

**UNIVERSIDAD CATÓLICA DE SANTA MARÍA**  
**ESCUELA PROFESIONAL DE INGENIERÍA MECÁNICA,**  
**INGENIERÍA MECÁNICA ELÉCTRICA Y MECATRÓNICA**



**“OBTENCIÓN Y ESTUDIO DE LA ESTABILIDAD  
MECÁNICA Y TÉRMICA DE CATALIZADORES DE  
COBRE SOPORTADO EN ALÚMINA”**

**TESIS PRESENTADA POR EL BACHILLER:**

OSCAR ARMANDO TORRES BRUNO

**PARA OPTAR EL TÍTULO DE:**

INGENIERO MECÁNICO ELÉCTRICO

**AREQUIPA PERU**

**-2015 -**

## RESUMEN

En el presente trabajo se realizó el estudio de la resistencia a la compresión y dureza de un catalizador de Cobre estructurados por dos métodos: Compresión y Coating.

La selección y el diseño de un reactor catalítico dependen por una parte del tipo de proceso y por otra de sus variables fundamentales tales como por ejemplo el tiempo de residencia de los sustratos, temperatura del sistema, la presión, la transferencia de masa entre diversas fases, las propiedades de los reactivos, y los **catalizadores disponibles**.

Se evalúa la estabilidad térmica del catalizador obtenido por compresión el cual es sometido a tres ciclos de envejecimiento a 900 °C por tres horas, con el objeto de caracterizar sus propiedades físicas y mecánicas al ser sometido a una temperatura severa.

Por otro lado la preparación de catalizadores soportados preparados por “coating” incluyó el desarrollo de una técnica adecuada para lograr una capa de Alúmina porosa en la periferia del material cerámico

Se analizaron propiedades físicas de los catalizadores como la densidad, sus propiedades mecánicas como la resistencia a la compresión y la dureza antes y después de ser sometidas a tratamientos térmicos de envejecimiento, como es el caso de los catalizadores obtenido por compresión; y durante las etapas de acondicionamiento de los Núcleos Cerámicos (NC), impregnación y calcinación como es el caso de los catalizadores obtenidos por Coating.

Se encontró que los catalizadores obtenidos por compresión tienden a disminuir su resistencia a la compresión a mayor número de ciclos de envejecimientos, mientras que la dureza tiene un comportamiento inverso es decir aumenta; y en el caso de los catalizadores obtenidos por Coating las propiedades mecánicas de dureza y resistencia a la compresión de los Núcleos Cerámicos disminuye a medida que son sometidos a los procesos de adecuación, impregnación y calcinación.

## ABSTRACT

The selection and design of a catalytic reactor depends partly on the type of process and on the other of its key variables such as for example the residence time of the substrates, system temperature, pressure, mass transfer between the various phases the properties of the reagents, and catalysts available.

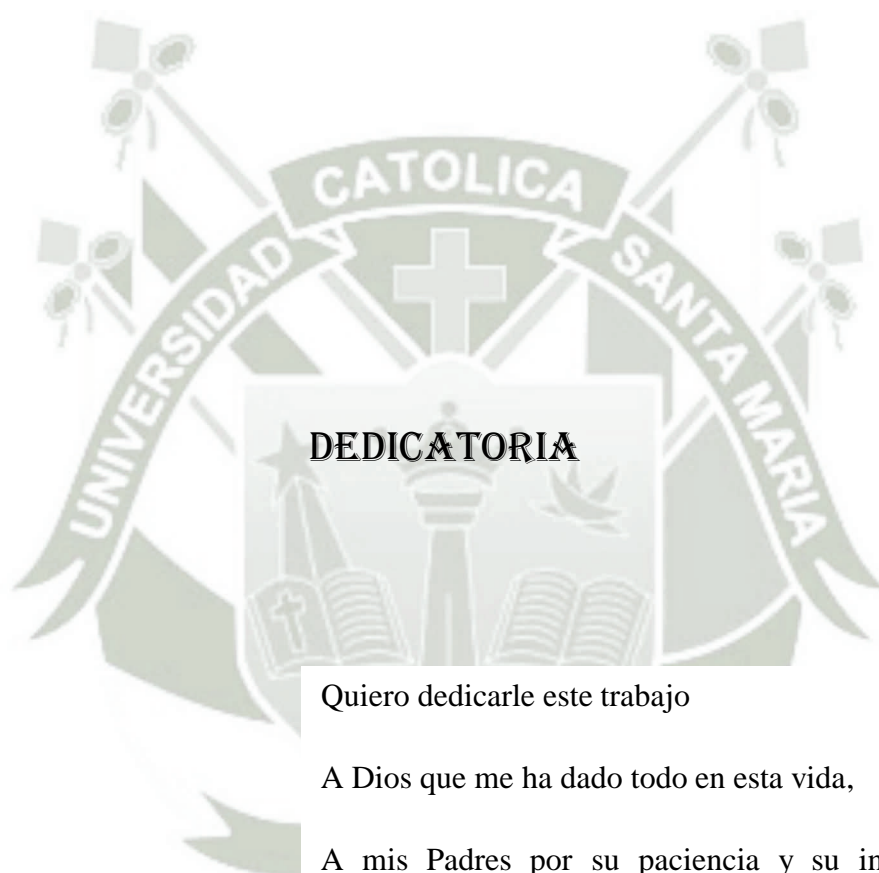
Compression and Coating: In this paper the study of compressive strength and hardness of a copper catalyst obtained by two methods was performed.

The thermal stability of the catalyst obtained by compression which is subjected to three cycles of aging at 900 ° C for three hours in order to characterize their physical and mechanical properties when subjected to a severe temperature properties were evaluated.

