máx: } G = 1.613 \frac{\text{gr aire}}{\text{Hr.}} \times 10^6 \times \frac{1 \text{ lb}}{453 \text{ gr}} \times \frac{1 \text{ Hr.}}{3600 \text{ seg}} = 0.191 \frac{\text{lb}}{\text{ft}^2/\text{seg}}$$

$$\left(\frac{39 \text{ cm}}{30.48 \text{ cm/ft}} \right)^2$$

$$\mu_{\text{aire}} = 0.031 \text{ cp} \times 2.42 \frac{\text{lb/ft Hr.}}{1 \text{ cp}} \times \frac{1 \text{ Hr.}}{3600 \text{ seg}} = 2 \times 10^{-5} \frac{\text{lb}}{\text{ft seg.}}$$

$$\text{Re} = \frac{0.0018 \text{ ft} \times 0.191 \frac{\text{lb}}{\text{ft}^2 \text{ seg}}}{2 \times 10^{-5} \frac{\text{lb}}{\text{ft seg}}} = 17.15$$

$$\frac{\Delta P}{2} \times \frac{32.17 \times (0.7)^3 \times 0.0018}{0.3 (0.191)^2} = \frac{(150)(0.3)}{17.15} + 1.75$$

$$\frac{\Delta P}{2} (1.814) = 2.62 + 1.75 = 4.37$$

$$\Delta P = 2.4 \frac{\text{lb}}{\text{ft}^2 \times \text{ft}} \times 5.11 \text{ ft} = \underline{\underline{12.26 \frac{\text{lb}}{\text{ft}^2}}}$$

Valor que resulta **aceptable** al no presentar el problema de **consideración**, en la **selección del ventilador**.

Podemos hacer un resumen de la secuencia de calcinación en la siguiente forma:

	<u>Tiempo</u>	<u>Gasto de aire</u>	<u>Calor requerido en los quemadores</u>
Primera etapa	3 Hs.	16 m ³ /min.	495,238 BTU/Hr.
Segunda etapa	33 min.	20 m ³ /min.	624,077 BTU/Hr.
Tercera etapa	75 min.	20.5 m ³ /min.	617,500 BTU/Hr.
Cuarta etapa	30 min.	10 m ³ /min.	10,000 BTU/Hr.

La última etapa consistirá en un simple calentamiento durante 30 min. con el fin de evitar un descenso en la temperatura, esto se logra pasando una menor cantidad de aire a 410°C. Como se puede ver el tiempo total de activación será de 5. 2 Hs.

III. 4) Selección de equipo.

Para llevar a cabo la operación que hemos descrito en la sección anterior, será necesario el seleccionar el equipo adecuado de trabajo y determinar las condiciones de operación.

Puesto que la densidad del trihidróxido es de 1.9 gr/cc, (1.9 Ton/m³), una tonelada podrá estar contenida en 0.75 m³. Usaremos entonces, un tanque cilíndrico, tal que $4\pi r^2 h = 0.75$. Si consideramos una altura igual al doble del diámetro, entonces $r = 39$ cm. y $h = 156$ cm. Este tanque deberá estar perfectamente aislado. Constará de una chimenea que parta del fondo del tanque, con el fin de dar salida a los gases. La alimentación podrá hacerse por arriba y la descarga por abajo.

Por uno de los lados del tanque entrará una corriente de aire caliente procedente del quemador. Este quemador deberá suministrar como máximo 625,000 BTU/Hr. Seleccionamos un quemador con una capacidad de 1,030,000 BTU/Hr que trabaja a una presión mínima de aire de

2 pulgadas columna de agua, (168 HCF - CGO de la Interprise Co.) cuanto mayor sea esta presión, mayor será el gasto de combustible para una misma capacidad.

