

00521
49



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA
DE MEXICO

FACULTAD DE QUIMICA

CARACTERIZACION DE CATALIZADORES PLATINO-ESTAÑO
SOPORTADOS EN ALUMINA (Pt-Sn/ALUMINA) UTILIZADOS
EN EL PROCESO DE REFORMACION CATALITICA DE
NAFTAS

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

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



MEXICO D.F.

EXAMENES DE TITULACIONALES
FACULTAD DE QUIMICA

2003



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. Martín Guillermo Hernández Luna
Vocal	Prof. Jorge Alcaraz Cienfuegos.
Secretario	Prof. María Cristina Torres Lomeli.
1er. Suplente	Prof. María Rafaela Gutiérrez Lara.
2do. Suplente	Prof. Tatiana Eugenievna Klimova Berestneva.

Sitio donde se desarrolló el tema:

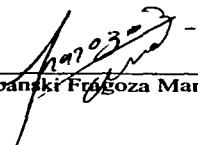
Laboratorio de investigación en procesos, L-223 conjunto E.
Departamento de Ingeniería Química,
Facultad de Química
Universidad Nacional Autónoma de México.

Asesor del tema:



Dr. Jorge Alcaraz Cienfuegos

Sustentante:



Lubanski Fragoza Mar

*“Euendabiacod’ ganyu dsiqni’ ruzant
kianu yanna, Euendabiacod’ nau
yanna valui’ kianu ca dsi cha’ hal’ zoodi”.*

A mi papá y mamá:

*José Concepción Fragoza Flores y
Aurora Mar Hernández (Tolita)*

*Por haberme dado la vida, su cuidado, su cariño, su tiempo, por hacer
un lugarcito cerca de su corazón y sembrar en mí el amor a la tierra y la
alegría de vivir. Por permitirme buscar mi camino a pesar de cierto temor de
que llegara a equivocarme, por la confianza y el apoyo incondicional
brindado para que se realizara esto y otras fases de mi vida.*

*Dedico este trabajo al hombre que me enseñó a trabajar, sembró en mí la
inquietud y el gusto por la ingeniería química, con todo mi cariño, respeto y
admiraación para ti papá.*

Gracias

A mis tíos:

*Aminda y Carlos, Lecha y Victor, Imolda y Florencio, Lupita y Beto,
Minda y Esteban, por brindarme sus cuidados, su casa, su cariño, y su
familia durante mi estancia en el Distrito Federal.*

A mis hermanas:

Edith, Martha y el sobrino Galberg.

Gracias.

A mis amigos:

*Cristina, la Vivi, Yaco, Santos, Nelo, Jorgito, Fede, la Maria (Alfredo),
Cardiros, Isaac, el Palo (gorra), Memo, Lorena, Ales, Verito, Mari, Eli,
Soilas, Jimbo, Oramendi, el Mike, Chacho, Quique, Rodo, mi paisano
Manuel, Picha, Ivonne, Monica, Rosa, Amalia, Josestino de Nacimiento,
Forjanil, Carmen, doña Lupita, Belis, Zabori, Jorge Alvarez ...*

A todos ellos y los que se me hayan olvidado gracias por su amistad.

Gracias

INDICE.

	Página
Introducción	1
Capítulo 1 Aspectos generales	5
1.1 Antecedentes	5
1.2 Descripción del proceso	9
Bibliografía	12
Capítulo 2 Catálisis de la reformación	13
2.1 Acidez en alúminas	15
2.2 ¿Porqué un metal de transición?	19
2.3 Papel del estaño en el catalizador	26
2.4 Química del proceso	28
Bibliografía	34
Capítulo 3 Adsorción, porosidad, área superficial y acidez	36
3.1 Proceso de adsorción	37
3.2 Fisisorción	41
3.2.1 Isotermas de adsorción	42
3.2.2 Determinación de isotermas de adsorción	51
3.2.3 Importancia de la estructura de poro y área superficial	54
3.2.4 Porosidad e histéresis	58
3.3 Quimisorción	59
3.3.1 Área de superficies metálicas por quimisorción	62
3.3.2 Acidez por adsorción química de una base	65
Bibliografía	70
Capítulo 4. Factores que determinan la vida de un catalizador	72
4.1 Selectividad y tamaño de poro	74
4.2 Efecto del tamaño y forma de las partículas de catalizador	75
4.3 Condiciones de operación	77
Bibliografía	78
Capítulo 5 Sección experimental, resultados y análisis de resultados	79
5.1 Identificación de las muestras	79
5.2 Procedimientos	81
5.2.1 Adsorción física	81
5.2.2 Adsorción química	82
5.2.3 Titulaciones Hidrógeno - Oxígeno	82
Capítulo 6 Resultados y análisis de resultados	84
Bibliografía	97
Conclusiones	98

INTRODUCCIÓN.

El proceso de reformación catalítica de naftas es una de las operaciones más importantes en la industria de refinación del petróleo, las principales reacciones en este proceso incluyen la producción de hidrocarburos aromáticos a partir de hidrocarburos saturados, por medio de una serie de reacciones entre las que se cuentan, deshidrogenación, isomerización y ciclización. El objetivo de este proceso es producir combustibles de alto octanaje como consecuencia de un aumento de la concentración de los componentes aromáticos presentes.

El catalizador para el proceso de reformación ha venido evolucionando con el tiempo, los primeros catalizadores empleados en reformación catalítica fueron óxidos de cromo y óxidos de molibdeno soportados en alúmina, a pesar de que estos catalizadores eran estables producían grandes cantidades de coque, el cual desactivaba los catalizadores en periodos cortos de operación, posteriormente catalizadores monometálicos platino – alúmina fueron utilizados a nivel industrial de 1950 hasta 1960 [1], pero ante la necesidad de obtener combustibles con mayor octanaje y disminuir la desactivación del catalizador por depósitos de carbón, entre otras desventajas que presenta ese sistema, en las últimas décadas los catalizadores monometálicos platino – alúmina han sido reemplazados por catalizadores bimetálicos Pt – M/ alúmina (en donde M representa un segundo metal Re, Ge, Sn).

El catalizador empleado en reformación, posee sitios catalíticos metálicos y sitios ácidos, como componente metálico utiliza platino ya que este posee una alta actividad para las reacciones de hidrogenación y deshidrogenación, mientras que como sitios de carácter ácido se utiliza alúmina, la cual funciona como soporte en la que se encuentra disperso el

elemento metálico, el soporte esta comúnmente relacionado con reacciones que se llevan a cabo vía catálisis ácida.

Autores como Ponc, V y Bond G.C [2] afirman que la adición de un segundo elemento a los catalizadores de reformación, es explicado por el hecho de que estos aditivos mejoran las características del metal activo soportado, la actividad específica, la selectividad del metal, la dispersión, la estabilidad térmica de las partículas soportadas, así como la resistencia a varios agentes contaminantes, principalmente los depósitos de carbón.

Muchos son los autores que han explicado las causas que desactivan los catalizadores, en 1987 Buyanov [3] propone una clasificación de acuerdo con la cual todos los cambios en las propiedades catalíticas son divididas en dos grupos.

1. Cambios en la actividad específica y selectividad debido a cambios en la composición química del catalizador.
2. Cambios en la estructura del catalizador (textura), los cuales son responsables de la pérdida de actividad catalítica como un resultado de una disminución en el área superficial de trabajo y su accesibilidad.

El primer grupo incluye cambios en la superficie y fase del componente soportado y la interacción entre el componente activo y el soporte, el segundo grupo incluye cambios en la dispersión del componente activo, carbonización, cambios en las propiedades texturales del soporte y degradación mecánica del mismo.

La estabilidad térmica del componente activo y su resistencia a la desactivación por depósitos de carbón son un problema actual en el caso de catalizadores bimetálicos utilizados en la reformación catalítica donde la acumulación de carbón en la superficie ha sido el principal factor para determinar el tiempo de vida del catalizador en reacciones con hidrocarburos.

El desarrollo de este trabajo considera los aspectos formales de la desactivación por formación de carbón, transformación de la textura de la fase sólida y modificación en la dispersión del elemento metálico activo.

El objetivo principal de este trabajo es caracterizar una serie de catalizadores bimetalicos Pt-Sn/ alúmina empleados en el proceso de reformación catalítica con regeneración continua, con el propósito de observar variaciones en las propiedades físicas o químicas que nos proporcionen otros parámetros que nos sirvan para entender mejor el proceso de desactivación. Para lograr este objetivo se realizaron las siguientes actividades:

- 1.- Con el propósito de observar variaciones en las propiedades texturales se realizaron pruebas de fisisorción de N_2 a 77 °K.
- 2.- Se llevaron a cabo pruebas de quimisorción de NH_3 con la intención de obtener los valores de acidez de cada una de las muestras.
- 3.- Titulaciones H_2 / O_2 a temperatura ambiente para determinar la dispersión del elemento metálico.

Para cada tema se hizo un esfuerzo por entender y describir técnicamente las causas y posibles consecuencias del fenómeno de desactivación de estos catalizadores de interés industrial.

BIBLIOGRAFÍA.

1. John R. Anderson and Michel Boudart. "catálisis science and technology" vol. 1, p. 257 – 259, Springer – Verlag, Berlin Heidelberg, New York, 1981.
2. Ponce, V. And Bond G. C., " Catalysis by metals and alloys", stud. Surf. Sci. Catal., vol. 95. Elsevier, Amsterdam, 1995.
3. Buyanov, R. A., Kinet. Katal., 1987, vol 28, no.1, p. 157.

CAPITULO 1. ASPECTOS GENERALES

1.1 ANTECEDENTES

El proceso de reformación catalítica de naftas surge para reemplazar el proceso de reformación térmica, como una respuesta a la necesidad de mejorar la calidad de las gasolinas, incorporando olefinas con alto número de octano a la composición de los combustibles. Existen diferentes tipos de unidades utilizadas en el proceso de reformación catalítica, en ésta y la siguiente sección se describirá el proceso platforming desarrollado por la compañía Universal Oil Products (UOP) así como los catalizadores empleados a lo largo del desarrollo de este proceso, sencillamente porque los catalizadores utilizados para el desarrollo de este trabajo provienen de dicho proceso.

Estas unidades procesan hidrocarburos de cinco a trece átomos de carbono (naftas) procedentes de una unidad hidrosulfuradora, dentro de este corte de hidrocarburos vienen mezclados compuestos aromáticos, naftenos y parafinas. La composición de ésta varía dependiendo del tipo de petróleo crudo del cual procedan, los compuestos aromáticos que entran a este proceso prácticamente no sufren cambio alguno en su estructura, los naftenos reaccionan preferentemente para formar compuestos aromáticos, mientras que las parafinas son las más difíciles de convertir y principalmente su grado de conversión depende de las condiciones de operación de las plantas de reformación [1]. Las primeras unidades de reformación fueron diseñadas como unidades regenerativas de lecho fijo, estas empleaban catalizadores monometálicos platino - alúmina que en el transcurso de la operación presentaban una muy rápida desactivación por depósitos de carbón y muy bajos rendimientos hacia la conversión de hidrocarburos aromáticos, ante la necesidad de cubrir las desventajas que se tenían por un lado en la desactivación y selectividad del catalizador y por otro los problemas de operación que implicaba que el proceso de regeneración fuera

semi – continuo (paros programados periódicamente para la regeneración *in situ* del catalizador, altas presiones de operación para disminuir la formación de coque en la superficie del catalizador maximizando el periodo de operación). El proceso de reformación tuvo que ser mejorado, al mismo tiempo que avanzaba el desarrollo de catalizadores bimetálicos [2].

Como una respuesta para eliminar la regeneración semi- continua, se propusieron unidades comerciales con regeneración continua, en este proceso el catalizador es removido continuamente del último reactor, regenerado en un ambiente controlado y después transferido de regreso al primer reactor. Con la regeneración continua el coque depositado en el catalizador es mucho menor, en comparación con el primer proceso, esto porque el catalizador es calcinado y reacondicionado en periodos de tiempo más cortos que en las unidades con regeneración semi – continua [3].

Las unidades con regeneración continua incorporan muchas innovaciones ingenieriles, por ejemplo, en una unidad convencional con regeneración semi- continua los reactores están colocados lado a lado, mientras en una unidad con regeneración continua los reactores están uno sobre otro (ver figura 2) y con esto se minimiza el área que se necesita para instalar la planta, además en estas unidades el catalizador fluye por gravedad del reactor superior al reactor inferior, después de que el catalizador ha pasado por todos los reactores, es removido de los fondos del último reactor por medio de un flujo de nitrógeno o hidrógeno, el cual arrastra el catalizador hasta el domo del regenerador, donde el catalizador es reacondicionado, el catalizador es regresado al domo del primer reactor con el mismo sistema de transferencia que fue acarreado al domo del regenerador, entonces los reactores son continuamente suministrados con catalizador regenerado fresco y los rendimientos de los productos no se ven muy afectados [4].

Como una respuesta a las demandas de mayor actividad y estabilidad por parte del catalizador, se introducen catalizadores bimetálicos (PtRe, PtSn) en los cuales los elementos metálicos se encuentran en un porcentaje menor al 1 % en peso, esto con el propósito de garantizar una alta dispersión del metal sobre la superficie del catalizador, para asegurar la bifuncionalidad de estos, algunos halógenos como flúor o cloro son añadidos con la intención de promover o mejorar las propiedades ácidas de las alúminas [5]. Esta bifuncionalidad se refiere al hecho de que algunas de las reacciones son catalizadas por metales y otras son catalizadas por ácidos, como se describe en la sección de reacciones del capítulo 2.

Las primeras unidades de regeneración continua utilizaron catalizadores convencionales PtRe, aunque estos superaban y cubrían algunas de las necesidades de los catalizadores anteriores, seguía presente la necesidad de hacer más eficiente la conversión de parafinas y naftas a aromáticos, así como disminuir la producción de hidrocarburos ligeros.

Diferentes catalizadores han sido desarrollados para tratar de cubrir las necesidades que presentan los procesos de reformación.

El desarrollo de catalizadores para los procesos de reformación con regeneración continua ha estado enfocado en las siguientes áreas:

- Disminuir depósitos de carbón en el catalizador para disminuir costos de regeneración.
- Alta tolerancia de los ciclos de regeneración múltiple para maximizar la vida del catalizador y minimizar costos. Esta área incluye la reducción de la rapidez de disminución del área, la cual es importante porque si se reduce el área superficial se incrementa la dificultad para dispersar el metal en la superficie del catalizador.

- **Mejorar las propiedades mecánicas del catalizador, para reducir la atrición como un resultado de la transferencia en el proceso.**
- **Reducir el contenido de metal en el catalizador y con esto reducir el capital de trabajo requerido.**

Las ventajas que hacen superiores a las unidades con regeneración continua de las unidades semi- continuas se pueden resumir en los siguientes puntos:

1. **Las unidades con regeneración continua permiten presiones de operación mas bajas y los rendimientos mas altos posibles. En estas condiciones los catalizadores empleados en las unidades con regeneración semi- continua son desactivados completamente después de pocos días de operación. Los rendimientos del hidrógeno y de moléculas de más de cinco átomos de carbono son maximizados.**
2. **Con las unidades de regeneración continua, el reformado, los aromáticos y el rendimiento de hidrógeno se mantienen consistentes y constantes por un periodo de tiempo mas largo en comparación con las unidades semi - continuas.**
3. **El catalizador no es regenerado in situ. La sección del reactor cumple solamente con su función primaria de proveer el ambiente catalítico para las reacciones de reformación, este no es expuesto a condiciones de regeneración severas.**

En 1992 UOP comercializa la serie R- 130 de catalizadores para los procesos de regeneración continua, estos son caracterizados por tener un alta área superficial, estabilidad, actividad y mayor resistencia mecánica, con el uso de catalizadores R- 130 se obtiene una mayor selectividad hacia la conversión de hidrocarburos aromáticos [6].

El catalizador que se analiza en este trabajo pertenece a la serie R - 130, como elementos metálicos posee platino y estaño, soportados en alúmina.

1.2 DESCRIPCION DEL PROCESO

En el esquema general del proceso, la carga se mezcla con hidrógeno el cual se genera en el sistema de reacciones, esta se precalienta contra la salida del último reactor y se vaporiza en el calentador a fuego directo para entrar a la sección de reacción: En este punto puede inyectarse a la carga pequeñas cantidades de agua y compuestos químicos clorados, para controlar una relación agua/ cloro, cuya función en el proceso catalítico se detalla más adelante.

Una vez que la carga ha sido precalentada se introduce a una serie de reactores con recalentamiento intermedio según se muestra en la figura 1, para el caso del proceso con regeneración semi- continua estos reactores contienen fijas las camas de catalizador.

Para el caso del proceso general, las plantas cuentan con cierto número de reactores (normalmente tres o cuatro) de los cuales dos o tres se encuentran en operación y normalmente cuentan con un último reactor en el que se encuentra en regeneración el catalizador y una vez que el proceso se cumple, sustituye a uno de los reactores en operación el cual pasa a ser regenerado: Este tipo de operación recibe el nombre de semi – continua [7].

En el caso de las unidades con regeneración continua (figura 2), el catalizador y la carga fluyen por gravedad del reactor superior al reactor inferior. Después de que el catalizador ha pasado por todos los reactores, es removido de los fondos del último reactor por medio de un flujo de nitrógeno o hidrógeno, el cual arrastra el catalizador hasta el domo del regenerador donde el catalizador es reacondicionado, para posteriormente regresar al domo del primer reactor.

La mezcla reaccionante que sale del último reactor se usa para precalentar la carga a la planta y es enfriada hasta que prácticamente todos los hidrocarburos mayores a cinco

átomos de carbono condensan; la mezcla líquido - vapor obtenida se separa y la corriente gaseosa, rica en hidrógeno pasa por una sección de compresión y una parte se recircula parcialmente hacia la carga, y el resto del hidrógeno se envía al cabezal general para la distribución en la refinería.

La corriente líquida del separador rica en aromáticos se envía a una torre estabilizadora en donde se eliminan los pentanos y compuestos ligeros, obteniendo así el reformado.

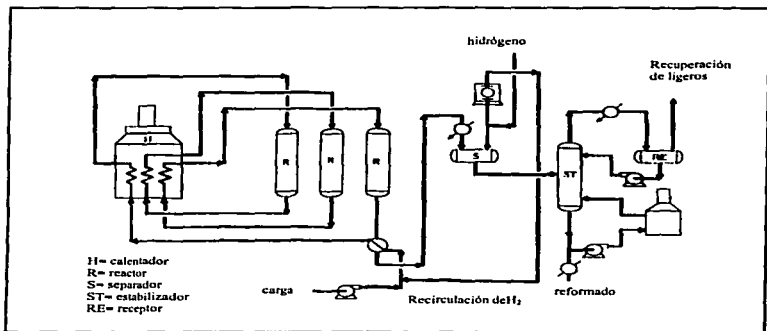


Figura 1. Proceso de reformación con regeneración semi - continua de catalizador

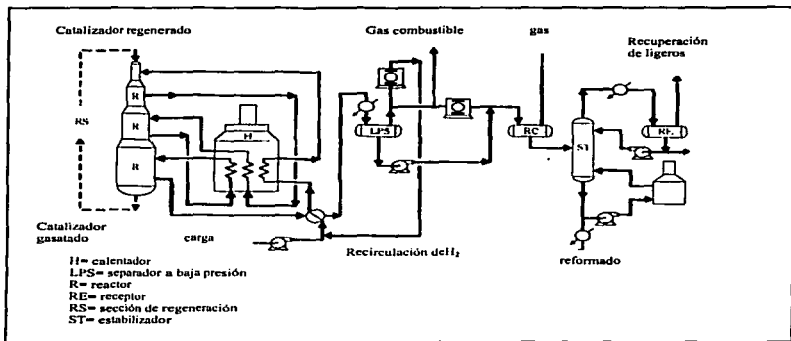


Figura 2. Proceso con regeneración continua CCR.