Moreover the preparation of supported catalysts prepared by "coating" included the development of a suitable technique to achieve a layer of porous alumina in the periphery of the ceramic

Physical properties of the catalysts as the density, mechanical properties such as compressive strength and hardness before and after being subjected to aging heat treatments were analyzed, as is the case of catalysts obtained by compression; and during the conditioning steps of ceramic cores (NC), impregnation and calcination as in the case of catalysts obtained by coating.

It was found that the catalysts obtained by compression tend to decrease its resistance to compression cycles more agings, while the hardness has an inverse behavior that is increased; and in the case of catalysts obtained by mechanical properties Coating hardness and compressive strength of the ceramic cores decreases as they are subjected to matching processes, impregnation and calcination.



## **DEDICATORIA**

Quiero dedicarle este trabajo

A Dios que me ha dado todo en esta vida,

A mis Padres por su paciencia y su incondicional apoyo;

A mi Esposa por ser mi gran fortaleza y compañera,

A mi hijita Lucia Antonela por ser mi razón de vivir y por quien luchar todos los días.

## INDICE GENERAL

### CAPÍTULO I: GENERALIDADES

1.1 Introducción.....	1
1.2 Objetivos.....	1
1.2.1 Objetivo Principal.....	1
1.2.2 Objetivos Específicos .....	2
1.3 Justificación .....	2

### CAPÍTULO II MARCO TEÓRICO

2.1 Necesidades de catalizadores para procesos industriales .....	3
2.2 Definición de Catalizadores.....	6
2.3 Componentes del Catalizador.....	6
2.4 Soportes para catalizadores .....	7
2.5 Descripción y obtención de Alúmina .....	7
2.5.1 Descomposición de la alúmina.....	9
2.6 Desactivación de Catalizadores.....	11
2.7 Regeneración de los Catalizadores.....	11
2.8 El catalizador y las velocidades de los fenómenos implicados en la transformación.....	11
2.8.1 Comportamiento del catalizador: Actividad, selectividad y vida.....	11
2.8.2 Transporte en el interior de los catalizadores sólidos.....	13
2.8.3 El ciclo catalítico en la superficie de los sólidos .....	16
2.9 La elección de los materiales catalíticos y de los modos de utilización.....	21
2.10 Catalizadores Sólidos .....	23

2.11 Estabilidad de los Catalizadores .....	26
2.12 Métodos de obtención de los soportes del catalizador .....	26
2.12.1 Soporte preparados por Compresión .....	27
2.12.2 Soporte preparados por Coating .....	27

### **CAPÍTULO III: METODOLOGÍA EXPERIMENTAL**

3.1. Materiales y equipos de ensayo .....	33
3.1.1. Materiales .....	33
3.1.2. Equipos .....	36
3.2. Metodología.....	41
3.2.1. Preparación de Catalizadores .....	41
3.2.1.1. Catalizadores obtenidos por Compresión .....	41
3.2.1.2. Método Coating .....	44
3.2.2. Caracterización de Catalizadores .....	55
3.2.2.1. Microscopía Óptica.....	55
3.2.2.2. Determinación de la densidad.....	56
3.2.3. Caracterización mecánica .....	56
3.2.3.1. Ensayo de compresión Simple.....	56
3.2.3.2. Ensayo de dureza Shore A.....	58
3.2.3.3 Ensayo de envejecimiento .....	59

## CAPÍTULO IV: ANÁLISIS Y DISCUSIÓN DE RESULTADOS

4.1 Resultados de la los métodos de conformación de la estructura del soporte.....	60
4.1.1. Por compresión.....	60
4.1.2. Por coating.....	62
4.1.2.1 Resultados de la elección y acondicionamiento de soportes inertes: NC.....	62
4.1.2.2 Resultados de la obtención de la Bohemita .....	64
4.1.2.2.1 Valoración Potenciométrica del Sistema $Al_2(SO_4)_3$ .....	64
4.1.2.3 Resultados de la Deposición del “coating” de bohemita, Impregnación con Nitrato de Cobre y calcinación.....	66
4.2 Resultados Propiedades Mecánicas .....	68
4.2.1 Ensayo de compresión.....	68
A. Resultados de los catalizadores obtenidos por el método por Compresión.....	69
B. Resultados del método COATING .....	70
4.2.2 Análisis Mecánico por Dureza .....	72
4.2.3 Ensayo de envejecimiento .....	73
4.3 Resultados de la densidad.....	77
CONCLUSIONES .....	80
RECOMENDACIONES .....	81
REFERENCIAS BILIOGRÁFICAS .....	82
ANEXOS .....	86

## ABREVIATURAS

NaOH	_____	Hidróxido de Sodio
CuNO <sub>3</sub>	_____	Nitrato de Cobre
CuNO <sub>3</sub> .2H <sub>2</sub> O	_____	Nitrato de Cobre Dihidratado
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	_____	Alúmina
Al <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub>	_____	Sulfato de Aluminio
HNO <sub>3</sub>	_____	Ácido Nítrico
HF	_____	Ácido Fluorhídrico
NC	_____	Núcleo Cerámico

## CAPÍTULO I

### GENERALIDADES

#### 1.1 INTRODUCCIÓN

La selección y el diseño de un reactor catalítico dependen por una parte del tipo de proceso y por otra de sus variables fundamentales tales como por ejemplo el tiempo de residencia de los sustratos, temperatura del sistema, la presión, la transferencia de masa entre diversas fases, las propiedades de los reactivos, y los **catalizadores disponibles**.

Las reacciones en fase gaseosa en presencia de catalizadores sólidos tienen numerosas ventajas técnicas, como la de ser realizadas por lo general continuamente desde baja hasta media presión. En comparación con los procesos de fase líquida, requieren generalmente temperaturas más altas de reacción y por lo tanto una estabilidad térmica en los materiales, los productos, y los catalizadores. Por esta razón, la selectividad de procesos en fase gaseosa es a menudo más baja que la de procesos en fase líquida.