Dado que las caídas de presión en el sistema son muy pequeñas y los gastos de aire manejados muy altos, podremos emplear para el servicio, un ventilador con una válvula que nos permita regular el flujo de aire; considerando una caída de presión total en el sistema de 0.2 lb/in^2 , la potencia de dicho ventilador será:

$$b \text{ HP}_3 = \frac{144 \times 742 \text{ ft}^3/\text{min} \times 0.2}{33,000 (0.7)} = 0.92 \text{ HP}$$

Se necesitaría un ventilador de 1 1/2 HP.

La secuencia de calcinación puede observarse en la Fig. 36.

Se escogió esta forma de secado, ya que ofrece varias ventajas sobre otros tipos de secadores, (el rotatorio por ejemplo), como son el poder tener un control preciso sobre la temperatura, así como llevar a cabo el proceso de activación en forma intermitente con enfriamiento del equipo durante la noche.

Estas estimaciones sobre el equipo para la calcinación, no pretenden ser las óptimas; el objeto de ellas es el de seleccionar un tipo de equipo que por su rentabilidad y dimensiones permita dar servicio a la preparación de algún otro catalizador de eventual interés.

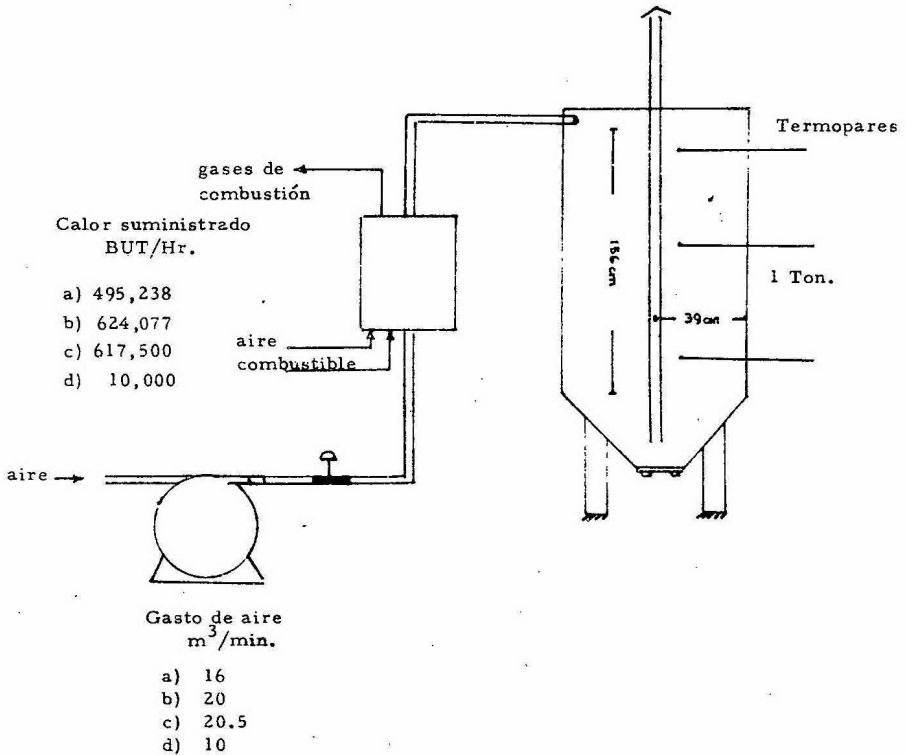


Figura 36

Equipo de calcinación.

Tiempo de duración de cada etapa:

- a) 180 min.
- b) 33 "
- c) 75 "
- d) 30 "

CAPITULO IV

CONCLUSIONES

Habiendo sido el objeto de la activación de la alúmina obtener una mayor área, así como crearle centros activos; la elevación de dicha área fue el resultado principal que nos guió durante el trabajo experimental para poder establecer las condiciones convenientes para preparar el catalizador.