BIBLIOGRAFÍA


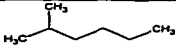
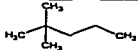
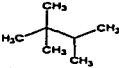


1. Baxin Pelayo María Guadalupe, " reformación de naftas", tesis de licenciatura (ingeniero químico) UNAM, facultad de química, México 1979.
2. Melvin J. Sterba, Dr. Vladimir Haensel " catalytic reforming" Ind. Eng. Chem., Prod. Res. Dev., Vol. 15, No 1, 1976.
3. Tesis de licenciatura, Ingeniero químico, "estudio del proceso de reformación de naftas en los sistemas semi- continuo, continuo" Universidad la salle, escuela de química, México 1991.
4. Catálisis Science and technology, John R. Anderson and Michael Boudart, Springler – Verlag, Berlín Heidelberg, New York 1981.
5. " The effects of CL- induced alloying in Pt – Sn / alúmina catalysts on butane / H₂ reactions", Phillip J.C. Anstice Sussane M. Becker and Colin H. Rochester., Catalyst letters vol.74, No. 1 –2, 2001
6. "Handbook of petroleum refining processes", Robert A. Meyers, 4.20 – 4.22, segunda edición, Mc Graw – Hill, 1997.
7. "Handbook of petroleum refining processes", Robert A. Meyers, 4.18 – 4.19, segunda edición, Mc Graw – Hill, 1997.

CAPITULO 2. CATÁLISIS DE LA REFORMACIÓN

El objetivo principal del proceso de reformación catalítica de naftas es proporcionar compuestos que posean un alto número de octano, para que puedan ser utilizados como componentes en la formulación de gasolinas. Principalmente este objetivo se logra cambiando la forma de los hidrocarburos lineales a hidrocarburos ramificados, cíclicos y aromáticos. Lo deseable en el proceso de reformación es que estos cambios se logren sin alterar el número de átomos de las moléculas, con la intención de evitar la producción de hidrocarburos ligeros ($C_1 - C_5$).

En la tabla 1 se hace una comparación del número de octano de moléculas de siete átomos de carbono que dan una idea de lo que se pretende con el proceso de reformación: [1]

Tabla 1. Número de octano de moléculas de siete átomos de carbono.

Nombre	Número de octano	Fórmula estructural
n- heptano	0	
2 - metilhexano	41	
2,2 - dimetil pentano	89	
2,2,3 - trimetil butano	113	
Metil ciclohexano	104	
Tolueno	124	

Evidentemente en el proceso de reformación se distinguen reacciones que son catalizadas por ácidos y por metales, lo cual ha llevado al desarrollo de catalizadores que posean ambas funciones: una función ácida para catalizar cambios estructurales de

isomerización y una función de deshidrogenación – hidrogenación que requiere un sitio metálico.[2a]

Dada la importancia de la bifuncionalidad de la superficie de reacción en el proceso de reformación catalítica de naftas, en este capítulo se detalla el papel que juega cada uno de los componentes del catalizador (Pt-Sn/ alúmina) con el propósito de entender mejor el funcionamiento de estos sistemas. Comienza con una breve descripción de las propiedades ácidas del soporte y de la importancia de esta característica para catalizar reacciones de isomerización estructural. Posteriormente se analizan las propiedades de los metales de transición, que hacen de estos elementos ingredientes esenciales en la preparación de una variedad de catalizadores, centrando nuestra atención en el comportamiento del Platino y en mecanismos de hidrogenación- deshidrogenación catalizados por superficies metálicas. Por la característica bimetalica de la superficie del catalizador, se describen diferentes puntos de vista de varios autores que han tratado de explicar el efecto del segundo metal (Sn) en la estabilidad y selectividad del catalizador.

Finalmente teniendo en cuenta que el sistema de reacción es muy complejo por la gran cantidad de compuestos que se involucran en el proceso, se mencionan algunas de las reacciones que se pueden llevar a cabo durante la etapa de reacción.

2.1 ACIDEZ EN ALUMINAS.

Los conceptos ácido – base mas aceptados por su simplicidad y significado son los desarrollados por Brønsted y Lowry en 1923 y G.N. Lewis en el mismo año. Brønsted considera el equilibrio ácido - base como un intercambio de protones (H^+); siendo un ácido el elemento donador de protones, y una base el receptor. Lewis propone que un ácido es un receptor de un par electrónico y la base el donador de ese par [3].

Los conceptos ácido – base en la superficie de un sólido son los mismos, que para soluciones de electrolitos, es decir, donador y receptor de pares electrónicos y donador y receptor de protones según Lewis y Brønsted respectivamente. El origen de los centros ácidos es diferente, ya que los sólidos no se comportan como electrolitos comunes.

Dentro del proceso de reformación de naftas algunas reacciones son catalizadas por centros ácidos los cuales son proporcionados por sólidos con centros lo suficientemente fuertes. Por la naturaleza ácida de la alúmina, esta se ha utilizado como soporte en la preparación de una variedad de catalizadores contribuyendo a la actividad catalítica del sistema, dependiendo de la reacción a catalizar y de las condiciones de reacción. Un indicador de estas propiedades ácidas es su capacidad para catalizar reacciones relacionadas con catálisis ácida, en las cuales se nota la generación del ion carbonio cuya formación se justifica de la siguiente manera: el átomo de aluminio es electrófilo y puede reaccionar con hidrocarburos para formar un ion carbonio adsorbido como se muestra en la figura 3.

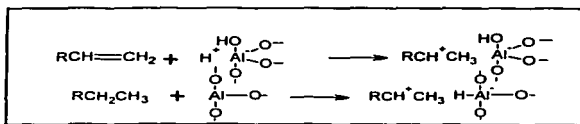


Figura 3. Mecanismo de formación del ion carbonio

Un buen ejemplo de estas reacciones son la isomerización de ciclohexano y n-heptano, aunque también se ha utilizado en reacciones de alquilación o polimerización de algunos otros hidrocarburos [4]. Además de las propiedades ácidas, la alúmina posee otras características que la vuelven un buen candidato para funcionar como soporte para muchos catalizadores, estas características se resumen en los siguientes puntos:

1. Resistencia que le permite soportar mayores esfuerzos mecánicos y resistencia a la atrición.
2. Estabilidad bajo condiciones de reacción y regeneración extremas.
3. Superficie con una gran área superficial, porosidad y distribución de tamaño de poro (200 m²/g para γ -alúmina).
4. Bajo costo.

La naturaleza de los sitios ácidos presentes en la alúmina han sido objeto de mucha discusión, de acuerdo con el trabajo de Shao E. Tung y Edward Mcininch [5] la alúmina presenta ambos tipos de acidez dependiendo de que tan hidratada se encuentren sus moléculas, ya que en estos casos la adsorción de agua transforma la visión de Lewis en el modelo de Brønsted, el centro básico de Lewis recibe el protón mientras que el centro ácido acepta el resto de la molécula de agua (grupo oxidrilo OH) de este modo los protones sobre los oxígenos de la red serán los sitios ácidos de Brønsted, como se muestra en la figura 4.

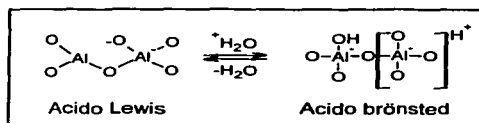


Figura 4. Tipos de acidez de la alúmina

Lo anterior concuerda con los trabajos reportados por Holm et, al.[6] y Hansford [7] Holm et, al. Trabajando con sílica – alúmina demostró que una pequeña cantidad de agua en la superficie del catalizador favorece drásticamente la polimerización de propileno, una dependencia similar del agua en el catalizador fue reportada por Hansford para el craking de butano sobre sílica – alúmina, estos autores han discutido la importancia de los sitios ácidos tipo Brønsted en la superficie del catalizador para llevar a cabo ciertas reacciones, en las que se necesitan sitios ácidos fuertes.

Dunken y Deming [8,9] con técnicas de espectroscopia de infrarrojo (IR) han demostrado la existencia de los sitios ácidos tipo Lewis adsorbiendo piridina en la superficie de la alúmina, en sus resultados no se detecta la presencia de piridina protonada, solamente se detecta la presencia de piridinas coordinadas con los sitios ácidos de Lewis. Sin embargo la adsorción de bases más fuertes ha hecho posible detectar sitios ácidos Brønsted de acidez débil en la superficie de la γ - alúmina.

La presencia de los sitios ácidos tipo Lewis presentes en la superficie de la alúmina está relacionada con la conversión de los grupos OH^- a agua, con lo cual los sitios Brønsted son convertidos a sitios Lewis como se muestra en la figura 4.

Distintos autores [10,11] han reportado que observan un aumento en la acidez de la alúmina cuando iones de halógenos tales como el cloruro o fluoruro son incorporados a la estructura del soporte, esto no quiere decir que se aumente el número total de sitios ácidos, estos iones pueden provenir de haluros de hidrógeno o de algún compuesto organohalogenado. El halógeno reemplaza un grupo hidroxilo y teniendo una afinidad electrónica más alta que un grupo hidroxilo, fija al hidrógeno en la superficie aumentando así la fuerza ácida, como se muestra en la figura 5.

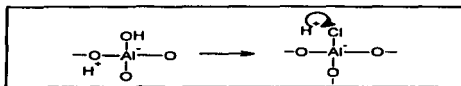


figura 5. Mecanismo de incorporación del halógeno

También es generalmente aceptado que los grupos hidroxilo menos ácidos son removidos durante la incorporación del halógeno en la red, mientras se crean grupos hidroxilo de mayor acidez, para estos casos se propone el siguiente mecanismo.

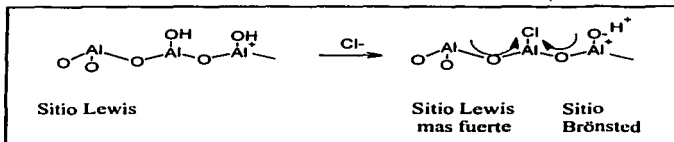


Figura 6. Mecanismo de variación de fuerza ácida en la superficie de la alúmina

A partir de todos los estudios anteriores sobre la naturaleza de los sitios ácidos, estos nos dan una idea y justifican la acidez en la superficie de la alúmina.

La alúmina por si misma cataliza reacciones de isomerización sencillas como cambiar el doble enlace en los butenos; pero no le es tan fácil catalizar reacciones de isomerización en donde se tenga que cambiar la estructura de las moléculas, esto porque sus sitios ácidos son demasiado débiles. El incremento de la fuerza ácida inducida por la presencia de haluros en su estructura es suficiente para hacer de la alúmina un catalizador altamente activo para las reacciones de isomerización estructural, hidrocracking y otras reacciones catalizadas por sitios ácidos fuertes, lo cual es deseable en los procesos de reformación[2b].

2.2 ¿ PORQUE UN METAL DE TRANSICIÓN?

Es determinante el papel desempeñado por un catalizador (generalmente sólido) al hacer posible una reacción entre especies que están en una fase distinta de la suya, ya sea gaseosa o en disolución. Para que esto ocurra al menos uno de los reactivos debe estar quimisorbido sobre la superficie del catalizador, pero para facilitar la reacción la quimisorción no debe ser muy fuerte. La rapidez de la reacción catalizada depende de la concentración de los reactivos (además de la concentración de los productos, temperatura y otros factores); esta dependencia es una consecuencia de cómo influyen las concentraciones de las especies adsorbidas que intervienen en la reacción.[12]

Los metales de transición catalizan una gran cantidad de reacciones, de las cuales las reacciones de deshidrogenación e hidrogenación son los ejemplos mas importantes, un entendimiento de las propiedades catalíticas de las superficies metálicas requiere un conocimiento mas detallado de las características que hacen de estos metales ingredientes esenciales de una gran variedad de catalizadores.

Las principales razones por las cuales los elementos de transición pueden ser utilizados como componentes de catalizadores, pueden ser resumidos en los siguientes puntos [13]

- a) Capacidad de enlace
- b) Efectos del ligando
- c) Variabilidad de estados de oxidación
- d) Variabilidad de número de coordinación

a) Capacidad de enlace.

Un metal del bloque *d* posee nueve orbitales o capas de valencia – s , p_x , p_y , p_z , d_x^2 , $d_x^2 - y^2$, d_{xz} , d_{yz} , d_{xy} – en los cuales puede acomodar sus electrones de valencia mismos que tienen la capacidad de formar orbitales híbridos moleculares de enlace con otros grupos. La disponibilidad de estos orbitales de valencia de los metales de transición les da la capacidad de formar enlaces sigma (σ) y pi (π) con otros compuestos, siendo esta característica uno de los factores determinantes de las propiedades catalíticas de los metales de transición y sus complejos.

b) Efectos del ligando

En el contexto de la química de los metales de transición un ligando puede ser definido como cualquier elemento o combinación de elementos, los cuales forman enlaces químicos con un elemento de transición.

Los elementos de transición tienen la capacidad de formar enlaces con cualquier otro elemento de la tabla periódica y con casi todas las moléculas orgánicas, es esta propiedad la causante de que estos elementos posean una buena química de coordinación la cual es especialmente relevante para su papel como catalizador.

Formalmente un ligando puede influir el comportamiento de un metal de transición en un catalizador, por modificación del ambiente estérico o electrónico en el sitio activo, es decir, los sitios en los cuales combinan los ligandos.

c) Variabilidad de estados de oxidación

En teoría un metal de transición puede tener acceso a tantos estados de oxidación positivos como electrones de valencia *d* o *s* posea.

La capacidad para formar complejos estables con el metal en una variedad de estados de oxidación es común entre los elementos de transición aunque no todos los elementos forman complejos estables con todos sus estados de oxidación disponibles. El tener acceso a un amplio rango de estados de oxidación ayuda a los metales de transición a formar complejos con un amplio rango de otros elementos y compuestos. Sin embargo, quizá más importante que este acceso a esos estados de oxidación es la capacidad de intercambiar rápidamente estos estados de oxidación durante el curso de la reacción catalítica.

d) Variabilidad de número de coordinación

La capacidad de un metal de transición para acomodar diferentes ligandos en su esfera de coordinación es claramente importante si esta reacción es catalizada entre uno o mas sustratos. Sin embargo, como en el caso de los estados de oxidación igual de importante es la capacidad de adoptar diferentes números de coordinación y consecuentemente diferente estequiometría, como la capacidad de cambiar rápidamente entre estos números de coordinación.

Diferentes autores [14,15] sostienen que la adsorción de los reactivos en la superficie del catalizador es una característica necesaria en el proceso catalítico, aunque también reconocen que la adsorción por sí misma no necesariamente conduce a que la reacción sea catalizada. Para que una reacción entre especies adsorbidas se lleve a cabo, la adsorción de los reactivos no debe ser excesivamente fuerte o demasiado débil, cuándo la

adsorción es muy débil la cantidad de especies adsorbidas es baja como para que se lleve a cabo la reacción, por el otro lado cuando la adsorción es demasiado fuerte el sustrato no puede dejar la superficie y el catalizador comienza a ser envenenado. En las reacciones de adsorción química es conveniente que este proceso sea rápido pero con fuerza de adsorción moderada, se ha observado que para las reacciones de hidrogenación los catalizadores metálicos más activos son los del grupo VIII B; ya que de los metales de transición los de las familias V y VI B presentan adsorción demasiado fuerte, mientras que con los metales del grupo IB esta fuerza es demasiado débil o inexistente, esto por que los átomos de hidrógeno pueden ser quimisorbidos bajo condiciones en las que el hidrógeno molecular no está adsorbido químicamente en el catalizador.[16]

En la figura 7 se muestra una de las correlaciones más interesantes de la actividad catalítica de estos metales. En abcisas se representa la fuerza de adsorción, mientras que en el eje de las ordenadas se puede representar cualquier propiedad de reacción de distintos catalizadores, el gráfico tiene forma de cono volcánico indicando que el catalizador óptimo se encuentra entre el Oro y Plata por un lado y Cromo por el otro. Los metales del extremo derecho tienen una fuerza de adsorción tan grande que debe esperarse una adsorción sobre el metal más fuerte de lo deseado. Las condiciones óptimas son, evidentemente, próximas a las del Platino y el Iridio, para los que la adsorción no es tan fuerte como sobre el Cromo, pero más fuerte que sobre el oro, por esta razón hay un mayor aprovechamiento de los centros superficiales disponibles

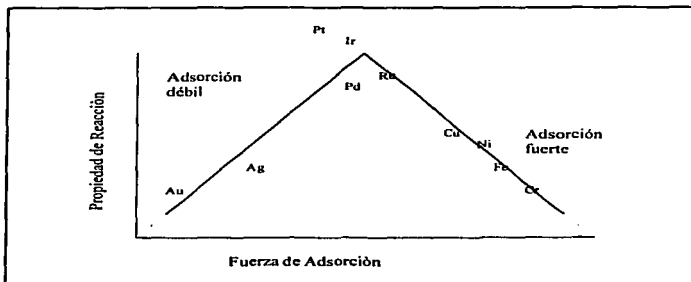


Figura 7. Curva de volcán relacionando fuerzas de adsorción con propiedades de reacción tales como rapidez de reacción.

De lo anterior podemos decir, que uno de los propósitos de un catalizador es proveer el medio de reacción por medio del cual los enlaces de los reactivos puedan ser debilitados o rotos, seguidos por la formación de intermediarios de reacción en la superficie del catalizador. Para ilustrar este punto considerar la adición de hidrógeno a un alqueno para formar un alcano (figura 8). Esta reacción incluye el rompimiento de un enlace sigma (σ)H-H y un enlace pi (π) C=C, seguido por la formación de dos enlaces (σ) sigma C-H, mientras la totalidad de este proceso es exotérmico no hay una manera viable por la cual se pueda llevar a cabo la reacción de hidrogenación, así que la energía necesaria para promover el rompimiento de los enlaces H-H y C=C antes de la formación de los enlaces C-H tiene que ser suministrada por el catalizador.

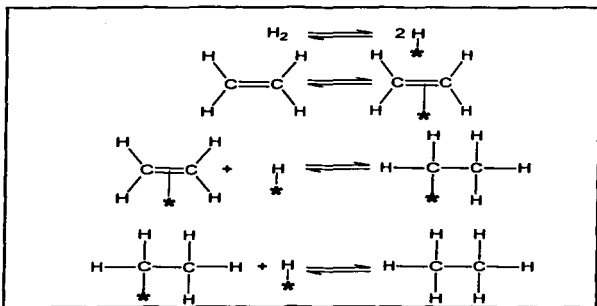


Figura 8. Hidrogenación del doble enlace

El debilitamiento o rompimiento del enlace π del alqueno puede ser entendido utilizando el modelo clásico de Chatt - Dewar - Duncanson en el que se explica la formación del complejo, entre un metal de transición y un alqueno (figura 9a). En este modelo los electrones π del doble enlace son donados a un orbital vacío de un átomo metálico en la superficie del catalizador. Este es acompañado por interacciones entre los orbitales d de la superficie metálica con orbitales π^* (antienlace) del alqueno. Ambos, la donación de los electrones de enlace "enlazantes" y el aumento de los orbitales de antienlace (π^*) sirven para debilitar el enlace π del alqueno.