En este proyecto, se pretende dar una visión de las características que deben cumplir los catalizadores para ser utilizados en un microreactor que trabaja a altas presiones y temperaturas elevadas. El proyecto comprende el planteamiento de experimentos, analizar resultados e intentar en la medida de lo posible realizar un estudio preliminar del proceso de obtención de catalizadores de cobre soportados en Alúmina. Todo esto se realiza a escala de laboratorio, mediante el diseño de un prototipo de catalizador.

#### 1.2 OBJETIVOS

##### 1.2.1 OBJETIVO PRINCIPAL

Obtener catalizadores de cobre soportado en alúmina.

### 1.2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Determinar la Resistencia a la compresión de los catalizadores obtenidos.
- Determinar la Resistencia a la compresión de los catalizadores de cobre soportado en alúmina envejecidos.

### 1.3 JUSTIFICACIÓN

Los catalizadores intervienen en muchos procesos industriales. Así mismo, la mayoría de los procesos “biológicamente” significativos son catalizados. La investigación en catálisis es uno de los principales campos en ciencia aplicada e involucra muchas áreas de la química, especialmente en química organometálica y ciencia de materiales. Las reacciones catalíticas son las preferidas en la química verde para un medioambiente amigable debido a la reducida cantidad de residuos que genera en lugar de las reacciones estequiométricas en las que se consumen todos los reactivos y se forman más productos secundarios.

El diseño y generación de catalizadores que posean características Físicas y químicas adecuadas tales como la distribución de sitios activos, actividad catalítica entre otras, han incitado a la investigación tanto de los modelos teóricos de nucleación como de las técnicas para la generación de dichos catalizadores.

Estos catalizadores deben presentar una buena estabilidad mecánica, es decir, que los catalizadores deben soportar las presiones de los fluidos del reactor. Además se debe comprobar la estabilidad térmica de los catalizadores para los cual se realizará un tratamiento de envejecimiento a altas temperaturas. Por tanto esta tesis estará centrada en analizar el comportamiento mecánico del catalizador obtenido.

## CAPÍTULO II

### MARCO CONCEPTUAL Y TEÓRICO

#### 2.1 Necesidades de catalizadores para procesos industriales

La implantación industrial de la síntesis de amoníaco supuso un avance muy significativo, entre otros muchos campos, en catálisis heterogénea, y abrió la vía para abordar otros nuevos procesos, especialmente los que implican reacciones de hidrogenación.

En 1923, comenzó la producción de metanol por reacción entre monóxido de carbono e hidrógeno, materias primas disponibles mediante el reformado de hidrocarburos. Gran parte de los conocimientos adquiridos con el estudio de la síntesis de amoníaco se aplicaron en este nuevo proceso de hidrogenación, porque las condiciones de trabajo eran muy similares a las de su predecesor.

Con la hidrogenación de hidrocarburos insaturados, descubierta por Sabatier en 1905, se inicia la catálisis heterogénea orgánica que pronto aplica la industria alimentaria para hidrogenar aceites vegetales y fabricar margarinas. La síntesis de largas cadenas de hidrocarburos a partir del gas de síntesis fue posible con los catalizadores de hierro promovidos por álcalis que habían descubierto Franz Fischer y Hans Tropsch.

La implantación de este proceso de obtención de hidrocarburos líquidos por hidrogenación directa de carbón planteó el problema de cómo eliminar el azufre del producto obtenido y la respuesta vino de la mano de la catálisis, Fredrich Bergius (1936) desarrolló el proceso de hidrodesulfuración.

El acetileno, procedente del carbón, ha sido una de las materias primas en la que se ha basado la industria química para obtener moléculas más complejas gracias a la gran cantidad de reacciones químicas que se fueron desarrollando, muchas de ellas basadas en los catalizadores. Un ejemplo de la importancia que tiene la química que se desarrolla a partir del acetileno, Walter Reppe 1938-1945, es su reacción con monóxido de carbono y agua, catalizada por níquel tetra carbonilo, para obtener ácido acrílico ( $\text{CH}_2=\text{CHCOOH}$ ) que puede considerarse el inicio de la implantación de un nuevo campo de la catálisis, la catálisis homogénea.

A mediados de los años treinta del siglo XX, el petróleo comienza su carrera para desplazar gradualmente al carbón de la posición central que ocupaba como materia prima, entre otras industrias, de la industria química.

Este desplazamiento de una fuente de carbono por otra diferente fue posible gracias a un nuevo proceso catalítico, el craqueo. Los primeros catalizadores— arcillas tipo montmorillonita tratadas con un ácido, Eugene J. Houdry 1936, fueron rápidamente desplazadas por sílices-alúminas amorfas, y finalmente por una gran variedad de zeolitas sintéticas.

El interés que ha despertado el craqueo ha sido tan grande que ha hecho de él uno de los procesos catalíticos de mayor importancia. El craqueo pone a disposición de la industria química unos productos muy reactivos con los que construir una amplia gama de productos, siempre que se logren las transformaciones apropiadas, para lo que, de nuevo, se recurre a los catalizadores. La catálisis homogénea permite que se desarrollen nuevos procesos de fabricación, como la hidroformilación, reacción de olefinas con monóxido de carbono e hidrógeno catalizada por carbonilos de cobalto para obtener aldehídos —Otto Rocién en 1936—, la oxidación de etileno a acetaldehído con cloruros de paladio —Jürgen Smidt, 1957-1959— o la carbonilación de metanol a ácido acético mediante complejos de rodio —Frank E. Paulik y James F. Roth a finales de la década de los sesenta—.

Con el petróleo como principal fuente de productos químicos adquieren gran importancia los diferentes tipos de reacciones de polimerización. La necesidad de sustituir las fibras naturales por productos de síntesis impulsó los procesos de fabricación de polímeros y fibras sintéticas en los años cuarenta. Las primeras tecnologías de polimerización de olefinas que, igual que el craqueo térmico, implican reacciones de radicales libres, se realizan en condiciones severas, elevadas presiones y temperaturas.