Así pues, se pueden señalar tres aspectos sobresalientes con respecto al efecto que las condiciones de deshidratación tienen sobre el área superficial:

a) Los resultados muestran (Fig. 15) que un calentamiento lento de la alúmina $-5^{\circ}\text{C}/\text{min.}$ para alcanzar una temperatura entre 350°C y 400°C genera un área superficial considerable: 300 a $320\text{m}^2/\text{gr.}$ Se obtuvieron áreas superficiales del mismo orden de magnitud al someter las muestras a un calentamiento súbito, aunque tales valores se alcanzaron en un rango de temperatura entre 400° y 450°C. (Fig. 20).

Los resultados obtenidos son del mismo orden que los reportados por Russel y Cochran (8), (11), La Lande (13), y otros.

La necesidad de someter a la alúmina a temperaturas sensiblemente superiores durante un calentamiento brusco para alcanzar $300\text{m}^2/\text{gr}$ requiere de una explicación precisa la cual exige un estudio

más profundo para dilucidar el mecanismo de generación de área.

b) Otro de los parámetros bajo estudio, el tiempo de activación adoptado, dió resultados satisfactorios. En efecto, los 30 minutos de activación son suficientes para alcanzar los máximos valores de área: prolongaciones a este tiempo no mostraron aumentos sensibles en el área; contrariamente, tiempos menores de activación, dieron lugar a áreas específicas inferiores.

Hágase notar que estos resultados coinciden con trabajos previos, de Lippens y Russel. (8)

c) Un tercer parámetro que se varió en la experimentación, el tamaño de la partícula, permitió apreciar que los resultados obtenidos del área específica, sometida a las mismas condiciones de deshidratación, fueron los mismos, con la salvedad de que en el caso de las partículas más grandes, media hora no fue un tiempo de activación suficiente debido a la necesidad de eliminar los compuestos orgánicos que sirvieron como aglutinantes en la formación de las pastillas; en este caso el tiempo de activación fue de una hora.

Estos resultados muestran una aparente incongruencia con los que propone Russell (8), quien establece que el área generada es inversamente proporcional al tamaño de la partícula que se activa. Esta observación sugiere que durante la calcinación del catalizador, se tenga un especial cuidado con el tamaño de partícula.

Una vez determinada el área específica, el siguiente parámetro que se determinó en la caracterización del catalizador, fue su estructura porosa.

Del estudio realizado sobre dicha estructura, es importante señalar los siguientes resultados:

a) La curva de histéresis formada durante la desorción de nitrógeno es característica de poros tipo "tintero" o de placas abiertas por todos sus lados, según los estudios realizados por De Beer (26), quien determinó las curvas de histéresis a que dan origen los distintos tipos de poro.

Una característica importante de los poros tipo tintero, es que su llenado se lleva a cabo a presiones relativamente altas, mientras que la desorción puede llegar a ser bloqueada por el cuello de dichos poros.

Es de hacer notar que este resultado coincide con el contenido por Lippens (4).

b) Las distribuciones de tamaño de poro, indican que el radio promedio oscila entre 20 y 25 Angstroms para todas las muestras, lo cual era de esperarse, pues son radios de esta magnitud los que dan origen a altos valores de área específica.

Cabe añadir que el hecho de que todas las muestras presenten la misma forma y tamaño de poro, nos lleva a la conclusión de que el incremento en el área específica con la temperatura, es debido a la formación de una mayor cantidad de poros. El decremento posterior se presenta cuando dichos poros comienzan a modificarse dando origen a una nueva forma de alúmina.

Otro aspecto estudiado, es el referente a la posible rehidratación de las muestras activadas. Los resultados obtenidos no nos indican tendencias fuertes a la rehidratación, como ha sido especificado por Russell (11), aunque en contradicción a lo afirmado por Lippens (27), sólo que éste último llevó a cabo la deshidratación al vacío.

Paralelo al trabajo experimental, se llevó a cabo el análisis de las muestras por medio de Rayos X. Los diagramas obtenidos nos permiten señalar varios aspectos de importancia en esta investigación.

a) El trihidróxido de aluminio se descompone totalmente en boehmita, y sólo persiste en pequeñas cantidades en las muestras preparadas a bajas temperaturas. La mayor parte de los mecanismos de deshidratación propuestos establecen que la temperatura de descomposición de la gibsita es baja, por lo que este resultado es congruente.

b) La boehmita, primer producto de descomposición



gibsitita, se encuentra presente en todas las muestras.