La coordinación de un alqueno a un centro metálico altera la densidad electrónica en el doble enlace, volviéndolo susceptible a un ataque nucleofílico por especies tales como OH^- y H^- . [17]

Un procedimiento análogo ocurre con orbitales de enlace σ para que se pueda llevar a cabo la adsorción de hidrógeno, como se muestra en la figura 9b. En este caso la donación de los electrones del enlace σ a los orbitales vacíos de los átomos metálicos y la interacción de los orbitales completamente ocupados (d) con los orbitales de antienlace (π^*) son los responsables del rompimiento del enlace H – H y la formación de enlaces M-H que son enlaces más reactivos.

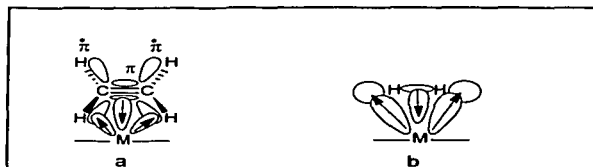


Figura 9. a) Modelo clásico Chatt – Dewar – Duncanson para la adsorción de un alqueno en un sitio metálico activo; b) Representación análoga para la adsorción de Hidrógeno.

2.3 PAPEL DEL ESTAÑO EN EL CATALIZADOR

Los catalizadores bimetalicos son ampliamente utilizados en la industria del petr6leo en reformaci6n catalitica de naftas, en los a6os 60 el primer catalizador bimetalico utilizado fue el sistema Platino – Renio soportado en al6mina, a partir de entonces, se han desarrollado numerosos catalizadores bimetalicos o polimetalicos [18]. Diferentes metales han sido utilizados como aditivos en los catalizadores de reformaci6n de naftas con la intenci6n de incrementar el tiempo de vida impidiendo la carbonizaci6n en la superficie del catalizador o con la intenci6n de mejorar la selectividad de los productos deseados. Algunos de estos aditivos tienen propiedades cataliticas propias (Re, Ir) mientras otros son cataliticamente inactivos (Sn) [19].

Se puede hacer una distinci6n entre dos grupos de catalizadores bimetalicos utilizados en el proceso de reformaci6n. Sistemas como el Pt – Re y el Pt – Ir son colocados en el primer grupo ya que su actividad es comparable con los catalizadores monometalicos de Platino. Los catalizadores bimetalicos son m1s estables y pueden as1 ser utilizados a m1s bajas presiones que el catalizador monometalico convencional. Del segundo grupo (Sn, Ge, Pb) el esta6o es el m1s utilizado y este es menos activo que los catalizadores que contienen Pt-Re o Pt- Ir.

De acuerdo con algunos autores el esta6o puede modificar la estabilidad y selectividad del platino en dos formas.

1. El esta6o divide la superficie del platino en conjuntos m1s peque6os, haciendo que se estorbe la adsorci6n de las mol6culas de hidrocarburos en m1ltiples puntos, as1 la hidrogenolisis y la desactivaci6n por dep6sitos de carb6n puede ser reducida[20, 21]
2. El esta6o modifica el ambiente electr6nico de los 1tomos de platino. Parera et al. [22] propone que el tipo de interacci6n entre el Pt y el aditivo

resulta en átomos mas deficientes de platino, los cuales influyen marcadamente en las etapas de adsorción – desorción de la reacción catalítica.

La adición del estaño incrementa la selectividad hacia aromáticos en reformación de naftas, propiedad que se relaciona con una mayor dispersión del elemento activo, sin embargo el efecto del estaño no está totalmente entendido hasta ahora. La estructura del catalizador de reformación Pt – Sn está todavía bajo debate por lo que concierne al estado de valencia y naturaleza del estaño. Burch [23] afirma que no se forma una aleación entre el Estaño y el Platino y que pequeñas cantidades de Estaño metálico están presentes como una solución sólida en el Platino. Lieske y Völter [24] argumentan la presencia de una menor parte de Estaño como una aleación entre el Estaño y el Platino. Ambos autores señalan la presencia de especies Sn(II) estabilizado por la alumina y por su interacción con las partículas reducidas Pt- Sn(0). Las propiedades catalíticas de estos catalizadores han sido atribuidas a la modificación electrónica del Platino para dar especies de Platino ricas en electrones[25].

2.4 QUIMICA DEL PROCESO

REACCIONES QUIMICAS DE LA REFORMACIÓN.

Como se mencionó en la introducción el propósito fundamental del proceso de reformación catalítica de naftas consiste en producir hidrocarburos aromáticos a partir de hidrocarburos saturados por medio de una serie de reacciones que se describen a continuación:

1. Deshidrogenación de naftenos (ciclohexano y alquilociclohexano a aromáticos).
2. Isomerización de parafinas y naftenos.
3. Deshidrociclización de parafinas.
4. Hidrodesintegración de parafinas.
5. Hidrodealquilación de aromáticos.
6. Hidroisomerización de olefinas.
7. Otras reacciones.

Para que algunas de estas reacciones se lleven acabo se requiere de un medio ácido que favorezca la formación de iones carbonio, mientras que otras requieren de un metal que favorezca la deshidrogenación, es decir, se requiere que los catalizadores de reformación tengan centros ácidos y centros metálicos.[26,2c]

1. Deshidrogenación de naftenos a aromáticos.

La deshidrogenación de naftenos a aromáticos es la reacción mas importante en la reformación.

La conversión de un ciclohexano al aromático correspondiente es sumamente rápida y esencialmente cuantitativa. Los naftenos, son los componentes descables de la carga, por que es fácil de promover su reacción de deshidrogenación y producir hidrógeno, así como hidrocarburos aromáticos. Esta reacción es muy endotérmica y la promueve una función metálica del catalizador y se ve favorecida por una temperatura de reacción alta y presión baja. La conversión está limitada normalmente por el equilibrio termodinámico.

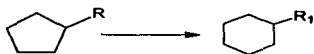


R= radical o cadena lateral unida al anillo, por ejemplo: - CH₃, - CH₂-CH₃, etc.

2. Isomerización de naftenos y parafinas.

- Isomerización de naftenos.

La isomerización de un ciclopentano a un ciclohexano, debe ser el primer paso de la conversión de ciclopentano a un aromático. Dicha isomerización incluye un reordenamiento del anillo y la probabilidad de que el anillo se abra para formar una parafina, es muy alta. Por lo tanto, esta reacción de los alquilciclopentanos a ciclohexanos no es cuantitativa. La reacción depende considerablemente de las condiciones del proceso.



R y R1 = radicales o cadenas laterales unidas al anillo.

En la transición de ciclopentanos a aromáticos, la etapa que controla la reacción es la isomerización, ya que es lento, debido a que a la temperatura a la cual se lleva a cabo el proceso de reformación el equilibrio entre ciclopentano y ciclohexano está a favor de los compuestos del ciclopentano.

- Isomerización de parafinas.

La isomerización de parafinas es de menor importancia, puesto que la mayor parte de los isómeros son relativamente de bajo octano, aunque este tipo de reacciones ocurren con facilidad.



Las reacciones de isomerización resultan de las reacciones intermedias de los iones carbonio; la función ácida del catalizador promueve estas reacciones y no dependen de la presión de operación.

Esta reacción de isomerización de parafinas, al igual que la isomerización de naftenos, es ligeramente exotérmica y seguirá el mismo comportamiento del equilibrio termodinámico con respecto a la temperatura de reacción y a las presiones total y parcial del hidrógeno.

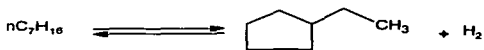
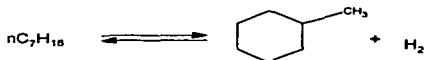
3. Deshidrociclización de parafinas.

La deshidrociclización de parafinas, es la reacción de reformatión más difícil de promover.

Consiste en un reordenamiento molecular sumamente difícil de una parafina a un nafteno.

En caso de parafinas ligeras, la reacción se ve limitada por las condiciones de balance.

Las reacciones de deshidrociclización de parafinas son endotérmicas, por lo que la conversión a naftenos se verá favorecida por incrementos en la temperatura.

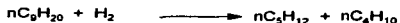


Desde el punto de vista de la relación rendimiento – número de octano, esta reacción es importante, particularmente porque representa un medio de convertir hidrocarburos parafínicos con bajo número de octano en hidrocarburos nafténicos y posteriormente a aromáticos. La ciclización de las parafinas se facilita más conforme aumenta el peso

molecular de estas, debido a que hay una mayor probabilidad de formación de nafteno, aunque existe también la posibilidad de que se lleven a cabo reacciones de hidrogenación. Las reacciones de deshidrociclización se ven favorecidas a bajas presiones y altas temperaturas, siendo necesario que el catalizador tenga funciones ácido – metálicas. Esta reacción es el paso limitante hacia la siguiente reacción de aromatización que se lleva a cabo muy rápidamente.

4. Hidrogenación de parafinas.

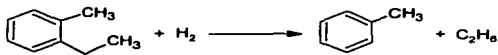
Esta reacción consiste en la fragmentación de una parafina de alto peso molecular para producir dos o más hidrocarburos parafínicos de bajo peso molecular.



La hidrogenación de las parafinas es relativamente rápida y esta fomentada por altas presiones y temperaturas. La transformación de las parafinas de alto peso molecular en hidrocarburos ligeros, con punto de ebullición menores a los de la gasolina por medio de la hidrogenación concentra a los aromáticos en el producto y por lo tanto, contribuye a una mejoría en el octanaje. La reacción sin embargo, consume hidrógeno, y como consecuencia resultará en rendimiento global reducido del reformado. Esta reacción es bastante exotérmica.

5. Hidrogenación de aromáticos.

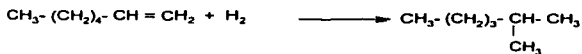
La reacción de hidrogenación es una reacción de hidrogenación que separa las cadenas laterales ligadas a los anillos aromáticos ya que el rompimiento del anillo a las condiciones a que se lleva el proceso de reformación no ocurre.



La hidrodealkilación es una reacción exotérmica y sucederá más fácilmente entre más grandes sean las cadenas laterales adheridas al anillo. La reacción puede visualizarse como una desintegración de los iones carbonio catalizados por el ácido y se ve favorecida también por alta temperatura y presión.

6. Hidroisomerización de olefinas.

Es una reacción que se lleva a cabo en el proceso de reformación como paso intermedio de reacciones que son activadas por una parte funcional del catalizador utilizado en este proceso.

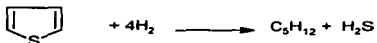


La reacción es exotérmica, se inhibe con la temperatura y se favorece con el incremento en la presión total y en la presión parcial del hidrógeno. Estas olefinas también pueden reaccionar hacia una ciclización con características parecidas a la ciclización de las parafinas.

7. Otras reacciones.

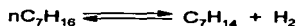
Además de las reacciones ya descritas, suceden otras reacciones de especies que contienen azufre, nitrógeno o cloro en su molécula, hidrodesulfurando o hidrodesnitrogenando la carga.

Los cloruros derivados de estas reacciones se depositan sobre el catalizador y aumentan la actividad ácida del mismo, mientras que el depósito de compuestos de azufre y nitrógeno disminuyen tal actividad.



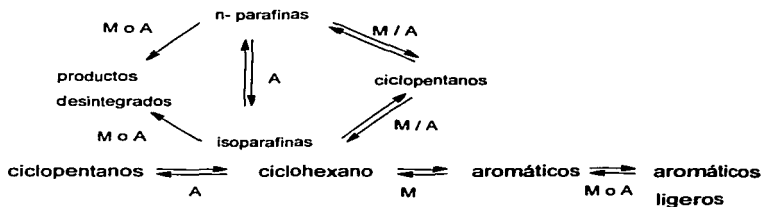
7.1 Deshidrogenación de parafinas a olefinas.

La conversión de parafinas a olefinas resulta en un aumento del número de octano, sin embargo, la formación estable de olefinas requiere de temperaturas mucho más altas a la temperatura de reformación, por lo cual en el producto final su concentración es despreciable.



Esta reacción es endotérmica y se ve favorecida por los aumentos en la temperatura e inhibida por los aumentos en las presiones total y parcial del hidrógeno.

Debido al rango tan amplio de parafinas y naftenos contenidos en la carga de las reformadoras y dado que los índices de las reacciones varían considerablemente dependiendo del número de carbonos del reactante, estas reacciones ocurren en serie y en paralelo, formando el siguiente esquema de reacciones:



BIBLIOGRAFÍA.

1. Catalytic chemistry, Bruce C. Gates, John Wiley & sons, inc. 1992 p. 396 – 397.
2. Chemistry of catalytic processes, Bruce C. Gates, James R. Katzer, G.C.A. Schuit, Mc Graw-Hill Book Company 1979. a)p. 189- 190, b)p.258-260, c)p. 260-280
3. Huheey J.E., Química inorgánica, 2da. Edición, editorial Harla. México 1981.
4. J.Volter, G.Lietz, M. Uhlemann, and M. Hermann. Conversion of ciclohexane and n- heptane on Pt. Journal of catalysis 68, 42-50 (1981)
5. Shao E. Tung y Edward Mcininch, journal of catalysis, 3, 229 – 238 (1964).
6. Holm, V.C.F., Bayley, G.C., y Clark A. J., Phys. Chem. 63, 129 (1959).
7. Hansford, R.C., Ind. Eng. Chem. 39, 849 (1947).
8. Dunken, H., Fink, P., y Pily, E., Chem. Tech. (Leipzig) 18, 490 (1996) .
9. Deming, J. Monks, G.T. y Youll, B., J. Catal. 44, 226 (1976).
10. A.N. Webb, IEC, 49, 261 (1965); V.C.F. Holm, A Clark, IEC, Tanabe New solid acids and bases *their catalytic properties*. Pag 91.
11. Scokart, P.B., Selim, S. H., Damon, J. P., y Rouxhet, P.G., J. colloid interface chem. 70, 209 (1979).
12. S.R. Logan. Fundamentos de cinética química. Addison Wesley Iberoamericana., Madrid, 2000. edición 1ª. p. 141 – 143.
13. Christopher Mauters. Homogeneous transition – metal catálisis. London New York. Chapman and hall 1981. p. 5 – 20.
14. Douglas M. Ruthuen. Principles of adsorption and adsorption proceses. John Wiley & sons 1984. p 29 – 43.
15. J.M. Thomas, W.J. Thomas., Principles and practice of heterogeneous catalysis.,Weinheim; New York; Baser; Cambridge; Tokyo: 1996. p. 65- 142

16. Charles N. Satterfield., *Heterogeneous catalysis in practice*. Mc Graw Hill book company 1980. p. 129 – 130.
17. Robert L. Augustine., *Heterogeneous catalysis for the synthetic chemist.*, Marcel Dekker, Inc, 1996. p. 9 – 12.
18. M. E. Kluksdahl, US Pat. 3 415 737 (1968); G. Martino, J. Miquel and P. Duhaut Fr. Pat. 2 234 924 (1975).
19. Z. Paal, A. Gyóry, I. Uszkurat, S. Olivier, M. Guérin, and C. Kappenstein. *Journal of catálisis* 168, 164 – 175 (1997).
20. Poncc, V. and Bond, G.C., *Catalysis by metals and alloys*, Stud. Surf. Sci. Catal., Vol. 95. Elsevier, Amsterdam, 1995.
21. Davis, b.H., Westfall, G.A., Watkins, J., and Pezzanite, J., *J. Catal.* 42, 247 (1976)
22. Parera, J. M. , Beltramini J. N. , Querini, C. A. , Martinelli, E. E. , Churin. E.J., Aloe. P.E.,and Figoli N.S., *J. Catal* 99, 39 (1986).
23. R. Burch, *J. Catal.* 71 (1981) 348.
24. H. Lieske and J. Völter, *J. Catal.* 90 (1984) 96.
25. L. Burch and L.C. Garla, *J. Catal.* 71 (1981) 360.
26. *Manual de operación de la unidad 500, reformadora de naftas No. 2, sector Hidros II. Instituto mexicano del petróleo. Subdirección de proyectos de plantas industriales*

CAPITULO 3. ADSORCIÓN, POROSIDAD, ÁREA SUPERFICIAL Y ACIDEZ

La catálisis heterogénea se basa principalmente en la transformación de moléculas en la interfase entre un sólido (el catalizador) y una fase líquida o gaseosa, esta transformación incluye interacciones entre las especies adsorbidas y la superficie del catalizador. Dependiendo del tipo de interacción se distinguen dos tipos de fenómenos de adsorción, uno de los cuales corresponde a una interacción de naturaleza puramente electrostática entre la partícula gaseosa y los átomos superficiales del sólido conocida como adsorción física y un segundo que corresponde a una interacción de tipo químico, en la que los electrones de enlace entre el gas y el sólido experimentan un reordenamiento. El entendimiento de cada uno de los procesos de adsorción es indispensable para comprender las técnicas de caracterización que nos servirán para determinar las propiedades físicas y químicas de superficie de nuestros catalizadores, ya que muchas de las propiedades de superficie son determinadas por su interacción física o química con moléculas seleccionadas.

Los estudios de fenómenos de superficie han conducido al desarrollo de numerosos métodos, técnicas y teorías de suma utilidad para el conocimiento de la catálisis heterogénea. Como es imposible referirnos a todos ellos se presentará en este capítulo algunos de los más representativos y de mayor aplicación.

Varias técnicas de uso corriente en química, como espectrofotometría visible, ultravioleta e infrarroja, resonancia magnética y otras, han sido utilizadas ampliamente en adsorción y catálisis, pero no las examinaremos aquí porque no se utilizaron para determinar las propiedades texturales y químicas de nuestras muestras.

3.1 PROCESOS DE ADSORCIÓN

La adsorción es un proceso donde las moléculas en fase gas o en solución se enlazan en una capa condensada sobre una superficie sólida o líquida. Las moléculas que se enlazan en la superficie son llamadas adsorbato, mientras la sustancia que sostiene el adsorbato es llamada adsorbente [1].

Cuando se discute la adsorción de un gas por un sólido, uno debe distinguir cuando un gas se une discretamente a la superficie de un sólido, (adsorción) y cuando el gas penetra en la masa de un sólido o un líquido absorbente (absorción). Kaysser resume la diferencia entre adsorción y absorción en las siguientes palabras:

“... En absorción cuando la masa del adsorbente es duplicada, la cantidad de gas absorbido puede ser dos veces mayor. En contraste, la cantidad de gas que se adsorbe en la superficie de un sólido es proporcional al área superficial y no al volumen o masa del sólido, es decir, el rompimiento y dispersión de un sólido en pequeñas piezas no tiene efecto en la cantidad de gas que puede absorber, pero esto afecta fuertemente la cantidad de gas adsorbido...”[2]

En la definición de Kaysser encontramos una dependencia entre cantidad de gas absorbido y masa o volumen de adsorbente, mientras que la adsorción muestra una dependencia proporcional al área superficial expuesta, lo cual ofrece un criterio que diferencia entre estos dos procesos.