Gracias a los catalizadores desarrollados por Ziegler-Natta ( $\text{TiCl}_4/\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ ) a mediados de los cincuenta, se consigue polimerizar olefinas a bajas presiones y temperaturas, dando lugar a polímeros de mayor densidad y en consecuencia mayor punto de fusión y cristalinidad que el polímero obtenido vía radicales libres. La aceptación que tienen los productos fabricados con polímeros promueve el desarrollo de nuevas generaciones de

estos materiales para lo que es preciso fabricar nuevos monómeros como acroleína o acrilonitrilo. Ambos productos se obtienen mediante procesos que emplean catalizadores formados por mezclas de óxidos de diferentes metales para oxidar o amonoxidar, dependiendo del producto a obtener, selectivamente propilene.

En la segunda mitad del siglo XX, el crecimiento del transporte estimula la investigación de procesos que transformen compuestos que se obtienen del petróleo en otros diferentes para disponer de combustibles apropiados a las nuevas exigencias del mercado. El reformado catalítico o la alquilación de olefinas son ejemplos de catálisis heterogénea de gran importancia en la formulación de gasolinas. La crisis del petróleo de los años 70 puso de manifiesto la necesidad de disponer de fuentes de carbono alternativas al petróleo, siendo el carbón y el gas natural los que asumen este papel. El gas de síntesis, producido ahora a partir del gas natural, es una materia prima alternativa para la producción de hidrocarburos oxigenados. Con este fin, aparecen nuevos procesos catalíticos, como la obtención de anhídrido acético vía carbonilación de metilacetato mediante catalizadores basados en rodio.

La demanda de calidad ambiental, que se inicia en el último cuarto del siglo XX, conduce al desarrollo de catalizadores para una finalidad muy diferente a la que habían tenido hasta entonces. Para reducir las emisiones de gases contaminantes en fuentes fijas y móviles es preciso retirarlos antes de que se liberen a la atmósfera. Algunos de estos compuestos, óxidos de nitrógeno, monóxido de carbono y muchos compuestos orgánicos, pueden transformarse por medio de reacciones químicas en gases inocuos como nitrógeno, dióxido de carbono y agua. A las dificultades de la propia reacción química se unen tres peculiaridades nuevas: la concentración de los contaminantes es muy pequeña, el tratamiento de depuración debe aplicarse al final del proceso que los genera y, por último, el elevado número de compuestos en la mezcla a tratar. Estas restricciones dieron lugar a la aparición de numerosos catalizadores de oxidación-reducción muy activos y capaces de adaptarse a las situaciones particulares de la emisión, y a las estructuras monolíticas que ofrecen una elevada superficie de contacto junto a una pérdida de carga despreciable. La catálisis ambiental de fin de línea ha ido creciendo a lo largo de dos décadas hasta ocupar el primer segmento en el mercado de catalizadores.

Estas tres direcciones —fabricación de productos químicos, protección ambiental y producción y utilización de energía— siguen siendo las que establecen actualmente el desarrollo de la catálisis. La producción eficiente de combustibles de alta calidad, la descomposición de óxido nitroso, la conversión directa de metano en metanol, la síntesis homoquiral o enantiomérica de compuestos puros son unos pocos ejemplos de reacciones que tienen gran interés práctico y que esperan nuevos catalizadores o mejoras significativas, en conversión, selectividad o estabilidad, de los catalizadores existentes.

## 2.2 Definición de Catalizadores

Los catalizadores son materiales que funcionan como promotores de reacciones, esto se debe a que hace un mecanismo de reacción alterno, cada paso del cual tiene menor energía de activación que en un proceso no catalizado, facilitando así la formación de compuestos e incrementando los beneficios dentro de un proceso.

La actividad de los catalizadores depende cuando menos en parte de la extensión de su área superficial, por consiguiente los catalizadores sólidos casi siempre son porosos [1].

## 2.3 Componentes del Catalizador

Aunque algunos catalizadores se usan en estado puro, la gran mayoría de los catalizadores están formados por varios componentes, entre los cuales los más importantes son:

- **Agente Activo:** Es propiamente la sustancia catalítica y la que produce la aceleración de la reacción química.
- **Soporte:** Es una sustancia, generalmente muy poco activa en la reacción, de gran superficie específica y porosidad, cuyo objetivo principal es extender el área del agente activo.
- **Promotores:** Son sustancias químicas que se agregan al catalizador con el objeto de mejorar sus cualidades. Dichas sustancias son muy poco activas catalíticamente, o no lo son, pero adicionadas a un agente activo aumentan significativamente su eficiencia. En general, se agregan en una proporción muy inferior a la del material activo.

No siempre es posible explicar la acción del promotor, si bien en algunos casos se ha observado intervención de tipo físico, que consiste en estabilizar las características estructurales del sólido; en otros casos, ha sido de tipo químico o electrónico, que favorece la transferencia de electrones entre reactivos y catalizador.

#### **2.4 Soportes para catalizadores**

El soporte, como su nombre lo indica, sirve para dispersar los diferentes componentes catalíticos depositados en él. Puede así mismo actuar como soporte diluyente y estabilizador de los componentes activos como así también puede, en muchos casos, contribuir a la actividad catalítica. [2,3].

Las características del soporte son el resultado de su propia génesis [19] y de los tratamientos que sufre hasta llegar al catalizador terminado. Las características más importantes que debe tener un soporte son su estabilidad térmica y estructural, resistencia mecánica, buena capacidad dispersante de la fase metálica y su inercia química. La textura porosa (volumen de poros, distribución de tamaños de poros y superficie específica) tiene influencia tanto en las etapas de preparación de los catalizadores como durante su uso en la reacción al estar íntimamente vinculada a las características de difusividad de reactivos y productos en los poros [4].