De nuevo esto coincide con la mayor parte de los autores puesto que afirman que la descomposición total de la boehmita toma mucho tiempo.

c) Se encontró γ -alúmina en las muestras de mayor área y en menor proporción en las muestras activadas tanto a menor como a mayor temperatura. Es decir que el incremento - decremento del área específica coincide con la aparición - desaparición de la γ -alúmina.

d) No se encontró α -alúmina en las muestras. Esto nos permite destacar la importancia de hacer un estudio del mecanismo completo de deshidratación bajo nuestras condiciones de activación.

La activación a nivel industrial puede llevarse a cabo en un proceso intermitente, usando aire como medio de calentamiento. El calentamiento se hará lentamente por lo que de acuerdo a las conclusiones anteriores, podremos alcanzar los valores óptimos de área, a menores temperaturas. Además del recipiente donde se lleve a cabo la deshidratación, son necesarios en este proceso, un quemador para el calentamiento del aire y un ventilador que pueda manejar altos gastos.


```

1 CONTINUE
C
C CORRECCION DE ESPACIOS LIBRES Y BULBO A STP
  DO 2 I=1,NM
    VEL5(I)=(P(I)*TS*VEL)/(PS*TA)
    VBR5(I)=(TS*VBR*P(I))/(TI*PS)
C
C EL VALOR DE VBR5(I) NO SE DEBE USAR PUES CORRESPONDE A LA PRIMERA LECTURA
C RA DE PRESION Y A ESTA, TODAVIA NO SE ABRIA EL BULBO
  2 CONTINUE
C
C CALCULO DEL VOLUMEN TOTAL ALIMENTADO Y DE EL VOLUMEN ADSORBIDO, ESTE
C VOLUMEN ADSORBIDO SE TRABAJARA A CONDICIONES ESTANDAR EN LA ECUACION DE BET.,
  VVTA=VTBS(1)+VEL5(1)
  IF(NI.EQ.1) GO TO 60
  VTA=VVTA+UVBRS+UVADS
  GO TO 61
60 VTA=VVTA
61 DO 3 I=2,NM
  N=I-1
  VADS(N)=VTA-(VTBS(I)+VEL5(I)+VBR5(I))
  3 CONTINUE
  J=NM-1
  UVADS=VADS(J)
  UVBRS=VBR5(NM)
C
C ESTOS VALORES DE UVAS Y UVBRS SON LOS ULTIMOS VALORES DE N2 ADSORBIDO Y EN
C EL BULBO QUE HAY QUE SUMAR A LA CANTIDAD NUEVAMENTE ADMITIDA DE N2. NI I=2
C
C CALCULOS PARA LA ECUACION DE BET., DADOS POR EL PROGRAMA LISTOS PARA
C GRAFICAR.
  DO 4 I=1,J
  N=I+1
  Y(I)=(P(N))/(VADS(I)*(PVAP-P(N)))
  X(I)=P(N)/PVAP
  4 CONTINUE
  PRINT 13
C
C EL VOLUMEN QUE SE IMPRIME EN LOS DATOS, ESTA DADO POR GRAMO DE MUESTRA A...
  DO 10 I=1,J
  VADS(I)=VADS(I)/PH
  PRINT 11,(P(I),VTBS(I),VEL5(I),VBR5(I),VADS(I),Y(I),X(I))
C
10 CONTINUE
  PRINT 12,(P(NM),VTBS(NM),VEL5(NM),VBR5(NM))
C
C LA SUBROUTINA QUE A CONTINUACION SE USA, ES PARA CALCULAR POR EL METODO
C DE MINIMOS CUADRADOS, EL VALOR DE LA PENDIENTE Y LA ORD. AL ORIGEN EN LA
C ECUACION DE BET., DESPUES SE CALCULA EL AREA A PARTIR DE ESTOS DATOS
  N=J
  IF(IPROB.EQ.2) GO TO 51
  CALL MINCUA(X,Y,N,ALFA,BETA,DELTA)
  PRINT 15,DELTA,ALFA,BETA
  15 FORMAT(//////,10X,"DELTA=",F10.10,3X,"ESTE VALOR DEBE SER CERCANO
  1A UNO",//,35X,"PARA QUE LA CORRELACION SEA CORRECTA",//,10X,"ORDEN