La absorción se caracteriza por la penetración de una fase (usualmente gas) en el interior de otra fase homogénea; en otras palabras, la extensión de la interfase no está limitada exclusivamente a la superficie de la segunda fase. Si el adsorbente es un líquido, el proceso es una simple disolución, pero con sólidos la situación es un poco más complicada por que muchas de las veces ambos fenómenos se encuentran relacionados, por ejemplo, cuando se lleva a cabo el proceso de difusión en adsorbentes porosos que presentan una extensa

superficie interna, la absorción es seguida de un mecanismo de adsorción física o química de la fase gas sobre las paredes de los poros.

En este capítulo nos referiremos solo al término adsorción, por ser el proceso por medio del cual se lleva a cabo la determinación de las propiedades físicas y químicas de nuestros catalizadores.

Generalmente el proceso de adsorción se entiende como una mezcla de dos mecanismos: un mecanismo identificado como enlazamiento directo superficie/adsorbato, y un segundo conocido como condensación de poro. El mecanismo de condensación de poro es más común para líquidos cerca o por debajo de su punto de ebullición, mientras el enlazamiento directo adsorbato/ superficie predomina a altas temperaturas.

Usualmente los gases se adsorben a superficies como se muestra en la figura 10, en la cual hay una capa de gas en contacto directo con el sólido y posiblemente un número de capas de gas condensado sobre la primera. Normalmente se refiere a cada capa de adsorbato como monocapa. La primera (es decir, los átomos que están en contacto directo con el sólido) usualmente forma un enlace físico o químico con la superficie. En un sistema multicapa, la siguiente capa todavía tiene interacción débil con la superficie y una interacción mas fuerte con la primer capa. La tercera interactúa fuertemente con la segunda, más débilmente con la primera y la interacción con el sólido es casi nula.



Figura 10. Ilustración de (a) adsorción monocapa (b) adsorción multicapa.

Comúnmente se distinguen dos tipos de adsorción según el número de capas adsorbidas en la superficie: adsorción multicapa, donde hay muchas capas de adsorbato en la superficie del adsorbente y adsorción monocapa donde todo el adsorbato mantiene una fuerte interacción con la superficie del sólido. Ambos tipos de adsorción están ilustrados en la figura 10. La adsorción multicapa figura 10(b) consiste básicamente en un proceso de condensación; interacciones adsorbato / adsorbato causan la condensación del gas en una película encima de las moléculas de la primer capa. Típicamente la adsorción multicapa ocurre cuando se está trabajando a temperaturas que son cercanas al punto de ebullición de un fluido en una presión de interés. Por otro lado en la adsorción monocapa figura 10(a), predominan las interacciones adsorbato/ superficie y esta se puede llevar a cabo por encima del punto de ebullición del adsorbato. [3]

La naturaleza del enlace entre adsorbato y superficie se encuentra todavía sujeta a interpretación. Taylor en 1931 sugiere distinguir entre dos tipos diferentes de adsorción dependiendo del tipo de interacciones presentes entre adsorbato y superficie; adsorción química (quimisorción), donde existe un enlace directo entre adsorbato/ superficie y adsorción física (fisorción) donde no existe un enlace directo, aquí el adsorbato es mantenido por fuerzas físicas (fuerzas de Van der Waals). En un nivel mas elemental; Cuando una molécula es adsorbida químicamente los electrones son compartidos entre el adsorbato y la superficie. Como un resultado, la estructura electrónica del adsorbato es significativamente alterada. En contraste, la adsorción física es gobernada por fuerzas de polarización, la superficie no comparte electrones con el adsorbato.[4]

Según el criterio de Taylor se puede decir, que la forma de diferenciar si una molécula está adsorbida física o químicamente es la siguiente:

- Una molécula es adsorbida físicamente (fisisorbida) si esta se adsorbe sin un significativo cambio en la estructura electrónica.
- Se dice que una molécula está adsorbida químicamente (quimisorbida) si la estructura electrónica de la molécula es significativamente alterada durante la adsorción.

Los tipos de adsorción se distinguen principalmente por el tipo de interacción existente entre el adsorbente y el adsorbato, los cuales pueden ser de los siguientes tipos:

1. Fuerzas de polarización de naturaleza electrostática debido a la interacción de átomos o moléculas con iones o dipolos.
2. Fuerzas de Coulomb de atracción y repulsión entre iones y dipolos.
3. Fuerzas de dispersión generadas por la interacción constante de dipolos inducidos.
4. Fuerzas de intercambio electrónico que pueden resultar en enlaces covalentes.

Por su naturaleza la adsorción física es caracterizada por cambios de entalpía que se encuentran típicamente en el rango de 10 a 40 KJ mol^{-1} (calores de adsorción de 10 – 40 KJ mol^{-1}), mientras los calores de adsorción química raramente son menores de 80 KJ mol^{-1} y casi siempre exceden los 400 KJ mol^{-1} . Otra distinción entre estos dos tipos extremos de adsorción radica en la temperatura en la cual el proceso de adsorción se lleva a cabo. La adsorción física generalmente ocurre en temperaturas cercanas al punto de ebullición del adsorbato a una presión de operación, mientras la quimisorción no tiene tal restricción.[5]

Con la definición anterior para diferenciar si una molécula se encuentra adsorbida física o químicamente es necesario contar con la energía de enlace entre el adsorbato y la superficie. Sin embargo, una distinción precisa entre fisisorción y quimisorción es a veces arbitraria.

3.2 FISISORCIÓN.

De la sección anterior donde se describen las diferencias entre los dos procesos de adsorción se rescatan las siguientes características que mejor identifican a la adsorción física.

La fisisorción corresponde a una interacción de naturaleza puramente electrostática entre la partícula gaseosa y los átomos superficiales del sólido. Se origina por la atracción entre dipolos permanentes o inducidos, sin alteración de los orbitales atómicos o moleculares de las especies comprometidas y recibe también el nombre de “adsorción de Van der Waals” y puede considerarse como la condensación del gas en la superficie del sólido, semejante a la condensación de un vapor, quizá el criterio mas usado para identificar este proceso es del calor de adsorción, el cual se caracteriza por ser menor a 41.8 KJ / mol , además de que se le identifica como un proceso rápido e instantáneo.

Sin embargo, estos criterios no son plenamente confiables individualmente, pero si se aplican en conjunto es posible identificar con buen margen de seguridad este tipo de adsorción.

Por las características antes mencionadas, este proceso de adsorción se utiliza para determinar la gran mayoría de las propiedades texturales (área superficial, tamaño de poro, distribución de tamaño de poro, volumen de poro) de cualquier catalizador. En el desarrollo de este capítulo se describen los postulados que sustentan algunos de los modelos más importantes, que se utilizan o se han utilizado para el cálculo de las propiedades antes mencionadas, se detallan algunos métodos experimentales que sirven para obtener las isotermas de adsorción, se hace mención del papel que juegan las propiedades texturales en un catalizador y de la forma en la cual se determinan los valores numéricos que se reportan en el capítulo de resultados.

3.2.1 ISOTERMAS DE ADSORCIÓN.

Las reacciones catalíticas heterogéneas tienen lugar en la superficie del sólido; por lo cual es importante conocer la abundancia de moléculas sobre ella.

La concentración en la superficie depende de la presión de la fase gaseosa, de la temperatura, de la extensión de la superficie y de la naturaleza del sistema reaccionante. Para determinar la concentración lo más frecuente es mantener la temperatura constante y medir la cantidad adsorbida a distintas presiones; se obtiene así una "isoterma de adsorción". También puede mantenerse la presión constante y obtener la cantidad adsorbida en función de la temperatura; resulta así una "isobara de adsorción". Finalmente, si se mantiene constante la cantidad adsorbida puede obtenerse una relación entre la presión de equilibrio y la temperatura, denominada "isótera de adsorción".

La isoterma es la función más usada y ha sido estudiada con mayor detalle, motivo por el cual nos referimos especialmente a ella.

La forma de las isotermas experimentales puede ser muy variada pero Brunauer [6] en 1943 observó que todas ellas pueden representarse por los cinco tipos característicos consignados en la figura 11. V_{ad} representa el volumen de gas adsorbido en la superficie cuando se ha alcanzado la presión P de equilibrio de adsorción. La presión P_0 es la de equilibrio del vapor con su líquido a la temperatura de adsorción.

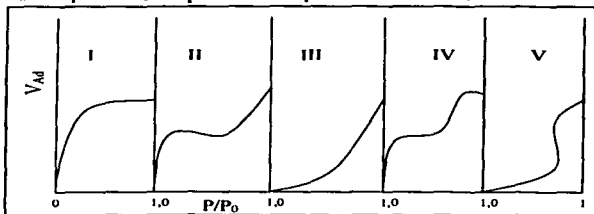


Figura 11. Isotermas características de Brunauer.

El tipo I expresa una adsorción química . Las otras curvas representan distintos casos de adsorción física o intermedias. El tipo II se conoce también como la forma S.

A fin de expresar analíticamente la variación del volumen del gas adsorbido en función de la presión, e interpretar los cinco tipos de isothermas de Brunauer, se han sugerido ecuaciones empíricas y algunos modelos que tratan de explicar el mecanismo de la adsorción. Sin entrar en muchos detalles, se mencionarán los mas importantes.

ISOTERMA DE HENRY: Es la conocida relación empírica usada en disoluciones de gases en líquidos aplicada a la adsorción; puede expresarse como:

$$V_{ad} = K_{H1} \cdot P \quad (1)$$

Donde V_{ad} es el volumen de gas adsorbido expresado comúnmente en cm^3 en condiciones normales de temperatura y presión (T.P.N.), P es la presión de equilibrio de adsorción y K_{H1} una constante de proporcionalidad. Si se observan las curvas de la figura 11 se aprecia la limitada aplicabilidad de la ecuación (1) debido a su linealidad, pues difícilmente puede aplicarse más allá de 0.1 P/P⁰ aproximadamente. No obstante, por su simplicidad, tiene interés en algunos sistemas y a bajo grado de cubrimiento.

ISOTERMA DE LANGMUIR: Formulada en 1918, fue el primer modelo importante que trató de explicar el modelo de adsorción. La teoría de Langmuir puede resumirse en los siguientes postulados [7]:

- a) Cada partícula al adsorberse sobre una superficie está unida a un sitio activo y cada sitio acepta sólo una partícula.
- b) La adsorción es un proceso dinámico, constituido por dos acciones opuestas: condensación de partículas en la superficie y evaporación de ellas hacia la fase gaseosa; cuando la velocidad de estos dos efectos se igualan, se alcanza el equilibrio de adsorción y la presión permanece invariable.

- c) La interacción del gas con el sólido es igual en todos los sitios de adsorción, lo cual supone una superficie energéticamente homogénea.
- d) No hay interacción entre las partículas adsorbidas.
- e) El número de partículas gaseosas en la superficie es proporcional a la presión.
- f) La adsorción y desorción son activadas: las partículas necesitan vencer una energía de activación para adsorberse y otra para desorberse.

De conformidad con estas ideas, la velocidad de adsorción del gas puede expresarse por:

$$U_{ad} = k_{ad} P (1 - \theta) \exp (- E_{ad}^* / RT) \quad (2)$$

Donde k_{ad} es una constante de proporcionalidad y θ la fracción de superficie cubierta. La velocidad de desorción depende del número de moléculas de la superficie, o sea de la fracción cubierta y de la energía de activación de desorción:

$$U_d = k_d \theta \exp (- E_d^* / RT) \quad (3)$$

Donde k_d es otra constante de proporcionalidad. En el equilibrio, las ecuaciones (2) y (3) son iguales y despejando P se tendrá:

$$P = (k_d / k_{ad}) (\theta / (1 - \theta)) \exp (E_{ad}^* - E_d^* / RT) \quad (4)$$

La diferencia entre las energías de activación es el calor de adsorción:

$$Q = E_{ad}^* - E_d^* \quad (5)$$

Si el calor de adsorción es constante, lo cual significa una superficie energéticamente homogénea, puede escribirse:

$$K = (k_{ad} / k_d) \exp (- Q / RT) \quad (6)$$

Donde K es una constante de equilibrio de adsorción.

sustituyendo (5) en (6) y despejando θ se obtiene:

$$\theta = K P / (1 + KP) \quad (7)$$

que es la conocida isoterma de Lagmuir.

La ecuación (7) se ha obtenido suponiendo la adsorción de un solo gas. Puede generalizarse esta relación a la adsorción de N gases distintos y así la fracción de superficie cubierta por cada especie gaseosa es:

$$\theta_i = K_i P_i / (1 + \sum K_i P_i) \quad (8)$$

donde el subíndice i representa los diferentes gases.

La ecuación (7) puede expresarse en forma algo distinta, teniendo presente que:

$$\theta = V_{ad} / V_m \quad (9)$$

donde V_{ad} como antes es el volumen adsorbido (T.P.N.) a una presión de equilibrio P, y V_m es el volumen de gas (T.P.N.) con un número de partículas suficiente para cubrir toda la superficie del sólido con una monocapa, según se representa en la figura 10(a). En forma más breve, V_m es el volumen de la monocapa superficial.

Reemplazando (9) en (7) y despejando V_{ad} se obtiene:

$$V_{ad} = (V_m K P) / (1 + K P) \quad (10)$$

Donde se muestra la forma en la que el volumen adsorbido depende de la presión.

Esta relación se ajusta bien a la curva experimental del tipo I de Brunauer (figura 11) correspondiente a la quimisorción, pero no describe al resto de las isotermas de Brunauer.

Pueden considerarse dos casos extremos de la ecuación (10). Si se supone una presión baja, o un valor bajo de K que significa poca adsorción, de manera que $KP \ll 1$, el producto KP del denominador puede despreciarse frente a la unidad y la ecuación escribirse de la forma simplificada:

$$V_{ad} = V_m K P \quad (11)$$

Que equivale a la ecuación (1), donde $K_h = V_m K$. Se confirma así la aplicabilidad de la ecuación de Henry para bajas presiones o bajo recubrimiento. Por otra parte, si se considera la zona de presiones altas, o gran recubrimiento, $KP \gg 1$, la ecuación (10) se transforma en :

$$V_{ad} = V_m \quad (12)$$

La isoterma resulta asintótica al volumen de la monocapa.

La ecuación (10) también puede escribirse:

$$P/V_{ad} = 1/(V_m K) + (1/V_m)P \quad (13)$$

Si se grafica P/V_{ad} versus P se obtiene una línea recta cuya pendiente es la recíproca de V_m , lo que permite calcular el área superficial del sólido. Además, de la ordenada en el origen, se obtiene la constante K de equilibrio de adsorción una vez conocida V_m .

La isoterma de Langmuir ha tenido vasta aplicación, sobre todo en estudios de cinética heterogénea. Sin embargo presenta algunas anomalías que es necesario considerar.

Si bien numerosos sistemas muestran coincidencia entre la relación (13) y los valores experimentales, en muchos otros ella es solo parcial o no existente. A primera vista, algunos sistemas coinciden en la zona intermedia de θ , pero se observan desajustes en los sectores de bajo y alto recubrimiento. Además, el valor de V_m obtenido de la ecuación (13) difiere del real. En muchos sistemas la superficie calculada es notablemente inferior a la verdadera. Brunauer explica estas anomalías suponiendo que los sitios de adsorción química son específicos y se encuentran muy dispersos en la superficie, esto es, ocupando un área muy baja en relación con la total.

En la gran mayoría de los sistemas se ha observado una disminución del calor de adsorción Q con el recubrimiento de la superficie. Ello indica la existencia de sitios de distinta fuerza atractiva; los más intensos se cubren inicialmente y generan el máximo calor de adsorción.

En los sitios restantes la atracción disminuye gradualmente y la energía desprendida se reduce con el progreso de la adsorción. Luego, la superficie es heterogénea energéticamente, en contraposición al postulado C) de Langmuir.

Por ser el número de sitios de quimisorción solo una fracción del total de la superficie, ésta se satura de partículas antes de estar totalmente cubierta, como se indica en la figura 10(a). Así se explica que el valor de V_m obtenido sea inferior al real. Por otra parte, se ha observado variación de V_m cuando se deduce de isothermas obtenidas a distintas temperaturas en un rango de 100 °C aproximadamente, en el cual, según se estima, no se modifica la estructura física del sólido.

Como en estas condiciones V_m debería ser constante, dado que sólo depende del área superficial, esta anomalía puede atribuirse a una modificación de la heterogeneidad energética con la temperatura.

A pesar de estos desacuerdos, como se ha dicho antes, la isoterma de Langmuir por su simplicidad se aplica extensamente en los estudios de catálisis y permite una mejor comprensión de los fenómenos cinéticos.

ISOTERMA BET: Su nombre deriva de las iniciales de los apellidos de sus autores: Brunauer, Emmett y Teller [8]. Responde a un modelo semejante al de Langmuir extendido a una adsorción en multicapas. En vez de considerar la adsorción solo sobre los sitios del sólido, dichos autores sugieren la existencia simultánea, a cualquier presión de equilibrio, de grupos o aglomerados de partículas formados por varias capas.

Los postulados básicos del modelo BET pueden resumirse como sigue:

- a) La adsorción del gas en la superficie del sólido se efectúa en multicapas. Existen simultáneamente capas con una, dos, tres, etc., moléculas, como se muestra esquemáticamente en la figura 10(a) y (b).

- b) La superficie cubierta con una, dos, tres, etc., capas es constante. Las áreas A1, A2, A3, etc., de los distintos aglomerados son invariables. Por ejemplo, si se evapora una partícula de A2 (capa bimolecular), de inmediato debe condensarse otra partícula sobre la monocapa con área A1. En esta forma, las áreas A1 y A2 no se modifican.
- c) En el equilibrio la velocidad de condensación en el aglomerado de i capas es igual a la velocidad de evaporación desde el aglomerado de i +1 capas. Este postulado es similar al b) de Langmuir y permite establecer pares de ecuaciones semejantes a las (2) y (3) entre los grupos de i e (i+1) capas que, al igualarse, adoptan la forma generalizada:

$$a_{i+1} A_i P = b_{i+1} A_{i+1} \exp (E_{i+1} / RT) \quad (14)$$

donde las letras a, A y b representan constantes de proporcionalidad en las distintas capas, respectivamente.

- d) El calor desprendido al adsorberse la primera capa de moléculas corresponde al calor de adsorción y los calores producidos al adsorberse la segunda capa sobre la primera, la tercera sobre la segunda, etc., son iguales entre sí y al calor de condensación del vapor
- e) La superficie del sólidos es energéticamente homogénea y las interacciones laterales son despreciables.

No se presentará el desarrollo matemático del modelo, que es extenso y puede encontrarse en varias publicaciones. [9,10]

Según sean las condiciones aplicadas a la deducción de la isoterma, se obtienen ecuaciones diferentes. La más conocida y de mayor aplicación se obtiene suponiendo la existencia de aglomerados de un número infinito de capas, cuya forma es la siguiente:

$$V_{ad} = V_m C P / (P^0 - P) + (C - 1) P / P^0 \quad (15)$$

Donde C es una constante. El resto de los términos tiene el mismo significado que en la isoterma de Langmuir.