Algunos de los soportes utilizados en catalizadores metálicos soportados son la sílica ( $\text{SiO}_2$ ) [5], la alúmina ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) [6-9], sílica-alúminas, el carbón activado bajo diferentes formas (gránulos, fibras, fieltros), las zeolitas, el  $\text{MgO}$ , etc.. Dentro de estos soportes se han elegido materiales a utilizar en función de los requisitos mencionados.

#### **2.5 Descripción y obtención de Alúmina**

La alúmina es un material cerámico, tiene como ventajas entre otras su excelente capacidad dispersante del metal y su buena resistencia mecánica y térmica, que al igual que la zeolita sus propiedades se adaptan en muchas aplicaciones industriales. Está formada por cristales de óxido de aluminio normalmente de forma hexagonal y de tamaño diminuto. Los granos más grandes se forman de numerosos cristales.

La estructura forma un octaedro, en el cual seis grupos hidroxilos ( $\text{OH}^-$ ) o átomos de oxígeno están dispuestos de tal manera que cada uno forma un vértice de un octaedro que se mantiene unido por un átomo de aluminio en el centro. El arreglo molecular en forma de octaedro se encuentra unido entre sí en una hoja o lámina conocida como hoja de alúmina u octaédrica.

Las alúminas son generalmente preparadas por deshidratación de varios compuestos de hidróxido de amonio. Incluso si este es un gel, puede transformarse a una fase cristalina a partir de un calentamiento.

Entre los tipos más importantes de alúmina a nivel químico industrial, se encuentran la  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}\gamma$  y la  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}\eta$ , las cuales presentan un área superficial alta y una relativa estabilidad en un intervalo de temperaturas que son de interés para muchas reacciones catalíticas. Las diferencias entre estos materiales es mínima pero el tipo  $\eta$  presenta una forma más distorsionada que la  $\gamma$  además que la  $\eta$  presenta una acidez inherente más elevada que la  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}\gamma$ , motivo por el cual la  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}\eta$  se utiliza para reacciones de isomerización de olefinas.

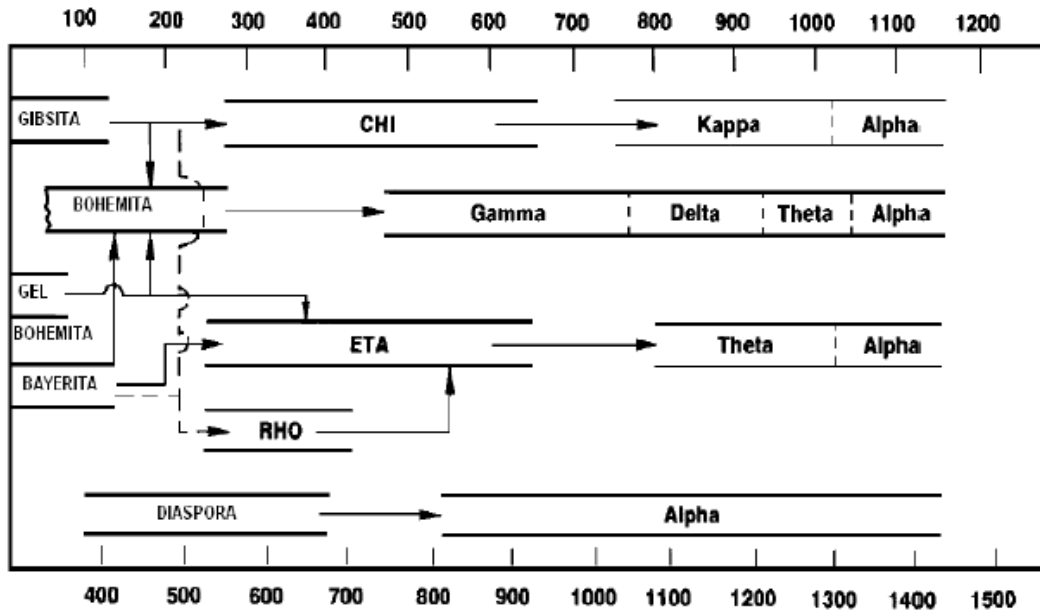
Goro Yamaguchi & Wen-Chau CHIU, sintetizaron bohemita cristalizada al calcinar gibsitita, posteriormente calcinaron de nuevo dos muestras de bohemita a diferentes velocidades de calentamiento cada una, compararon los resultados con difracción de rayos X y finalmente encontraron que se forman alúmina en fase  $\gamma$  y  $\delta$  además obtuvieron  $\theta$ , y  $\eta$  alúmina por distintos métodos.

Es importante mencionar que la alúmina contiene fases cristalinas y cada una de ellas posee características y arreglos moleculares únicos que los hacen adecuados para algunos procesos de refinación, todo depende de la estructura y tamaño de poro de la alúmina que facilita el acceso a las distintas moléculas de hidrocarburos.