```

```

2ADA=","F16.10,/,10X,"PENDIENTE=","F16.10,///)
VM=1./(ALFA+BETA)
A=(4.38*VM)/PM
PRINT 16,A
51 CONTINUE
50 FORMAT(I2)
52 FORMAT(8F10.0)
53 FORMAT(4F10.0)
59 FORMAT(4I2)
16 FORMAT(30X,"A R-E-A =","F16.10,5X,"M2/GR",/,30X,"* * *",/)
13 FORMAT(/,30X,"CALCULUS DEL BET",////,2X,"PRESIONES",5X,"VOL.TOT.
-1BURETAS",1X,"VOL.ESP-LIBRES",2X,"VOL.BULBO",7X,"VOL.ADSORBIU",3X,
2"P/V*(P0=P)",6X,"P/P0",//)
11 FORMAT(7F16.10)
12 FORMAT(4F16.10)
CALL EXIT
END

```

```

SUBROUTINE HINCUA(X,Y,N,ALFA,BETA,DELTA)
DIMENSION X(N),Y(N)
SUMX=0
SUMY=0
SUCX=0
SPXY=0
DO 20 I=1,N
SUMX=SUMX+X(I)
SUMY=SUMY+Y(I)
SUCX=SUCX+(X(I)**2)
SPXY=SPXY+(X(I)*Y(I))
20 CONTINUE
XPRD=SUMX/FLOAT(N)
YPRD=SUMY/FLOAT(N)
BETA=(SPXY-(SUMX*YPRD))/(SUCX-(SUMX**2)/FLOAT(N))
ALFA=YPRD-(BETA*XPRD)
VARX=0
VARY=0
DO 21 I=1,N
VARX=VARX+(X(I)-XPRD)**2
VARY=VARY+(Y(I)-YPRD)**2
21 CONTINUE
DELTA=BETA*((VARX/VARY)**0.5)
RETURN
END

```

APENDICE II

Valores obtenidos en el cálculo del área específica.

<u>Alúmina sin activar.</u>	$\frac{P}{V(P_0 - P)}$	$\frac{P}{P_0}$
	0.2958	0.3162
	0.2885	0.3437
	0.3000	0.3693
	0.3218	0.3975
	0.3482	0.4308
	0.3442	0.4613
 <u>Muestra A 1</u>		
	0.0154	0.1892
	0.0172	0.2137
	0.0198	0.2408
	0.0228	0.2753
	0.0261	0.3084
	0.0291	0.3362
 <u>Muestra A 2</u>		
	0.0050	0.1420
	0.0056	0.1617
	0.0066	0.1891
	0.0077	0.2218
	0.0088	0.2503
	0.0102	0.2815
 <u>Muestra A 3</u>		
	0.0037	0.1168
	0.0041	0.1339
	0.0045	0.1517
	0.0049	0.1707
	0.0055	0.1932
	0.0060	0.2115