La ecuación (15) es la más sencilla obtenida del modelo BET; a veces, se le denomina también "forma infinita". Dicha ecuación se aplica en la forma:

$$P / (V_{ad} (P^0 - P)) = 1 / V_m C + (C - 1 / V_m C) P / P^0 \quad (16)$$

Si se grafica $P / V_{ad} (P^0 - P)$ contra P / P^0 debe lograrse una línea recta cuya pendiente y ordenada en el origen permite obtener V_m y C.

Usando las constantes apropiadas, la isoterma BET representa en forma aceptable las cuatro últimas isotermas de Brunauer (fig. 11). Como el postulado de las multicapas supone esencialmente adsorción física, la isoterma BET se ajusta mejor a este tipo de adsorción; por eso, comúnmente se le considera una ecuación que describe acertadamente la fisisorción, pero inadecuada para representar la quimisorción.

La isoterma BET ha tenido su mayor éxito en la determinación de V_m . Las áreas específicas deducidas de la isoterma, en especial cuando se aplica a los tipos II y IV de la figura 11 coinciden extraordinariamente bien con las reales [11]. Por esto, dicha isoterma es la herramienta más importante y de uso casi universal para obtener superficies específicas.

No obstante se han formulado algunas críticas fundadas respecto de algunos postulados de la isoterma BET. [12.13] El hecho de que no considere la heterogeneidad superficial, propiedad natural de casi todos los sólidos y desprecie las interacciones entre moléculas vecinas, como postula el punto e), aleja el modelo de la realidad. Pero el punto más débil se refiere a la constante C, la cual encierra algunos términos dependientes del sistema que es interesante considerar:

$$C = a_1 b_2 / a_2 b_1 \exp (Q - Q_c / RT) \quad (17)$$

Donde a_1 , b_1 , a_2 , b_2 son las constantes de las ecuaciones formuladas de acuerdo con la ecuación (14) referidas al equilibrio entre la primera y la segunda capas adsorbidas; y Q_c es el calor de condensación del gas.

Para deducir la ecuación (15) se supone que $a_1 b_2 / a_2 b_1 = 1$ y se obtiene así:

$$C = \exp (Q - Q_c / RT) \quad (18)$$

Ecuación que permite calcular el calor de adsorción, Q , si se conoce el calor de condensación Q_c .

Los valores del calor de condensación calculados de esta forma generalmente distan mucho de los obtenidos por métodos calorimétricos directos y aceptados como verdaderos.

OTRAS ISOTERMAS DE ADSORCIÓN: En un intento por obtener una descripción analítica mas real de las isotermas experimentales, varios autores han expuesto otras ecuaciones o modificaciones de las anteriores. Aunque este esfuerzo no ha tenido el éxito esperado, creemos de interés mencionar las de Hutting [14], Harkins y Jura [15] Slygin y Frumkin [16] entre otras.

3.2.2 DETERMINACIÓN DE ISOTERMAS DE ADSORCIÓN

La isoterma, como ya se ha explicado, es una relación entre el volumen de gas adsorbido y la presión de equilibrio de adsorción, obtenida a temperatura constante. Se expresa por :

$$V_{ad} = f(P)_T \quad (19)$$

Tradicionalmente la relación (19) se obtiene experimentalmente de manera volumétrica o gravimétrica. El método volumétrico, a su vez, puede aplicarse por alguna de las vías que llamaremos estática y dinámica.

El método volumétrico estático es el más antiguo y consiste en medir volumétricamente la cantidad de gas adsorbida. La figura 12 ilustra el equipo típico que requiere y que es bastante sencillo: Un recipiente C para colocar el sólido, sumergido en un termostato T o en un vaso Dewar a temperatura constante; una bureta B, formada por varias esferas de volumen conocido, y en la parte inferior un depósito con mercurio para llenarlas sucesivamente y modificar la presión del gas en la bureta. Además cuenta con un barómetro M con respectivo depósito de mercurio y un sistema general de vacío para limpiar la muestra y mover los gases del sistema.

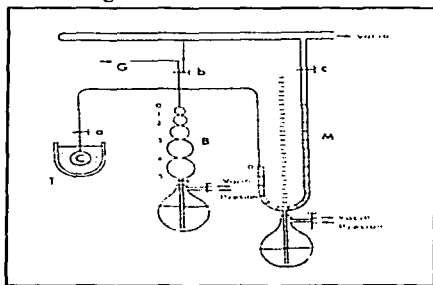


Figura 12. Esquema del equipo volumétrico para obtener isotermas en forma estática

La determinación se efectúa de la siguiente manera: la muestra sólida, previamente pesada, se coloca en el recipiente C, se ajusta la temperatura del baño y se vacía el sistema hasta alcanzar la presión de 1.33×10^{-3} Pa, (10^{-5} Torr), aproximadamente, para medir con exactitud los volúmenes de gas y remover las impurezas retenidas en la muestra. Es recomendable calentar el sólido a una temperatura de 100 °C durante algunas horas para lograr una limpieza. Una vez evacuado el sistema se cierra la llave "a" y se admite por G el gas a adsorber o adsorbato; los niveles del mercurio deben estar en las posiciones 5 de la bureta y 0 del manómetro. Para mover el mercurio se aplica presión o vacío en la parte inferior de la bureta y el manómetro. En el volumen definido por las llaves "a" y "b" y las posiciones 5 de la bureta y 0 del manómetro se encuentran el número de moles iniciales n_i a la presión inicial P_i . Se abre la llave "a" y después de un tiempo razonable cuando la presión en el manómetro no varíe, en el mismo volumen anterior y en la presión final P_f se tendrán los moles finales n_f . Por tanto los moles adsorbidos serán:

$$N_{ad} = n_i - n_f - n_g \quad (20)$$

Donde n_g son los moles que permanecen gaseosos dentro del recipiente C. Cuando hay gran adsorción n_g es despreciable. Si el nivel de mercurio en la bureta se lleva luego a las posiciones 4, 3, ... se obtienen distintas presiones de equilibrio correspondientes a otros tantos moles adsorbidos. Con estos datos se construye la isoterma de adsorción.

El método volumétrico dinámico consiste en adsorber el gas de estudio desde una corriente en la que se está mezclando con un gas inerte. Esta técnica se ha generalizado comercialmente para medir superficies específicas con nitrógeno y los instrumentos que se utilizan suelen denominarse "sorptómetros". El método funciona de la siguiente forma: el adsorbato diluido en un gas transportador que no se adsorbe en el sólido, se hace pasar por un recipiente que contiene la muestra, el cual se encuentra en un baño que mantiene una

temperatura constante, al circular la mezcla, el adsorbato es retenido en el sólido hasta alcanzar el equilibrio entre las moléculas adsorbidas y la presión parcial del adsorbato en el gas, correspondiente a la presión de equilibrio de adsorción. Se retira entonces el baño y se reemplaza rápidamente por otro de mayor temperatura, alrededor de 200 °C, que provoque la desorción rápida y completa el gas. En esta forma, el gas adsorbido pasa a la corriente gaseosa, produce un aumento puntual de la concentración, y esta se registra. Repitiendo el experimento con distintas presiones parciales del adsorbato se obtienen los datos necesarios para construir la isoterma.

Este método es más rápido y preciso que el estático, pero requiere una adsorción totalmente reversible y una desorción rápida a fin de tener un máximo de concentración bien definido. El nitrógeno se usa a menudo como adsorbato a la temperatura del nitrógeno líquido.

El método gravimétrico consiste en pesar el gas adsorbido en el sólido siguiendo el estiramiento de una espiral o el desplazamiento de los brazos de una balanza ultrasensible o microbalanza. La balanza McBain[17] consta de un resorte de cuarzo o una aleación apropiada, del cual cuelga un platillo con la muestra. Por efecto de la adsorción se produce un estiramiento del resorte proporcional a la cantidad adsorbida, que se mide en un catetómetro. Previamente deben calibrarse las elongaciones con pesas apropiadas. El equipo debe incluir un manómetro y una línea de vacío para mover el gas como en el método estático.

3.2.3 IMPORTANCIA DE LA ESTRUCTURA DE PORO Y ÁREA SUPERFICIAL.

Las reacciones en fase gas catalizadas por sólidos ocurren en la superficie exterior e interior de los poros del catalizador, para algunas reacciones la formación del producto es una función del área superficial disponible, esto nos lleva a la conclusión de que entre más grande es el área superficial accesible a los reactivos, mas grande es la cantidad de reactivo convertida a producto por unidad de tiempo por unidad de masa del catalizador. Las excepciones a este principio son aquellas reacciones catalíticas en las cuales la rapidez de conversión esta limitada por el transporte de masa de los reactivos en fase gas a través del catalizador sólido. En la preparación de catalizadores es usual utilizar como soporte de los elementos activos materiales que contengan una gran área superficial como la γ - alúmina, con la intención de crear un área metálica activa accesible por la estructura abierta de los poros del soporte.

Si los poros del catalizador son suficientemente amplios, estos no impiden el paso de los reactivos o productos dentro y fuera del sólido, y si la superficie interna es también energéticamente homogénea, entonces la rapidez de conversión de los reactivos a productos es directamente proporcional al área superficial disponible, por el contrario se entiende que una estructura de poro estrecha limita la rapidez de reacción.

Una de las recientes aplicaciones de las mediciones del área superficial, es la predicción de envenenamiento del catalizador. Si en uso continuo la actividad de un catalizador disminuye mas rápidamente que cualquier disminución en el área superficial, entonces el envenenamiento puede ser sospechoso. A la inversa, si una disminución en el área superficial lleva a una disminución de la actividad, entonces se indica desactivación térmica. Otra aplicación suministra un método de evaluación de la eficacia del soporte y promotores del catalizador. Un soporte o promotor puede o incrementar el área superficial

para la adsorción y reacción o puede incrementar la actividad por unidad de superficie de área. Aquí la medición de área superficial es un expediente importante para predecir el desempeño de un catalizador y determinar el papel que juega la superficie del catalizador en cualquier reacción de catálisis heterogénea. Cabe recordar que de toda el área superficial medida por técnicas físicas solamente una pequeña fracción de esta es químicamente activa.[21]

De igual importancia que el área superficial, es la estructura de poro del soporte del catalizador, el cual a pesar de que contribuye con el área superficial total, debe ser considerado como un factor aparte. Esto es porque la distribución de tamaño de poro en la preparación de un catalizador puede ser tal, que parte del área superficial interna sea completamente inaccesible a las moléculas grandes de reactivo y además puede restringir la conversión de productos por impedimento de la difusión de los reactivos y productos a través del medio poroso. Los catalizadores industriales usualmente tienen una gran área superficial interna, si esto no fuera así, el área superficial externa sería demasiado pequeña y podría ser envenenada rápidamente y el catalizador podría perder su actividad, realmente estos catalizadores no tienen estructuras de poros homogéneas, pero una diferencia en las histéresis de las curvas de adsorción – desorción puede indicarnos una variación en la estructura de los poros del catalizador.

DETERMINACION DE LA POROSIDAD DEL SÓLIDO.

En general la porosidad de los sólidos es heterogénea. Como el tamaño de los poros varía muy ampliamente, la determinación de la porosidad tiene por objeto principal conocer la distribución del tamaño o volumen de poros. Ello puede lograrse en dos formas: mediante la isoterma de adsorción y el porosímetro de mercurio.

En nuestro caso la porosidad de los sólidos es caracterizada por adsorción de nitrógeno a 77 K, este método se basa en la ecuación (21)

$$V_{liq} = P_a V_{ad} V_m / RT \quad (21)$$

En la cual, el volumen total de poro es calculado a partir, de la cantidad de vapor adsorbido en una presión de equilibrio cercana a la unidad, con la suposición de que los poros son llenados con el adsorbato líquido. El procedimiento consiste en convertir el volumen de nitrógeno adsorbido (V_{ad}) a volumen de nitrógeno líquido (V_{liq}) según la ecuación (21), en donde P_a y T son la presión y temperatura ambiente respectivamente, y V_m es el volumen molar del adsorbato líquido ($34,7 \text{ cm}^3/\text{mol}$), así con el volumen de poro y el área superficial de la muestra se puede determinar el tamaño de poro promedio, por ejemplo, asumiendo geometría de poro cilíndrica, el radio de poro puede ser expresado como:

$$r_p = 2V_{liq} / S \quad (22)$$

donde V_{liq} es el valor obtenido en (21) y S es el área BET.

DISTRIBUCIÓN DE TAMAÑO DE PORO.

La distribución de volumen de poro con respecto al tamaño de poro es llamada distribución de tamaño de poro, esta se construye a partir, de datos obtenidos de la isoterma de desorción. El desarrollo matemático de este modelo no se tratará en este trabajo y se puede consultar en las referencias [19,20], esta distribución nos da una idea de que cantidad de micro, meso y macro poros existentes en la muestra.

CALCULO DE LA SUPERFICIE ESPECIFICA.

Se entiende por superficie específica de un sólido el área total que expone por gramo. Se determina en función del volumen de la monocapa V_m definida al describirse las isotermas de adsorción.

El nitrógeno a baja temperatura es el adsorbato más apropiado. Manifiesta una adsorción física reversible y rápida en la mayoría de los sólidos. La adsorción se efectúa a la temperatura de condensación del nitrógeno a presión atmosférica (-195 °C); por tanto, en el baño termostático de la muestra debe usarse nitrógeno líquido.

Una vez determinados los valores de la isoterma por algunos de los métodos experimentales mencionados, se grafican los datos de acuerdo con la ecuación (16) de BET y se obtiene una recta. Se calcula V_m de la pendiente y la ordenada en el origen y se determina a superficie específica A_{esp} de la ecuación:

$$A_{esp} = n_m \cdot N_A \cdot A_{mol} / g \quad (23)$$

Donde n_m es el número de moles adsorbidos en la monocapa, N_A la constante de Avogadro, A_{mol} la superficie ocupada por una molécula de adsorbato sobre el sólido, que en el caso del nitrógeno es 15.4 \AA^2 y g es el peso de la muestra sólida.

Los moles de la monocapa se calculan mediante la ecuación de estado:

$$n_m = P_0 V_m / (RT_0) \quad (24)$$

V_m esta siempre referido a condiciones normales; de modo que $P_0 = 0.1013 \text{ Pa (1atm)}$ y $T_0 = 273 \text{ °K}$.

Introduciendo la ecuación (24) en (23) y asignando valores numéricos a los términos conocidos, la superficie específica se expresa finalmente por:

$$A_{esp} = 4.12 V_m / g \text{ (m}^2 / \text{g)} \quad (25)$$

Donde V_m debe medirse en cm^3 y g en gramos.

Es recomendable determinar la isoterma en el rango $0.05 < P/P^0 < 0.35$, pues en esta zona, la ecuación BET exhibe buena linealidad.

En muchos sistemas el valor de la constante C de BET es mayor de 50 y la expresión $(C-1) / V_m C$ puede reemplazarse, casi sin error, por $1 / V_m$ simplificando los cálculos.

3.2.4 POROSIDAD E HISTERESIS.

En general, los sólidos usados en catálisis poseen en el interior de las partículas unitarias cavidades o túneles que reciben el nombre de poros. Tales cavidades aumentan enormemente la superficie específica.

La estructura porosa de un sólido es irregular y de variada geometría, pero en muchos casos puede asimilarse a una forma física ya sea cilíndrica, esférica, plana, etc. Lo que facilita su estudio.

Con arreglo de ciertas normas, [18] los poros se clasifican por rango en tres grupos:

- a) poros de diámetro superior a 500 Å, que se denominan macroporos.
- b) Poros de diámetro inferior a 20 Å, denominados microporos.
- c) Poros de diámetro intermedio de 20 a 500 Å denominados mesoporos.

Una característica importante de los sólidos porosos respecto a la adsorción física es la falta de coincidencia entre las curvas de adsorción y desorción. Se observa experimentalmente que después de haberse completado la curva de adsorción (véase la figura 28) y una vez alcanzada la presión de saturación del gas ($P/P^0 = 1$), al reducir gradualmente la presión y efectuar el camino inverso, los valores de V_{ad} no siguen la curva original, sino que en parte, quedan en una posición ligeramente más alta. Esta falta de coincidencia entre las dos curvas recibe el nombre de histéresis.

Esta aparente anomalía se atribuye a la condensación del gas en los poros del sólido.

Cuando un líquido llena un capilar de poco diámetro ($< 1\text{nm}$) y moja las paredes se forma un menisco cóncavo, sobre el cual la presión de vapor es menor que la presión de vapor sobre una superficie plana. Si los capilares se están llenando (curva de adsorción), se supone un menisco plano, y si se está vaciando (curva de desorción), uno de forma

cóncava. Así, la presión de equilibrio en este último caso es menor a la existente durante el llenado para el mismo volumen de gas adsorbido.

3.3 QUIMISORCIÓN.

Durante la investigación bibliográfica para el desarrollo de este trabajo y de acuerdo con algunos autores, nos encontramos con que no hay una definición completamente adecuada de quimisorción. Lo cierto es que en esta forma de adsorción se llevan a cabo algunos tipos de interacción electrónica entre adsorbente y adsorbato, además de que en estos sistemas el calor de adsorción es más grande que el calor normal de condensación del adsorbato. Cuando esto ocurre se dice que hay clara evidencia de que existe adsorción química. Cuando no se tienen estos valores, como ya se mencionó en la sección anterior, existen otras propiedades físicas y químicas que pueden indicar que se está llevando a cabo el proceso de quimisorción.

La adsorción física es casi siempre identificada (quizá erróneamente) por ser independiente de cualquier acción específica por parte del adsorbente. Esto quiere decir, que el volumen total captado por cualquier adsorbente depende en el caso de la adsorción física exclusivamente de la temperatura, la presión y la superficie del adsorbente, pero la situación para la quimisorción es un poco diferente, aquí la actividad específica del adsorbente es quizá más importante que cualquier otra propiedad.

Trapnell y Hayward, en 1971 demostraron que se pueden agrupar los elementos de la tabla periódica de acuerdo a la actividad de cada uno de los elementos. Por ejemplo, la superficie de calcio, estroncio y bario muestran reactividad similar. Sin embargo las superficies de escandio, itrio, lantano y titanio muestran reactividad diferente que el grupo anterior. [23]La figura 13 resume las agrupaciones de Trapnell y Hayward.

La tabla 2 indica que la habilidad de un material para absorber un gas varía con la naturaleza del material y la posición de este en la tabla periódica. Algunos metales se adsorben fuertemente sobre metales de transición mientras otros se adsorben fuertemente sobre semiconductores o aislantes. Generalmente uno encuentra que los metales en la mitad de la tabla periódica son mas reactivos para la adsorción de algunos gases mientras los metales en los bordes de la tabla de la figura 13 son mas reactivos para la adsorción de otros gases. Una característica interesante es que los metales muy reactivos no son buenos adsorbentes para algunas sustancias, aunque metales menos reactivos tales como el Platino son buenos adsorbentes para estas sustancias.

La tendencia en la tabla 2 es bastante importante tanto, que la gente que se dedica ha realizar trabajos en química de superficies deben conocer el trabajo a profundidad. Sin embargo el entrar en detalle a estas propiedades nos desviaría del tema de esta sección.