### 2.5.1 Descomposición de la alúmina

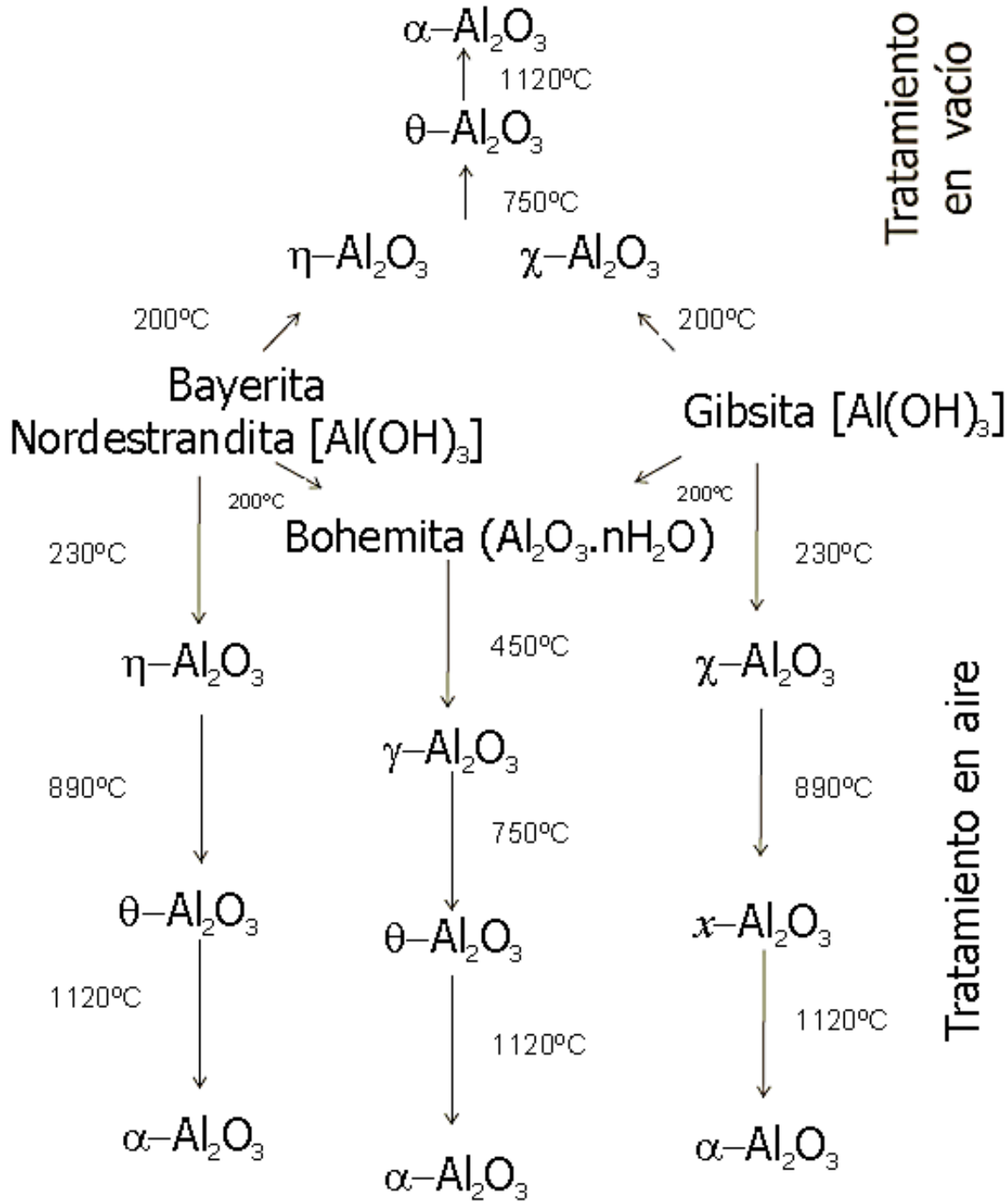
A principios del siglo pasado, se encontró que para obtener una alúmina completamente deshidratada era necesario calcinar a temperaturas de 1400 a 1500 K esto es 800 K más de los necesarios para obtener un equilibrio entre hidróxidos y corundum. Posteriormente se descubrió que calcinando a temperaturas más bajas se podían obtener compuestos similares al corundum con propiedades y estructuras únicas. La Figura 2.1 muestra la forma en cómo la alúmina se descompone hasta obtener el corundum (alúmina- $\alpha$ ).

A continuación se mencionará el grado de obtención de la bohemita a alúmina- $\gamma$  debido a que es esta materia prima la que se utiliza para la obtención del soporte referente a este trabajo.



*Figura 2.1 Diagrama de descomposición térmica de alúmina [10-12]*

En 1955 se reportó que el calentamiento de bohemita a una velocidad de 4.5 °C/min produce un fuerte efecto endotérmico necesario para la formación de un soporte cristalizado homogéneamente, y a 780 K el área superficial se incrementa a menos de 100 m<sup>2</sup>/g, y ocurre una transformación de fases a alúmina- $\gamma$ .



**Figura 2.2:** Formación de las diferentes alúminas de transición [13].

En la Figura 2.1 y 2.2 se puede observar como la alúmina-γ es obtenida a cierto intervalo de temperaturas, y ésta parte de la bohemita como materia prima. También se puede observar que a partir de otras formas de la alúmina como lo son la gibsitita, la bayerita y la diáspora se

pueden obtener otras fases de la alúmina a los intervalos de temperatura dados, todo es cuestión del producto deseado.

## **2.6 Desactivación de Catalizadores**

La desactivación de los catalizadores ocurre por varias razones. Un ejemplo es la deposición de carbón que cubre los sitios activos del catalizador y puede tapar parcialmente a los poros. Por otro lado, los compuestos de azufre y otros materiales son frecuentemente quimisorbidos en catalizadores de níquel, cobre y platino. El mecanismo consiste en un recubrimiento de los centros activos, que de otra manera podrían adsorber moléculas reaccionantes. La declinación en la actividad de este tipo de venenos se detiene cuando se alcanza el equilibrio entre el veneno en los reactantes y el presente en la superficie del catalizador. Si la fuerza de adsorción del compuesto es baja, la actividad se restaurará cuando el veneno se elimine de los reactantes. Si el material adsorbido está adherido firmemente, el envenenamiento es más permanente.

## **2.7 Regeneración de los Catalizadores**

En la mayoría de los procesos a medida que se produce la formación de carbón o coque el cual penetra en el catalizador se minimiza rápidamente la actividad de este, por tal motivo es necesario regenerar el catalizador a niveles útiles. Esto se logra extrayendo el carbón formado y quemando los depósitos de coque no removidos con una corriente de aire caliente.