	$\frac{P}{V(P_0 - P)}$	$\frac{P}{P_0}$
<u>Muestra A 4</u>	0.0058	0.1513
	0.0062	0.1668
	0.0068	0.1875
	0.0075	0.2137
	0.0079	0.2315
	0.0086	0.2532
<u>Muestra A 5</u>	0.0099	0.2127
	0.0106	0.2348
	0.0114	0.2599
	0.0125	0.2850
	0.0129	0.3027
	0.0137	0.3260
<u>Muestra B 1</u>	0.0123	0.2198
	0.0137	0.2450
	0.0156	0.2741
	0.0178	0.3063
	0.0205	0.3418
	0.0235	0.3775
<u>Muestra B 2</u>	0.0065	0.1775
	0.0074	0.2059
	0.0078	0.2229
	0.0085	0.2454
	0.0090	0.2652
	0.0097	0.2871
<u>Muestra B 3</u>	0.0052	0.1315
	0.0056	0.1474
	0.0061	0.1650
	0.0067	0.1829
	0.0072	0.1984
	0.0076	0.2120
<u>Muestra B 4</u>	0.0083	0.1884
	0.0089	0.2030
	0.0097	0.2238
	0.0107	0.2488
	0.0116	0.2725
	0.0124	0.2954

	$\frac{P}{V(P_o - P)}$	$\frac{P}{P_o}$
Muestra C 1	0.0637	0.2385
	0.0724	0.2796
	0.0847	0.3076
	0.0858	0.3390
	0.0941	0.3737
	0.1006	0.4050
<u>Muestra D 1</u>	0.0077	0.1838
	0.0081	0.2018
	0.0089	0.2248
	0.0097	0.2508
	0.0108	0.2789
	0.0118	0.3056

APENDICE III

Valores obtenidos en la determinación de las isotermas de adsorción-desorción.

	Volumen Adsorbido	$\frac{P}{P_0}$
<u>Muestra B 1</u>	54.68	0.2504
	56.48	0.2787
	58.37	0.3271
	60.70	0.3858
	62.45	0.4461
	63.91	0.5031
	65.11	0.5807
	66.82	0.6493
	68.48	0.7168
	70.27	0.7792
	71.79	0.8313
	74.81	0.8773
	77.78	0.9251
	81.97	0.9562
	87.70	0.9855
	84.20	0.9443
	81.93	0.8581
	78.47	0.8000
	76.50	0.7106
	74.71	0.6318
	73.36	0.5528
	71.68	0.4863
	66.89	0.4657
<u>Muestra B 2</u>	86.62	0.2240
	91.42	0.2487
	96.52	0.2797
	101.97	0.3180
	108.25	0.3814
	111.47	0.4189
	114.53	0.4747
	117.94	0.5392
	121.01	0.5925

Volumen Adsorbido	$\frac{P}{P_0}$
124.39	0.6601
128.16	0.7340
131.52	0.7916
133.76	0.8324
139.88	0.8799
145.26	0.9231
154.24	0.9721
166.19	1.0007
158.65	0.9550
151.00	0.8723
146.60	0.7935
141.44	0.7168
138.18	0.6454
134.41	0.5771
131.12	0.5123

Muestra B 3

74.01	0.2258
79.03	0.2565
83.87	0.2857
88.34	0.3133
94.68	0.3612
99.41	0.4176
102.18	0.4698
104.47	0.5302
106.66	0.5954
108.81	0.6562
111.42	0.7268
113.87	0.7851
116.87	0.8419
120.55	0.8924
124.72	0.9258
132.10	0.9639
139.55	0.9912
146.86	1.0082
141.16	0.9672
135.65	0.9106
130.80	0.8137
128.27	0.7406
126.06	0.6737
122.74	0.5927
118.92	0.5210

	Volumen Absorbido	$\frac{P}{P_0}$
<u>Muestra B 4</u>	62.51	0.1884
	64.60	0.2030
	67.90	0.2238
	71.34	0.2488
	75.52	0.2725
	79.67	0.2954
	82.73	0.3180
	88.15	0.3466
	94.25	0.3823
	99.98	0.4141
	105.29	0.4550
	108.85	0.4837
	113.74	0.5295
	117.86	0.5902
	120.63	0.6426
	123.57	0.6968
	126.68	0.7459
	130.10	0.8002
	133.30	0.8535
	139.05	0.9094
	144.50	0.9536
	152.40	0.9847
	148.96	0.9463
	144.02	0.8885
	140.03	0.8107
	135.64	0.7071
	132.55	0.6319
	128.79	0.5668
	126.40	0.5057