Como indicamos en la sección 3.2, la fisisorción involucra solamente una débil atracción entre el adsorbato y el adsorbente pero en quimisorción se distingue una reacción química que se lleva a cabo en la superficie o al menos en la interfase adsorbato – adsorbente. Como un resultado de esa interacción, las especies quimisorbidas se encuentran adheridas a la superficie con enlaces químicos y son mas difíciles de remover, por ejemplo, en la figura 8 del capítulo 2, la adsorción ocurre inicialmente con una molécula adsorbida de hidrogeno. Esta continua vía una donación de electrones sigma (σ) y regreso de orbitales de antienlace (σ^*) de la molécula de hidrógeno con la formación final en la superficie de dos especies M - H.

3.3.1 AREA DE SUPERFICIES METALICAS POR QUIMISORCIÓN.

A partir del conocimiento de que algunas superficies metálicas catalíticamente activas pueden quimisorber hidrógeno, una medida de la cantidad de hidrógeno adsorbido en un metal es comúnmente utilizado para determinar el área de superficie metálica. El mismo principio se ha utilizado para determinar la dispersión del catalizador, la cual está definida como el número de átomos de la superficie dividida por el número total de átomos metálicos. La cantidad de hidrógeno quimisorbido en un catalizador metálico puede ser determinado por un sistema estático o por un sistema de pulso. El método estático es esencialmente una aproximación al procedimiento BET, pero este generalmente se lleva a cabo a temperatura ambiente ya que en esta temperatura la fisisorción de hidrógeno prácticamente no existe excepto como un precursor de la quimisorción. La curva volumen adsorbido – presión es diferente de las isotermas de fisisorción y el volumen de la monocapa es observado por la extrapolación del volumen adsorbido a presión cero [25].

En la técnica de pulso una masa conocida de catalizador es puesta en contacto con un flujo de argón o nitrógeno. Cantidades conocidas de hidrógeno son introducidas al flujo de gas acarreador y pasados a través de la cama de catalizador. La cantidad de hidrógeno no adsorbido es medida por una línea cromatográfica, subsecuentes pulsos de hidrógeno son introducidos hasta que no se lleve a cabo más adsorción, indicado por los tamaños de los picos constantes del cromatografo.

La quimisorción de hidrógeno es el método preferido para determinar áreas metálicas y prácticamente no existe fisisorción del adsorbato sobre ningún óxido del soporte. Existen sin embargo algunos problemas potenciales. La técnica de adsorción por pulsos puede dar bajos valores si parte del hidrógeno es débilmente adsorbido y entre pulso y pulso de adsorbato puede existir un arrastre que indique errores en la lectura, sin embargo para

minimizar los problemas de la técnica de pulso se recomienda utilizar pequeñas muestras de catalizador y pulsos de hidrógeno mas cortos.

Otro problema que puede surgir con la quimisorción de hidrógeno es que este no solo se adsorba en la superficie metálica del catalizador, si no que también se adsorba en el material que sirve de soporte del elemento metálico como se describe en la figura 14, en algunos casos cantidades muy grandes hidrógeno se pueden adsorber en el soporte, pero para que esto ocurra se necesita de tiempos de exposición prolongados y en otros casos de altas temperaturas. Puesto que ninguna de estas condiciones esta presente en el procedimiento de quimisorción estándar, el efecto de la adsorción del adsorbato en el soporte en la determinación de superficies metálicas debe ser mínimo [31].

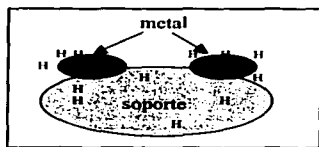


Figura 14. Adsorción de hidrógeno en el soporte del catalizador.

También se ha utilizado la quimisorción de otros gases para determinar el área de la superficie metálica en diferentes catalizadores, por ejemplo, se ha utilizado oxígeno a pesar de que este tiene la desventaja que puede oxidar a otros metales si es utilizado a altas temperaturas, el monóxido de carbono (CO) es frecuentemente utilizado para determinar áreas superficiales de metales como el Platino o Paladio, pero la desventaja que se presenta en estos sistemas es que en la interpretación de los resultados, en algunas ocasiones se desconoce la estequiometría de adsorción o se pueden formar compuestos tóxicos en el procedimiento de medir áreas superficiales de metales como el Níquel [26].

Otro método para determinar áreas de superficies metálicas es la técnica de titulación Hidrógeno – oxígeno, descrita por Benson y Boudart. [30] En este procedimiento, pulsos de hidrógeno de tamaño conocido son pasados a través de la cama de catalizador para cubrir completamente la superficie metálica, en seguida, se inyectan pulsos de oxígeno para formar agua con el hidrógeno adsorbido en la superficie metálica, aunque no se descarta la adsorción de oxígeno sobre el metal, los ciclos oxígeno – hidrógeno son repetidos, y el agua formada es adsorbida por el soporte o adsorbida por algún agente externo.

ESTEQUIOMETRÍA DE QUIMISORCIÓN.

Mientras muchos de estos procedimientos se pueden extender para medir superficies de una gran cantidad de metales, existe un problema asociado con la conversión de estos datos al significado de área de superficie metálica. Al contrario del procedimiento BET, en la medición de superficies metálicas no se utiliza un área de sección transversal de los gases adsorbidos; en su lugar se utiliza el número de átomos o moléculas adsorbidas en la superficie del metal, como ya se mencionó, la mayor dificultad se encuentra en la estequiometría de la especie adsorbida con átomos en la superficie del catalizador. Generalmente se utiliza una relación 1:1 sustrato: superficie metálica es utilizada para medir la dispersión del metal sin embargo investigaciones de infrarrojo adsorbido sobre Rodio, paladio y platino muestran la presencia de tres especies distintas en la superficie como se describe en la figura 15.

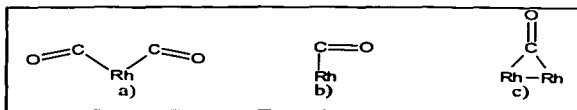


Figura 15. Carbonilos en la superficie del Rodio.

Con todas estas posibles especies presentes y no habiendo manera de determinar las cantidades de cada tipo, presente en la superficie metálica, la determinación de la estequiometría de adsorción puede ser un problema significativo [29].

3.3.2 ACIDEZ POR ADSORCIÓN QUÍMICA DE UNA BASE.

El estudio de la naturaleza de los sitios ácidos en una superficie catalítica ha conducido a diferentes conceptos de acidez de superficie, a partir de las definiciones desarrolladas por Brönsted y Lewis. Algunos autores se cuestionan si los sitios activos son simplemente sitios ácidos o si los sitios básicos también podrían ser importantes, otros autores e investigadores han supuesto que el concepto de sitios localizados es demasiado específico y que un concepto más simple de regiones de superficie con fuerza característica podría ser más útil. Sin embargo en todos los diferentes conceptos predominan las definiciones desarrolladas para química en solución [22].

Inicialmente el concepto de superficies ácidas surge para explicar la capacidad de algunos materiales sólidos para catalizar reacciones que se caracterizan por llevarse a cabo en un medio ácido. Cómo se ha mencionado reiteradamente, la catálisis ácida es importante en reacciones de reformación catalítica, isomerización, alquilación y craqueo de hidrocarburos, solo por mencionar algunas de sus aplicaciones más importantes.

En el estudio de caracterización de los sitios ácidos es necesario diferenciar entre la cantidad (número de sitios ácidos) y la calidad de estos sitios (fuerza ácida), la principal diferencia se encuentra en las unidades en las que se reportan estas características, ya que la fuerza ácida se expresa en unidades más arbitrarias que pueden ser en términos de energía liberada, por ejemplo, cuando los sitios ácidos reaccionan con bases (normalmente aminas) en donde las fuerzas se encuentran en el orden de 10 – 100 kcal/ mol, mientras la cantidad o

número de sitios ácidos se suele reportar en moles de base adsorbida por gramo de catalizador, también algunas veces la cantidad es reportada con unidades de sitios por centímetro cuadrado (sitios/cm²). Normalmente el número de sitios ácidos es manejado para determinar la utilidad del catalizador, y para comparar el desempeño de diferentes catalizadores [28].

Existen diferentes métodos experimentales para determinar la acidez de superficies sólidas, en esta sección no se pretende entrar en detalle de cada una de las técnicas existentes, por lo cual se describirán brevemente y se hará mayor énfasis en el método de adsorción de una base (amoníaco) para determinar la cantidad de sitios ácidos del catalizador.

Los métodos acuosos como el de titulación cáustica de soluciones acuosas y el de intercambio iónico, básicamente consisten en colocar el catalizador en una solución acuosa que puede ser titulada con una base estándar, el proceso es similar a cualquier titulación potenciométrica, sin embargo el valor de acidez calculado a partir de tal experimento no necesariamente mide la acidez del catalizador, esto tal vez, porque el agua es un solvente no inerte y puede competir con la base por los sitios ácidos [19].

Con objeto de evitar el posible efecto del agua en la medición de la acidez, se desarrolló otro método experimental que consiste en colocar muestras de catalizador seco en un solvente inerte al cual previamente se le han añadido cantidades de una base, después de un tiempo de equilibrio se añade un indicador que se adsorbe en la superficie del catalizador que por el color que este adquiera se puede distinguir entre un ácido o una base, así el punto final de esta titulación es detectada visualmente, un factor limitante es cuando se trabaja con catalizadores coloridos, normalmente como solvente se utiliza Benceno y como base n-butilamina, también se han utilizado isoocetano como solvente y quinolina, piridina o

etilendiamina como bases, es importante que el solvente sea inerte y tener en consideración la fuerza y la estequiometría de la base.

La adsorción de una base en fase gas ha sido el método más utilizado para determinar la acidez de un catalizador sólido, para utilizar este método, la muestra debe estar libre de cualquier compuesto volátil, con la intención de que los resultados sean reproducibles.

El pretratamiento consiste en elevar la temperatura de la muestra y en algunas ocasiones acompañar el calentamiento con vacío, para remover compuestos volátiles y demás impurezas, la determinación de los sitios activos se lleva a cabo a diferentes presiones de adsorbato, a partir de esto uno puede estimar la cantidad de adsorbato utilizado para formar una monocapa de gas adsorbido químicamente (V_m). El camino por el cual se lleva a cabo la determinación de ese volumen es por medio de la generación de una isoterma y la substracción de la contribución por adsorción física [24].

La generación de la isoterma sigue un patrón similar a las isotermas de adsorción física, una vez que se completa la etapa de preparación de la muestra, esta se coloca a la temperatura de adsorción deseada y entonces cantidades conocidas de la base son secuencialmente añadidas a la muestra. Se trazan las cantidades de volumen adsorbido (V) contra la presión de equilibrio (P) y así se generan las isotermas. La isoterma después de la preparación de la muestra representa la contribución combinada de adsorción química en sitios fuertes y adsorción física en cualquier parte de la muestra. Las correcciones por adsorción física son necesarias para eliminar la contribución del gas captado por fuerzas de atracción débiles.

En la figura 16 la cantidad de gas captado (C) es representado como la suma de la adsorción Física (W) y la adsorción química (S), la curva C es obtenida por interpretación del análisis de los datos de adsorción de amonio, por la temperatura de adsorción seleccionada la magnitud de W tiende a ser muy pequeña comparada con la curva C , en

cuyo caso la diferencia $C - W$ resulta ser la curva S , la cual representa la cantidad de gas quimisorbido en las condiciones escogidas para el análisis.

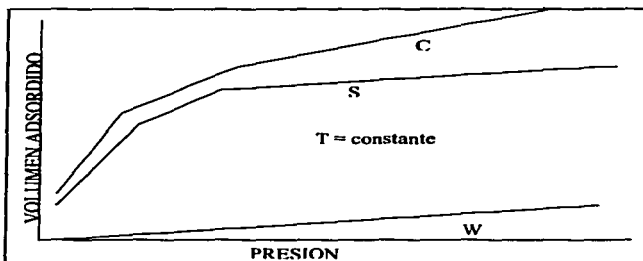


Figura 16. Isotherma de adsorción típica, (C) representa la curva combinada, (S) representa la curva de adsorción fuerte y (W) la curva de adsorción débil.

Existen diferentes métodos para estimar el valor de V_m , el que comúnmente se utiliza es el método empírico de extrapolación a presión igual a cero, ($P=0$) este método necesita los datos de tres o mas puntos de la isoterma C [27]. Estos puntos deben ser recopilados en una presión alta, tanto que la pendiente de baja presión de la isoterma C se halla alcanzado. En esta región, la superficie ya ha sido saturada con adsorbato quimisorbido; aquí, incrementos en la presión solamente llevan a adsorción física adicional. Generalmente, esta fisiorción adicional incrementa linealmente como una función de la presión del gas. Un camino para restar esta contribución a la isoterma C es asumir presión de gas cero ($P = 0$) la cantidad de gas fisisorbido es también cero. En ese caso uno puede construir una línea recta a través de los puntos en la región de alta presión de la isoterma C y extrapolar esta línea a la presión cero. El valor de V_m es leído donde la línea intercepta el eje de las ordenadas obtenido la

mayoría de las veces por regresión lineal de los puntos seleccionados. Esta aproximación está ilustrada en la figura 17.

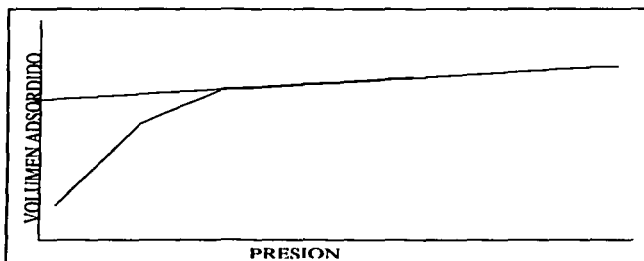


Figura 17. Estimación de V_m por extrapolación a presión cero. ($P = 0$)

BIBLIOGRAFÍA.

1. Motoyuk Suzuki., **Fundamental of adsorption** Proceedings of the fourth international conference on fundamentals of adsorption Kyoto, May 17 – 22, 1992.
2. Kayser H. Kayser, *wied. Ann* 14, 451 (1881)
3. Alfred Clark., **The theory of adsorption and catalysis.**, Academic Press., 1970.
4. Taylor, H. S., and Williamson., A. T., *J. Am. Chem. Soc.* 53, 2168 (1931)
5. B. Delmon and J.T. Yates., **Studies in surface science and catalysis.**, vol 80.
6. Brunauer, S. **the adsorption of gases and vapors**, University Press, Princeton, R.I. (1943)
7. Langmuir, I. *J. Am. Chem. Soc.*, 40, 1361 (1918)
8. Brunauer, S., Emmett, P.H. y Teller, E. *J. Am. Chem. Soc.*, 60, 309 (1938)
9. Foster, A.G.J. *J. Am. Chem. Soc.*, 769 (1945)
10. Hill, T.L. *J. Chem. Phys.*, 14, 236 (1948)
11. Young, D.M. y Corwell, A.D. **Physical adsorption of gases**, Butterwoths, Londres (1962)
12. Cassel, H.M. *J. Phys. Chem.*, 48, 195 (1944)
13. Hill, T. L. *J. Chem. Phys.*, 15, 767 (1947)
14. Hutting , G. F. *Mh. Chem.*, 78, 177 (1948)
15. Jura, J. y Harkins, W.D. *J. Am. Chem. Soc.*, 68, 1941 (1946)
16. Frumkin, A. y Slygin, A. *Acta Physicochim. URSS*, 3, 791 (1935)
17. McBain. J. W. y Bakr, A. M. *J. Am. Chem. Soc.*, 48, 690 (1926)
18. Burwell, Jr. R. *Adv. Cat.*, 26, 351 (1977)
19. Robert B. Anderson., **Experimental methods in catalytic research.**, Academic Press, New York And London 1968.

20. S. Lowell., Powder surface area and porosity., third edition., Chapman and Hall 1991.
21. J.M. Thomas, W. J. Thomas., Principles and practice of heterogeneous catalysis., VCH Publishers Inc., New York, NY (USA) 1997
22. P. W. Selwood., Chemisorption and magnetization, Academic Press, INC. 1975.
23. Richard I. Masel., Principles of adsorption and reaction on solid surfaces. John Wiley and Sons, INC. 1996.
24. Ian M. Campbell., Catalysis at surface. Chapman and hall (1988)
25. Israel E. Wachs., Characterization of catalytic materials, Butterwoth – Heinemann (1998).
26. Francis Delaney., Characterization of heterogeneous catalysis, Marcel Dekker, INC. 1984.
27. manual de operación del equipo Autosorb – 1, quantachrome company.
28. G.A. Somorjai., Fundamentos de química de superficies, alhambra (1975)
29. Michael L. Hair. Infrared spectroscopy in surface chemistry., Marcel Dekker, INC. New York 1967.
30. J. E. Benson and M. Boudart, J. catal. 4, 704 (1965).
31. Robert L. Augustine., heterogeneous catalysis for the synthetic chemist., Marcel Dekker, INC. New York 1996.

CAPITULO 4. FACTORES QUE DETERMINAN LA VIDA DE UN CATALIZADOR.

El propósito principal de este capítulo es definir y discutir los factores que provocan transformaciones en las propiedades físicas y químicas de un catalizador de uso industrial, se analizarán estos factores por separado sin perder de vista el hecho de que la desactivación de un catalizador puede ser efecto de uno o más factores simultáneos.

Comúnmente la vida de una carga de catalizador se determina por la conversión y selectividad adecuada del producto deseado. Entre los factores que controlan la selectividad se encuentran su formulación, tamaño de partícula y tamaño de poro, así como las condiciones de operación, mientras que la rapidez de conversión depende de la actividad intrínseca, estabilidad (resistencia a la sinterización en ausencia de contaminantes), transferencia de masa y del envenenamiento por diferentes contaminantes, la mayoría de los cuales son controlados por los factores antes mencionados [1].

Un contaminante puede ser una impureza que se deposite en la superficie del catalizador ya sea que esté presente en la corriente de alimentación al reactor o se forme durante las reacciones catalíticas de hidrocarburos, estas impurezas modifican la actividad y selectividad del catalizador. En un sistema de reacción complejo como el de reformación esto se traduce como una disminución de los productos deseados. Básicamente se tienen una gran variedad de factores que pueden provocar la desactivación de estos catalizadores, una guía para evitarla puede ser el conocimiento de las reactividades químicas acoplada con la habilidad de anticipar impurezas que puedan ser introducidas al proceso incluso en concentración de trazas.

La presencia de ciertos contaminantes hasta cierta concentración puede ser benéfica para estos sistemas, por ejemplo, durante el pre – tratamiento del catalizador de reformación se

lleva a cabo un “pasivado” o envenenamiento temporal con moléculas sulfhidrantes como pueden ser el metil, etil, o butil mercaptano entre otros, los cuales se adsorben en los sitios activos del catalizador y si no son adsorbidos demasiado fuerte, estos se desorben gradualmente, pero si la adsorción es fuerte el efecto de desactivación es permanente. Este tratamiento se hace con la intención de disminuir la actividad más no la selectividad, ya que al disminuir la actividad se desfavorecen reacciones no deseables que dan origen a la formación de compuestos ligeros, como el craqueo de hidrocarburos [2].