## **2.8 El catalizador y las velocidades de los fenómenos implicados en la transformación**

### **2.8.1 Comportamiento del catalizador: Actividad, selectividad y vida**

La selección de los componentes de los catalizadores y de los procedimientos de preparación se realiza con el fin de lograr, además de su adaptación al proceso en el que se pretenden emplear, una adecuada combinación de las tres propiedades que le caracterizan: actividad, selectividad y estabilidad. Materiales activos para la reacción, soportes, promotores o estabilizadores son componentes habituales de los catalizadores empleados para lograr el comportamiento exigido.

Cuando se conoce el número de centros activos que intervienen en el proceso, la actividad suele cuantificarse por el número de veces que tiene lugar la reacción catalítica global por centro catalítico y unidad de tiempo (turnover). Esta forma de cuantificar la velocidad de las transformaciones en los centros activos, se ha utilizado con frecuencia en procesos enzimáticos y en catálisis homogénea y va siendo cada vez más habitual en zeolitas y en algunos metales soportados para los que se ha logrado una caracterización suficientemente precisa. A pesar de las dificultades que ofrecen los catalizadores sólidos para determinar lo que ocurre en los centros que intervienen en el ciclo, el conocimiento de la transformación en monocristales, empleados como modelo, es una manera de aproximarse al comportamiento en los catalizadores utilizados en las plantas industriales. Con la información obtenida mediante estos métodos se sabe que, en muchas reacciones heterogéneas en las que intervienen moléculas pequeñas en el intervalo de temperatura 100-500 °C, los valores obtenidos varían entre centésimas y centenas. Estos valores son muy inferiores a los encontrados en los procesos enzimáticos que superan en varios órdenes de magnitud las decenas de millón,  $10^{+7}$ - $10^{+39}$ .

Generalmente, la superficie de los catalizadores sólidos está formada por centros activos de diferente reactividad por lo que la suposición de uniformidad superficial debe sustituirse por una determinada distribución de actividad. Aceptando esta heterogeneidad de la superficie, determinados centros, los más reactivos, serán los que tengan una contribución mayor a la transformación química. Solamente cuando la mayor parte de la reacción se efectúe en estos centros, el comportamiento de la reacción será similar al de una superficie uniforme.

En catálisis heterogénea se produce un aumento de la concentración de las especies adsorbidas, pero este aumento no es suficiente para justificar los cambios en la velocidad de reacción con respecto a la reacción homogénea. Al ser las velocidades de las reacciones químicas funciones exponenciales de las barreras energéticas, el gran aumento que se produce se debe a la reducción significativa de estas barreras que logran el conjunto de reacciones elementales que intervienen en la transformación catalítica. Algunos catalizadores pueden provocar reducciones de la barrera energética que implican aumentos de la velocidad de la reacción no catalizada de órdenes de magnitud de 30 y hasta 50. Sin

embargo, no se observan estos aumentos tan elevados porque existen factores restrictivos, como la orientación o la energía con que llegan las moléculas a la superficie, que también afectan a la velocidad de la transformación.

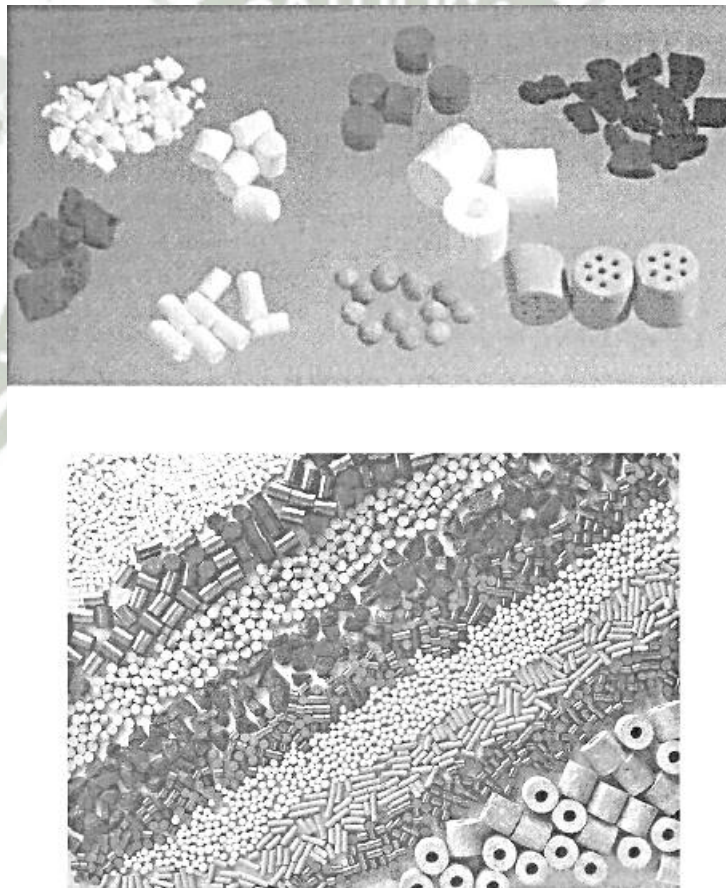
El cambio de velocidad que experimenta una determinada reacción catalizada puede ir acompañado por cambios en las velocidades de las reacciones secundarias que transcurren simultáneamente. La especificidad de un catalizador o la selectividad de la transformación se deben a su capacidad para que cada una de estas modificaciones siga la dirección apropiada, aumentando unas y disminuyendo otras. Por ello, conseguir elevadas selectividades requiere que los catalizadores, por cualquier tipo de actuación, aumenten más la velocidad de las reacciones deseadas que las velocidades correspondientes a las reacciones no deseadas.