BIBLIOGRAFIA

- (1) J. B. Peri.- A Model for the Surface of γ -Alumina.- J. Phys. Chem.- Vol. 69. No. 1, (1955).
- (2) J. B. Peri.- Infrared and Gravimetric Study of the Surface Hydration of γ -Alumina.- J. Phys. Chem.- Vol. 69. No. 1, (1955).
- (3) B. C. Lippens.- Structure and Texture of Aluminas.- Tesis de Doctorado.- Delft University of Technology.
- (4) B. G. Linsen.- Physical and Chemical Aspects of Adsorbents and Catalysts.- Academic Press.
- (5) D. S. Maciver, H. H. Tovin and R. T. Barth.- Catalytic Aluminas; Surface Chemistry of η and γ -Alumina.- Journal of Catalysis 2, 485-487 (1963).
- (6) E. J. Verwey.- Z. Kristallogr. No. 91, 65 - 69, (1935).
- (7) S. Brunauer, P. H. Emmett and E. Teller.- Adsorption of Gases in Multimolecular Layers.- J. Am. Soc. 2, 300-319, (1938).
- (8) A. S. Russell and N. Cochran.- Alumina Surface Area Measurements.- Ind. and Eng. Chem. Vol. 42, No. 7, (1950).
- (9) J. M. Smith.- Chemical Engineering Kinetics. 2a. Edición.- International Student Edition.
- (10) J. D. Dana and F. S. Dana.- Sistem of Mineralogy.- Wiley, New York.- (1944).
- (11) A. S. Russel & C. N. Cochran.- Surface Area of Heated Alumina Hydrates. Ind. and Eng. Chem. Vol. 42, No. 7 (1950).
- (12) H. C. Stumpt, A. S. Russell.- Thermal Transformations of Aluminas and Alumina Hydrates.- Ing. and Eng. Chem., - Vol. 42, No. 7. (1950).

- (13) W. A. La Lande, W. S. Mc. Carter and J. B. Sanborn.- Bauxite as a Drying Adsorbent.- Ing. and Eng. Chem.- (1946).
- (14) Herman Pynes & W. O. Haag.- Alumina: Catalyst and Support J. Am. Chem. Soc. 82, (1960).
- (15) F. Rinne. N. J. Miner. 58-43, (1928).
- (16) E. J. W. Verwey.- Kristallogr. 91, 317, (1935) J. Chem. Physics, 3, 592, (1935).
- (17) De Boer J. H., Fortuin. J. M. H.- Proc. K. ned. Akad. Wet. B. 57, 170, 434, (1954).
- (18) Cornelius, E. F. Milliken, T. H.- J. Phys. Chem., Ithaca, 59, 809 (1955).
- (19) Steinike U.- Z. anorg. allg. Chem. 338, 78 (1965).
- (20) Saalfed H. and Mehrotva, B. B. Ber. dt. Keram. Ges. 42, 161
- (21) Gamson, B. W. and Elkin R. H. Chem. Eng. Prog. Abril 1953.
- (22) M. J. P. Pearson.- Development in Claus Catalysts.- Hydrocarbon Processing. Abril 1973.
- (23) De Boer J. H.- The Structure and Properties of Porous Materials Butterworth, London, 1958.
- (24) Rubinshtein, A. M. Slovetskaya, et al.- Dokl. Akad. Navk. SSSR. 167 (6), 1308-10, (1966).
- (25) A. Weeler and P. H. Emmett (ed) Vol. II, Cap. 2.- Reinhold Publishing Corporation. N. Y.
- (26) De Boer J. H. Colston. Res. Symp. Bristol (1958).
- (27) R. E. Treybal.- Mass Transfer Operations.- 2da. Edición, Int. Student Edition.