La desactivación y pérdida de selectividad de los catalizadores industriales puede ser provocada por la reducción del área metálica activa (sinterización), por adsorción irreversible de especies directamente sobre los sitios metálicos activos impidiendo el contacto de los reactivos con la superficie activa o por modificaciones en la textura del soporte ocasionadas por depósitos de carbón, los cuales estrechan o bloquean completamente la entrada de los poros impidiendo con esto la difusión o acceso de los reactivos a la superficie interna del catalizador [3].

Para un buen desempeño del catalizador se deben tener las propiedades adecuadas que requiera cada sistema y tener el control hasta donde sea posible de los factores que controlan dichas propiedades.

4.1 SELECTIVIDAD Y TAMAÑO DE PORO

Tal vez el requerimiento más importante de un catalizador de uso industrial es la selectividad, ya que en muchos procesos hay una posibilidad de formar productos no deseados. Prácticamente la selectividad es más importante que una alta actividad, además de que una baja actividad casi siempre se puede compensar por un incremento en el volumen del catalizador o un incremento en la temperatura de operación. Sin embargo la posibilidad de incrementar la temperatura es casi siempre limitada por una disminución en la selectividad, así la pérdida de esta propiedad más que la pérdida de actividad es la razón principal para cambiar un catalizador en un gran número de procesos [4]. Incluso si la pérdida de conversión es rápida, un catalizador puede seguir siendo utilizado debido a que la regeneración de la gran mayoría de estos catalizadores es relativamente fácil, un ejemplo bien conocido es el craqueo de hidrocarburos sobre catalizadores de zeolita, donde a pesar de su rápida carbonización, una fluidización y regeneración de la cama del catalizador son la base para que este proceso sea ampliamente utilizado. La selectividad también puede ser afectada por el tamaño de partícula y el tamaño de poro, por que al existir una variación en estas propiedades se afectan directamente efectos difusionales de transporte de masa y calor en la superficie del catalizador, los cuales pueden acelerar la rapidez de reacciones no deseadas [5].

La estructura de poro de un catalizador influye directamente en la resistencia de difusión de reacciones de envenenamiento y reacciones principales, la estructura de poro no solo afecta la difusividad de la especie gaseosa sino que también altera el área interna de los poros, el segundo efecto importante de la estructura de poro incluye el taponamiento de los poros durante el envenenamiento del catalizador, este fenómeno contribuye con una pérdida de actividad catalítica, a pesar de que los poros tienden a ser bloqueados cerca de su acceso.

4.2 EFECTO DEL TAMAÑO Y FORMA DE LAS PARTÍCULAS DE CATALIZADOR.

Las alteraciones en la presión de operación están ampliamente relacionadas con las modificaciones en el tamaño de partícula. En general mientras más pequeñas sean las partículas más grande es la caída de presión, es importante que las partículas de catalizador tengan suficiente resistencia al desmoronamiento durante la operación continua, de otro modo se incrementaría la caída de presión [6].

Principalmente en la ausencia de limitaciones de transferencia de masa, la rapidez de una reacción catalizada (definida por algunos autores como actividad intrínseca) está dada por una constante de rapidez específica, un número de sitios activos por unidad de área de fase activa, área superficial de fase activa por unidad de peso del catalizador y peso del catalizador, entre otros factores. En muchos de casos, una disminución de cualquiera de estos parámetros puede resultar en una disminución de la rapidez de conversión, el aumento de la temperatura de operación para compensar no es recomendable ya que no solo disminuye la selectividad si no que además puede incrementar equilibrios desfavorables, al mismo tiempo que se puede incrementar la rapidez de desactivación. Así la desactivación está asociada con cambios en el área superficial, cambios en el número de sitios activos por unidad de área y la cantidad de la fase activa[7,8].

La gran mayoría de los sistemas catalíticos industriales son sistemas complejos cuya composición y métodos de manufactura han sido alcanzados incluso empíricamente, en algunos casos debido a interacciones entre fases dispersas, soportes y promotores, es difícil definir con seguridad la naturaleza de la fase activa, esto hace difícil e incluso sin sentido tratar de hacer correlaciones exactas de desactivación con por ejemplo, pérdida de área superficial o cualquiera de los otros factores antes mencionados.

En efecto las limitaciones de transferencia de masa pueden elevarse y aumentar la desactivación debido al bloqueo físico de poros, vía reacciones no deseadas como la formación de coque o por depositación de otros materiales, la adsorción de agentes contaminantes tales como el cloruro de hidrógeno y el sulfuro de hidrógeno presentes en bajas concentraciones en la corriente de alimentación puede reducir el número de sitios activos. Además las reacciones que incluyen especies adsorbidas también pueden facilitar el sinterizado de la fase activa dispersada.

Lo mismo que el área superficial y la distribución y tamaño de poro, la resistencia a la atrición es particularmente importante ya que también influye en la rapidez de conversión y la selectividad. El tamaño de partícula y la forma pueden determinar el comportamiento hacia contaminantes, rapidez de transferencia de masa y calor y caída de presión a través del reactor. A pesar de que industrialmente es importante la variación de los esfuerzos de las partículas durante la operación, las fuerzas que actúan en el fondo de un reactor durante la operación son difíciles sino imposibles de medir experimentalmente, el cálculo requiere el coeficiente de fricción entre las partículas de catalizador y entre las partículas y las paredes del reactor, las partículas de catalizador deben tener suficiente resistencia a estas fuerzas. Incluso su rompimiento o desmoronamiento puede causar una mala distribución del gas a través de las camas de catalizador.

4.3 CONDICIONES DE OPERACIÓN

La rapidez de desactivación bajo condiciones normales de operación es lenta, en comparación con la rapidez de desactivación cuando existen cambios en las condiciones de operación, debido tal vez a un mal funcionamiento de la planta, por ejemplo, una disminución en la temperatura puede provocar condensación del líquido en los poros del catalizador y producir altas presiones en los poros debido a los efectos de la tensión superficial en los capilares suficiente en algunas ocasiones para fracturar la partícula [9].

En general bajo condiciones normales de operación, la vida de un catalizador está limitada por una sinterización térmica o por muy lentas velocidades de envenenamiento por cualquier contaminante o carbonización. Inicialmente es posible pensar que la pérdida de actividad puede ser debido a cambios estructurales, pero diferentes investigadores coinciden en que la pérdida de actividad es debida principalmente a la sinterización de la fase activa. En la práctica, la vida de un catalizador puede ser acortada por factores como altos niveles de contaminantes en la corriente de alimentación, por perturbaciones en las condiciones de operación o por carbonización del catalizador. El catalizador por sí mismo es muy estable con respecto a la sinterización térmica si está correctamente formulado, su vida está prolongada en muchas plantas por el uso de pequeñas guardas del mismo catalizador las cuales remueven las impurezas antes de que estas entren a la carga de catalizador principal y periódicamente el catalizador de las guardas es cambiado por catalizador fresco.

BIBLIOGRAFÍA.

- 1.- "Catalyst deactivation" Ed. Delmon B. And Froment G. F. Elsevier, Amsterdam (1987).
- 2.- "Catalyst poisoning" L. Louis Hegedus, Robert W. McCabe; Marecl Dekker, INC., New York (1984).
- 3.- " Catalyst deactivation" Eugene E. Petersen, Alexis T. Bell, Marcel Dekker, INC., New York (1987).
- 4.- Idem 1
- 5.- " The influence of platinum particle size on the activity and selectivity of reforming reaction" H. Arai and T. Seiyama, M. Harakawa and H. Tominaga elsevier Scientific publishing company, Amsterdam (1980).
- 6.- S. Ergon, Chem. Eng. Prog. 48 (1952) 89.
- 7.- C.N. Satterfield, Mass Transfer in heterogeneous catalysis, M.I.T. press, (1970).
- 8.- G. F. Froment and K. W. Bischoff, Chemical Reactor Analysis And Design, J. Wiley, (1979).
- 9.- Idem 1.

CAPITULO 5. SECCIÓN EXPERIMENTAL.

5.1 IDENTIFICACIÓN DE LAS MUESTRAS

Para el desarrollo de este trabajo se cuenta con muestras regeneradas y muestras con carbón del catalizador industrial Pt- Sn/ Al₂O₃, provenientes del mismo reactor de reformación, tomadas en diferentes fechas de operación. El primer lote de catalizadores consta de ocho muestras tomadas a lo largo del mes de Mayo y Junio del año 2000, para diferenciarlas se identificarán por la letra inicial del mes en el cual fueron muestreadas seguidas por una R o C dependiendo si la muestra se encuentra regenerada o no regenerada respectivamente, seguidos por la fecha exacta, así, la muestra identificada como MR15, indica que es una muestra del mes de Mayo que ha sido regenerada y muestreada el día 15 del mismo mes, el segundo lote consta de diez muestras tomadas en el mes de Febrero del año 2001, cinco se encuentran carbonizadas y las otras cinco son muestras que han sido regeneradas, el criterio de identificación es el mismo que en el primer lote. Además de estos dos lotes se cuenta con una muestra nueva que tomaremos como referencia para comparar propiedades y una muestra de descarga del catalizador, la cual marcaremos como agotada. Todas las muestras son identificadas en la tabla 3.

ESTE LIBRO NO SALE
DE LA BIBLIOTECA

Tabla 3. Identificación de las muestras de catalizador Pt – Sn/ Al₂O₃.

Num.	Fecha de muestreo	Característica	Identificación
1		Nuevo	Nvo
2	Mayo 15 2000	Regenerado	MR15
3	Mayo 19 2000	Regenerado	MR19
4	Mayo 22 2000	Regenerado	MR22
5	Mayo 29 2000	Regenerado	MR29
6	Junio 05 2000	Regenerado	JR5
7	Junio 12 2000	Regenerado	JR12
8	Junio 19 2000	Regenerado	JR19
9	Junio 26 2000	Regenerado	JR26
10	Febrero 12 2001	Carbonizada	FC12
11	Febrero 14 2001	Carbonizada	FC14
12	Febrero 17 2001	Carbonizada	FC17
13	Febrero 22 2001	Carbonizada	FC22
14	Febrero 28 2001	Carbonizada	FC28
15	Febrero 12 2001	Regenerado	FR12
16	Febrero 14 2001	Regenerado	FR14
17	Febrero 17 2001	Regenerado	FR17
18	Febrero 22 2001	Regenerado	FR22
19	Febrero 28 2001	Regenerado	FR28
20		Agotada	Agot

5.2 PROCEDIMIENTOS

5.2.1 ADSORCIÓN FÍSICA

DETERMINACIÓN DE PROPIEDADES TEXTURALES

El área superficial, el volumen, tamaño, así como la distribución de tamaño de poro fueron determinados utilizando adsorción - desorción de Nitrógeno a 77 K en un equipo AUTOSORB - 1, cada muestra fue pretratada antes de ser colocada en la celda de fisiorción, las muestras de 0.1 gramo se colocaron en las estaciones de desgasificación del mismo equipo en donde se sometieron a una presión de vacío de 10^{-5} mmHg a una temperatura de 573 K por 12 horas. Para llevar a cabo la construcción de las gráficas de las líneas de adsorción - desorción se inyectan cantidades conocidas de Nitrógeno, se registra una presión (P) y se relaciona con la presión de saturación de nitrógeno líquido a 77 K (P_0), relación que se registra con el volumen de nitrógeno adsorbido en cada uno de los puntos, de los veinte puntos (diez de adsorción, diez de desorción) utilizados para la construcción de estas gráficas, los primeros cinco puntos son para determinar el área BET. Los resultados de tamaño y distribución de tamaño de poro fueron determinados utilizando los datos obtenidos entre 0.4 en la escala de presión relativa (P/P_0) de la línea de adsorción y 0.4 de la línea de desorción, esto porque en esta zona se asegura una diferencia entre las líneas de adsorción - desorción. Para el cálculo del volumen de poro se utilizó el punto en donde la presión relativa es casi uno.

Los datos experimentales de volumen de gas adsorbido Vs la presión relativa se procesan en un programa que obtiene el volumen de la monocapa superficial, dato a partir del cual se calculan las demás propiedades texturales.

5.2.2 ADSORCIÓN QUÍMICA

DETERMINACIÓN DE ACIDEZ

Las pruebas de quimisorción de amoníaco fueron realizadas a 313 K en el equipo AUTOSORB – 1, las muestras de 0.1 gramo fueron pretratadas una presión de vacío de 10^{-5} mmHg y una temperatura de 573 K por un tiempo de 12 horas, aquí se inyectan a la celda de quimisorción pequeñas cantidades de amoníaco que por su carácter básico se adsorbe en los sitios ácidos del catalizador, se estabiliza una presión y se determina el volumen de gas adsorbido, tomando en cuenta que cada molécula del gas se adsorbe en un sitio ácido, se puede saber directamente el número de sitios ácidos por gramo de catalizador. Como se presenta adsorción fuerte y débil en la superficie del catalizador, solo se trabaja con los datos de adsorción fuerte para determinar el número total de sitios ácidos.

5.2.3 TITULACIONES HIDROGENO - OXÍGENO.

DETERMINACIÓN DE DISPERSIÓN Y ÁREA METÁLICA

Con la intención de conocer la dispersión del elemento metálico, se utilizó un método ampliamente utilizado en la caracterización de catalizadores monometálicos (Pt / alúmina), suponemos que las titulaciones hidrógeno – oxígeno (H_2 / O_2) tienen la misma aplicación en catalizadores bimetálicos, los resultados de tamaño de cristal, área de superficie metálica y dispersión se lograron tomando en cuenta la contribución del hidrógeno y el oxígeno captados por parte del estaño, el platino o la posible aleación que pueda existir entre estos dos elementos metálicos, el procedimiento consiste en realizar una serie de etapas de pretratamiento de la siguiente manera: se reducen las muestras en un flujo de hidrógeno en una temperatura de 400 °C. por un tiempo de 60 minutos, se remueve el hidrógeno no adsorbido, para posteriormente someter la muestra a un flujo de oxígeno a una

temperatura de 40°C por otros 60 minutos, enseguida se hace pasar un flujo de hidrógeno con la intención de titular el oxígeno que se halla quedado adsorbido en el catalizador, con el método de extrapolación se determina el volumen adsorbido el cual se utiliza para calcular las propiedades antes mencionadas.

Los valores que aquí se reportan son meramente comparativos, ya que se aplican a una muestra nueva y a una muestra agotada con la intención de observar variaciones en tamaño de cristal, dispersión y área de superficie metálica.

5.2.4 ESPECTROSCOPIA POR ENERGÍA DISPERSIVA DE LOS ELECTRONES.

ANÁLISIS ELEMENTAL DEL CATALIZADOR.

Se realizó el estudio de análisis elemental con la intención de verificar los elementos que componen el catalizador y los que se encuentren soportados en su superficie, al mismo tiempo que nos permite conocer las concentraciones promedio de dichos elementos.

Los resultados obtenidos se encuentran entre los valores estándares reportados para los catalizadores industriales de reformación, dichos resultados se reportan en el anexo I.

CAPITULO 6. RESULTADOS Y ANÁLISIS DE RESULTADOS

En el transcurso de este capítulo se ilustrará de manera gráfica la modificación de las propiedades texturales en un determinado tiempo de operación, así como una comparación de las propiedades de los catalizadores antes y después de regenerar, se mostrará el efecto del carbón en la acidez y en las propiedades texturales, así como el efecto que tiene la variación de la concentración de cloro en la superficie del catalizador en la acidez

A continuación se presentan de manera resumida los resultados obtenidos en cada una de las pruebas de caracterización tanto de fisiorción como de quimisorción.

Tabla 4. Resultados de las pruebas de fisiorción y quimisorción.

	Muestra	Area BET m ² / gramo	Vol. De poro cc / gramo	Tamaño de poro A°	Acidez mmol/g
1	Nvo.	213.8	0.823	150	0.416
2	MR15	185.8	0.810	169	0.283
3	MR19	172.4	0.795	178	0.292
4	MR22	166.3			
5	MR29	169.9	0.786	179	0.199
6	JR5	177.7	0.810	180	0.170
7	JR12	175.0	0.780	174	0.306
8	JR19	160.4	0.751	187	0.219
9	JR26	165.4	0.789	185	0.274
10	Agot.	138.1	0.731	204	0.280

Se conocen los valores del porcentaje de cloro así, como el porcentaje de carbón del lote de muestras del mes de Febrero, estos fueron utilizados con el fin de observar el comportamiento de las propiedades físicas y químicas conforme varía la concentración de carbón en la superficie del catalizador. Los valores se reportan en la tabla 5.

Tabla 5. Concentración de carbón y cloro en el lote de muestras del mes de Febrero.

Muestra	% en peso de cloro	% en peso de carbón	Area BET m ² / gramo	Vol. De poro cc / gramo	Tamaño de poro A°	Acidez mmol/g
FC12	1.04	4.65	157.1	0.741	182	0.362
FC14	1.09	4.86	158.1	0.759	183.9	
FC17	1.02	4.59	159.3	0.734	177.9	0.208
FC22	1.07	4.07	157.0	0.763	185.8	0.291
FC28	1.04	5.55	154.3	1.38	188	0.305
FR12	1.08	0.19	165.1	0.813	190	0.278
FR14	1.1	0.11	169.2	0.855	192.7	
FR17	1.1	0.1	168.7	0.801	183.9	0.340
FR22	1.11	0.21	169.8	0.832	188.3	0.302
FR28	1.04	0.17	175.3	0.815	179.4	0.311

MODIFICACIÓN DE LAS PROPIEDADES TEXTURALES.

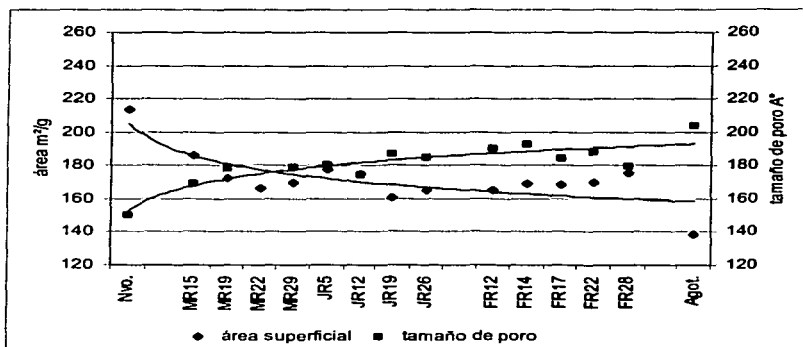


Figura 18. Área BET y tamaño de poro de todas las muestras regeneradas

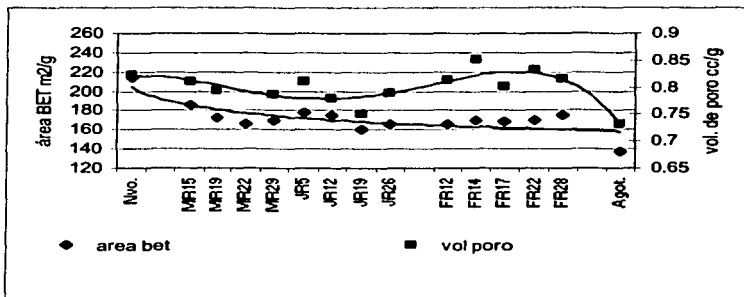


Figura 19. área BET y volumen de poro de todas las muestras regeneradas

La figura 18 en la que se relaciona el área superficial BET y el tamaño de poro de todas las muestras regeneradas, se observa una disminución del área superficial y un aumento en el tamaño de poro de las muestras, este comportamiento puede deberse al rompimiento de las paredes internas que se lleva a cabo por los esfuerzos a los cuales se somete la partícula durante la operación, después de la regeneración o durante el transporte a través de todos los reactores.

En la figura 19 se puede apreciar que el volumen de poro disminuye, lo que quiere decir que después de cada ciclo de regeneración o después de cierto tiempo de ser utilizado, el catalizador puede perder selectividad o actividad por modificaciones en la textura, las cuales se ven reflejadas como disminución en el área superficial, en aumento del tamaño de poro y disminución del volumen de poro.

Durante la operación existe reposición del catalizador, eso explica la disminución en el tamaño de poro y la tendencia ascendente en área y volumen de poro que se presenta en la zona del 29 de mayo al 12 de Junio, y del mes de Febrero, como se observa en las figuras 18 y 19.

EFFECTO DEL CARBÓN EN LAS PROPIEDADES TEXTURALES

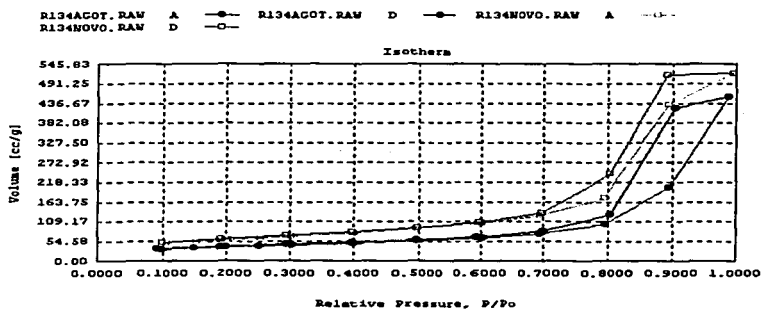


Figura 20. Comparación de las isoterms adsorción – desorción de la muestras nueva y agotada

En la figura 20 se muestra la comparación entre las isoterms de adsorción – desorción de los catalizadores nuevo y agotado, se observa una diferencia entre la histeresis de estos dos catalizadores. De acuerdo con la IUPAC [1], al existir una diferencia en las formas de las isoterms, es posible que existan cambios en la estructura de los poros presentes en las muestras, esto debido a la depósitos de carbón en la superficie de la muestra agotada.

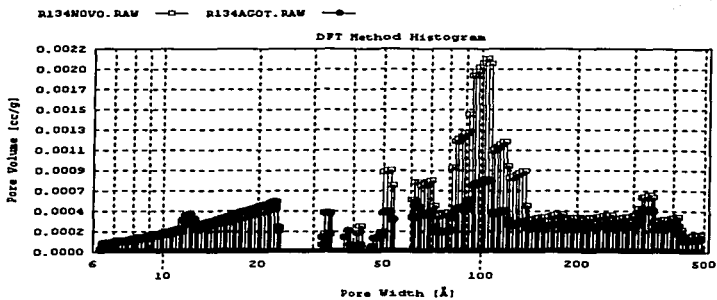


Figura 21. Histogramas de distribución de tamaño de poro de las muestras nueva y agotada.

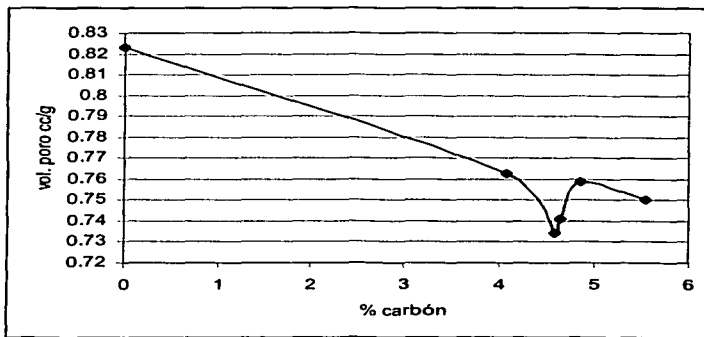


Figura 22. Efecto del porcentaje de carbón en el volumen de poro.

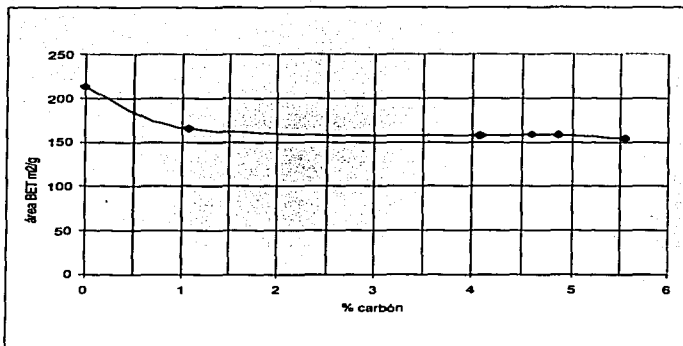


Figura 23. Efecto del porcentaje de carbón en el área BET

Se sabe que la selectividad, lo mismo que la actividad catalítica del catalizador Pt-Sn / alúmina se ven modificadas después de cierto tiempo de uso. Una de las razones es la formación de carbón en la superficie del catalizador. En la figura 21 se observa que la carbonización modifica el volumen de poro, lo que significa una menor cantidad de espacio vacío por gramo de muestra, es decir, existe una obstrucción de los poros del catalizador debido a los depósitos de carbón, lo cual también se ve reflejado en la disminución del tamaño de poro. La figura 22 muestra que entre mayor es el porcentaje de carbón depositado en la superficie, menor es la cantidad de espacios vacíos y por lo tanto de área superficial como se muestra en la figura 23.

Con la intención de observar la variación de las propiedades texturales con respecto al porcentaje de carbón presente en las muestras, de la serie de resultados del mes de Febrero se ordenaron las muestras de menor a mayor porcentaje con sus respectivos valores no importando la fecha de muestreo.

COMPARACIÓN DE LAS PROPIEDADES TEXTURALES DE LOS CATALIZADORES ANTES Y DESPUÉS DE REGENERAR.

Para poder hacer esta comparación se muestreó el mismo día catalizador regenerado y antes de regenerar durante el mes de Febrero del 2001, en el eje de las abscisas se presenta la identificación de las fechas de muestreo, la letra inicial corresponde la nombre del mes y el número indica el día.

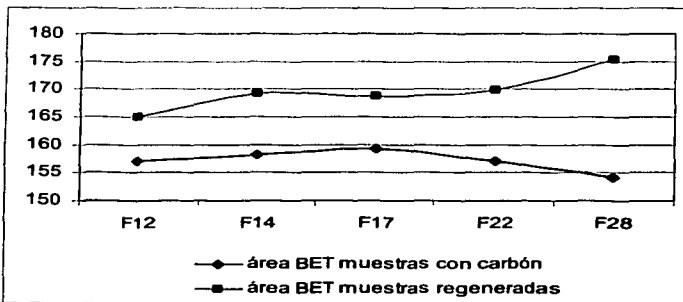


Figura 24. Área BET de muestras antes y después de regenerar

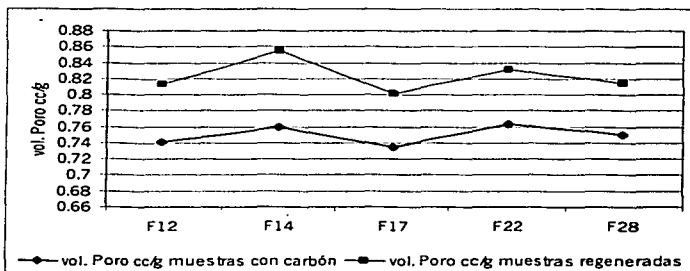


Figura 25. Volumen de poro de los catalizadores antes y después de regenerar

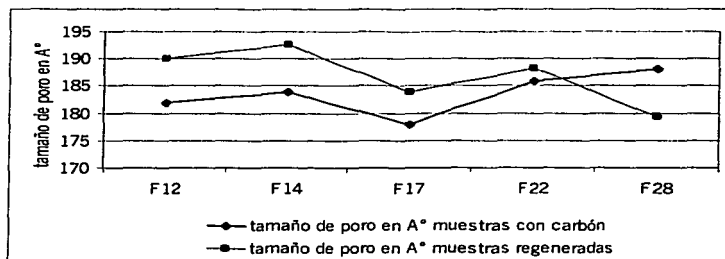


Figura 26. Tamaño de poro de los catalizadores antes y después de regenerar.

En este periodo de operación se observa en la figura 24 que después de regenerar el catalizador existe una recuperación del 7 % del área BET, se hace evidente una recuperación del 9 % de los espacios vacíos por gramo de catalizador lo que se relaciona con la aparición de poros de mayor tamaño como se muestra en la figura 25 y 26 respectivamente.

EFFECTO DEL CARBÓN Y EL PORCENTAJE DE CLORO EN LA ACIDEZ

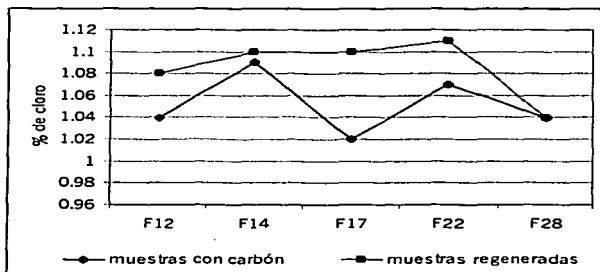


Figura 27. Porcentaje de cloro en muestras regeneradas y muestras con carbón.

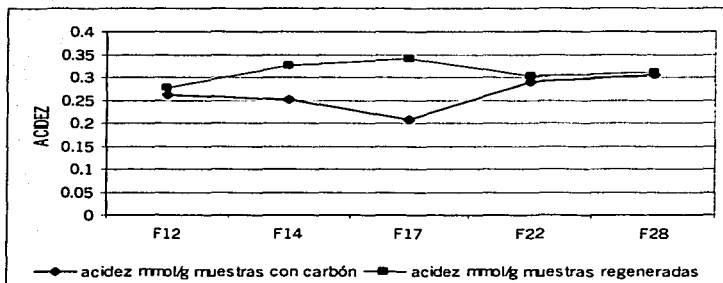


Figura 28. Comparación de la acidez de las muestras regeneradas y muestras con carbón.

La figura 27 muestra una pérdida en la concentración de cloro de hasta un 7% en los catalizadores con carbón lo cual indica que durante la operación existe una pérdida de cloro que se puede deber a la presencia de agua en la carga y en el gas de recirculación, esta agua tiende a formar compuestos con el cloro del catalizador.

La pérdida de cloro disminuye hasta un 14% la acidez (Figura 28) y con esto la actividad ácida que necesitan algunas reacciones de reformación, la pérdida es compensada en el proceso de regeneración. para mantener el contenido de cloruros en el catalizador

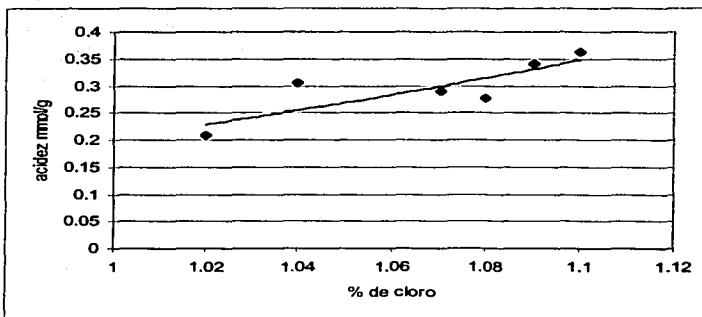


Figura 29. Influencia del porcentaje de cloro en la acidez.

Además de mantener la acidez de los catalizadores, el cloro cumple con otras funciones. En el catalizador la superficie del aluminio está rodeada por oxígeno, cloro y grupos hidroxilo, que pueden aceptar átomos de hidrógeno, los cuales al adsorberse en el elemento metálico pueden migrar hacia los hidrocarburos insaturados adsorbidos en la superficie y prevenir la formación de coque, el cloro es el elemento que puede aceptar más fácilmente esos protones y por eso es importante mantener un porcentaje adecuado en la superficie [2].

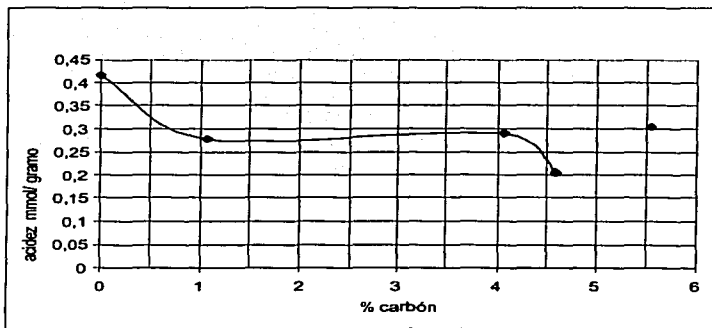


Figura 30. Efecto del porcentaje de carbón en la acidez de la superficie

La acidez, lo mismo que el tamaño de poro se ven afectados por el depósito de carbón en la superficie, los cambios mencionados en la acidez se pueden observar en la figura 30, en donde se muestra la disminución de esta propiedad conforme aumenta el porcentaje de carbón, esto de acuerdo con los trabajos de Bernd Schröder [3] y C.L. Li [4] posiblemente se deba a que los depósitos de carbón cubren los sitios metálicos activos y obviamente algunos de los sitios activos del soporte, evitando el contacto de estos sitios activos con los reactivos, lo que nos lleva a suponer que este es otro de los factores que afecta la selectividad y actividad de estos catalizadores.

TITULACIONES HIDROGENO – OXÍGENO

Tabla 6. Comparación de resultados de las titulaciones Hidrógeno – oxígeno de la muestra nueva y agotada.

MUESTRA	ÁREA DE LA SUPERFICIE METALICA	DISPERSIÓN DEL METAL (valores de referencia)	TAMAÑO PROMEDIO DEL CRISTAL
NUEVA	3.779 m ² /g	100% (470.8 %)*	2.405 A°
AGOTADA	2.814 m ² /g	75% (350.6 %)*	3.230 A°

* valores encontrados experimentalmente.

En los resultados de las titulaciones de la muestra agotada se nota una pérdida del 25 % del área de la superficie metálica, un aumento del 35 % del tamaño promedio del cristal y una disminución del 25% de la dispersión del metal con respecto a los resultados de la muestra nueva, esto quiere decir, que la cantidad de metal accesible a los reactivos que necesitan de los sitios metálicos para reaccionar se ve disminuida y se puede reflejar en una disminución de la actividad de estos catalizadores.

COMPARACION DE ACIDEZ Y PROPIEDADES TEXTURALES DE MUESTRA NUEVA Y AGOTADA.

Tabla 7. valores de acidez y propiedades texturales de la muestra nueva y agotada

	Muestra	Area BET m ² / gramo	Vol. De poro cc / gramo	Tamaño de poro A°	Acidez mmol/g
1	Nvo.	213.8	0.823	150	0.416
2	Agot.	138.1	0.731	204	0.280

En la tabla 7 se muestra que existe diferencia en todos los valores de las propiedades texturales y de la acidez del catalizador nuevo y el agotado, existe una pérdida del 35% del área BET que se relaciona con un crecimiento del 36% del tamaño de los poros, una disminución del 12% de los espacios vacíos por gramo de catalizador y una pérdida de la acidez del 33%. Así, entre otros factores, la desactivación de estos catalizadores es producida por la formación de coque en la superficie y por la pérdida de área metálica. Entre estos factores se encuentran pérdida del área BET, del área metálica y de la acidez

BIBLIOGRAFÍA.

1. Singh et al., Ind. Eng. Chem. Res., (1985).
2. Optimum chlorine on naphtha reforming catalyst regarding deactivation by coke formation; J.M. Parera, N.S Figoli ., instituto de investigaciones en catálisis y petroquímica.
3. Selective deactivation of a bifunctional reforming catalyst., Bernd Schröder, Christel Salzer, Fritz Turek., Ind. Eng. Chem. Res. 1991, 30, 326 – 330.
4. Coke formation on an industrial reforming Pt – Sn/ g - Al₂O₃ catalyst., C. L. Li, ovaro, X. Bokhimi, E. Muñoz, J.L. Boldú., catalysis letter 65 (2000) 209- 216.

CONCLUSIONES.

Basándose en los resultados obtenidos en la experimentación, se plantean las siguientes conclusiones:

1. Existe variación en las propiedades texturales de los catalizadores que pueden estar relacionados con el uso continuo y los ciclos de regeneración, el sólido que está identificado como agotado muestra una disminución del 35% del área superficial BET en comparación con el resultado del catalizador nuevo, el número de espacios vacíos por gramo de catalizador disminuyen en un 12% debido al carbón depositado en la superficie, mientras que aparecen poros 36% más grandes que los encontrados en el catalizador nuevo, la mayoría de estas propiedades se ven afectadas principalmente por el rompimiento de las paredes internas ocasionado tal vez por las altas temperaturas alcanzadas durante el proceso de regeneración.
2. En la muestra agotada la cantidad de área metálica se ve disminuida en un 25%, al mismo tiempo que se encuentra un aumento del 35% en el tamaño de cristal, mientras que el resultado de dispersión disminuye en un 25% con respecto a los resultados de la muestra nueva.
3. Durante la operación se llega a perder hasta un 7% en peso del cloro adsorbido en la superficie, lo cual se refleja en una pérdida de acidez del 14%, razón por la cual es necesario reponer el cloro en cada proceso de regeneración.
4. Después de cada regeneración existe una recuperación hasta del 7% del área superficial BET y un 9% de los espacios vacíos por gramo de catalizador.

5. Se observa una disminución de la acidez relacionada con la cantidad de carbón depositado en la superficie del soporte el cual bloquea algunos sitios ácidos del mismo soporte, existe también bloqueo de poros del catalizador que se refleja en una disminución del área superficial, tamaño y volumen de poro.

ANEXO 1

ISIS Quant Batch Summary Listed at
Operator: IVAN PUENTE LEE
Client: Dr. Jorge Alcaraz
Job: Pastillas

10:33:30 AM on 10/28/02

Batch Name: NWR134 (2)

Quant Method SEMQuant
Element List O K/Al K/Cl K/Sn L/Pt M
Processing Option Analysed all elements normalised
Correction Type ZAF4
Number of samples 254

	Item	Min	Max	Mean	Stddev
Elem†	O K	37.570	47.410	42.436	1.046
Elem†	Al K	50.750	60.230	55.438	0.988
Elem†	Cl K	1.020	1.550	1.301	0.089
Elem†	Sn L	0.090	0.860	0.424	0.136
Elem†	Pt M	-0.070	0.860	0.402	0.161
Std Corr	O K	0.770	0.770	0.770	0.000
Std Corr	Al K	0.970	0.970	0.970	0.000
Std Corr	Cl K	1.020	1.020	1.020	0.000
Std Corr	Sn L	1.010	1.010	1.010	0.000
Std Corr	Pt M	1.050	1.050	1.050	0.000
Atomic†	O K	50.750	60.740	55.842	1.045
Atomic†	Al K	38.560	48.250	43.267	1.013
Atomic†	Cl K	0.590	0.950	0.773	0.055
Atomic†	Sn L	0.020	0.150	0.075	0.025
Atomic†	Pt M	-0.010	0.090	0.043	0.018