### **2.8.2 Transporte en el interior de los catalizadores sólidos**

Los catalizadores industriales deben tener una estructura física determinada, tienen que soportar las condiciones en las que se realiza la operación, necesitan favorecer el intercambio de materia y de energía y no pueden ocupar mucho espacio. Normalmente los materiales catalíticamente activos no pueden cumplir estos requerimientos por lo que es preciso incorporar otros materiales de muy distintas propiedades físicas y químicas. Para que la superficie catalítica ocupe un espacio reducido es preciso depositarla sobre un material que tenga una elevada superficie interna, de modo que en unos pocos gramos se dispone una gran superficie, en la que se encuentran los centros activos, de varios cientos de metros cuadrados. La estructura porosa, porosidad y distribución de tamaño de poros, no solo guarda una estrecha relación con la superficie interna sino que tiene un papel fundamental en las dificultades que encuentran las moléculas para acceder a los centros activos. Mientras que los microporos (diámetro inferior a 2 nm) le confieren la elevada superficie, los mesoporos (diámetro comprendido entre 2-50 nm) y macroporos (diámetro mayor de 50 nm) sirven, principalmente, para la difusión de las moléculas desde el exterior hasta el interior.

El transporte de materia en el interior de la partícula del catalizador se realiza por diferentes mecanismos de difusión ordinaria, Knudsen, superficial, etc. Y el de energía por

conducción y convección a través de la matriz porosa. Como estos dos transportes se realizan simultáneamente con la reacción química, se establecen perfiles de concentración y de temperatura en la partícula que dependen de las respectivas velocidades. En los catalizadores muy activos constituidos por grandes partículas porosas, del orden de magnitud del centímetro, se establecen diferencias importantes de concentración y de temperatura entre la superficie y el centro y en consecuencia la velocidad de reacción varía con la posición que ocupan los centros activos (Keil, 1999) [14]. La cuantificación de estos fenómenos permite seleccionar la geometría y el tamaño que debe tener el catalizador para que la generación de estos perfiles no ocasione alteraciones significativas en su comportamiento. (Figura 2.3)



**Figura 2.3:** Catalizadores industriales de diferentes formas y tamaños.

Como el contacto entre los reactivos y el catalizador se logra mediante su transporte desde al seno del fluido hasta los centros activos del catalizador, es posible utilizar membranas para ofrecer una gran resistencia al paso de los gases, de modo que sólo algunos de los componentes de la mezcla de reacción puedan atravesarla o que al menos la atraviesen a mayor velocidad que otros componentes.

Las membranas son barreras que permiten la permeación selectiva de algunos componentes de una mezcla. Cuando en la membrana existe una fuerza impulsora —gradiente de presión, de concentración o de potencial eléctrico—, se puede cambiar la composición de un fluido que circula a través de ella. El empleo de membranas para realizar simultáneamente una transformación química y una separación de componentes, para aumentar la conversión modificando la distribución de productos en reacciones de control termodinámico, fue sugerida hace bastantes años (Michaels, 1968) [15]. La permeación selectiva de al menos uno de los productos de reacción permite desplazar el equilibrio. El campo de aplicación de las membranas poliméricas se reduce a aquellos procesos que implican condiciones térmicas y químicas suaves, como ocurre con los reactores biológicos.

Por ello, el empleo de reactores de membrana ha estado muy limitado al campo biotecnológico (Giorno, 2000) [16]. La elevada tendencia a la adsorción selectiva de un reactante en un determinado catalizador provoca un descenso de la velocidad de reacción, debido a que su concentración superficial es muy elevada frente a la concentración que alcanzan los otros reactantes, cuyos potenciales de adsorción son muy inferiores pero que también son necesarios para la transformación.

En estos casos, las membranas permiten evitar este inconveniente haciendo que el reactivo, cuya adsorción se pretende dificultar, se incorpore al catalizador a través de ella, como se ha puesto de manifiesto experimentalmente en procesos de hidrogenación con membranas de paladio (Nagamoto, 1986) [17] y en procesos de oxidación con membranas de plata (Gryaznov, 1986) [18]. El aumento de velocidad logrado debe compararse con la ralentización que provoca la permeación, inconveniente cinético que se añade a los que ya tienen las membranas, como el debido a la baja relación entre área superficial y volumen de

metal noble o su gran sensibilidad al envenenamiento y al taponamiento de los poros con muy pequeñas cantidades de impurezas en la alimentación.

En las membranas porosas aparecen varios mecanismos de transporte con diferentes selectividades de permeación, y cuya contribución varía con la dimensión del poro, temperatura, presión, naturaleza de la membrana y de las moléculas que permean. El flujo viscoso, difusión de Knudsen, difusión molecular, difusión en multicapa, condensación capilar y el cribado molecular son mecanismos con diferentes velocidades de permeación. Debido a la mayor complejidad del transporte, las membranas porosas, a diferencia de las membranas densas, que tienen limitadas sus aplicaciones al hidrógeno y oxígeno, pueden emplearse con un elevado número de compuestos.

A medida que aumenta el tamaño de los poros va perdiendo importancia el transporte por difusión de Knudsen, pero el aumento del flujo de gas a través de la membrana va acompañado por un descenso de la superficie específica, y en consecuencia, de la actividad catalítica disponible en la membrana. Por ejemplo, la  $\gamma$ -alúmina empleada como soporte de partículas catalíticas tiene una superficie específica de unos 200 metros cuadrados por gramo y cuando tiene un tamaño de poro similar al empleado en micro filtración (0,2-1  $\mu\text{m}$ ), la superficie solo alcanza unos pocos  $\text{m}^2/\text{g}$ . Es preciso seleccionar los parámetros estructurales de la membrana de modo que se optimice el aumento de la velocidad de reacción, asociados al crecimiento del tamaño de los poros, frente al descenso de la actividad por unidad de volumen que ocasiona esta modificación. Como se ha puesto de manifiesto en estos párrafos, hay muchos factores que determinan el comportamiento de las membranas catalíticas — tipo de flujo, velocidades de aporte de reactantes, selectividad y permeabilidad de la membrana, actividad de la superficie catalítica por unidad de volumen, temperaturas y presiones de operación, naturaleza y posición del catalizador y algunos otras más— que es preciso armonizar para que se logre un determinado comportamiento frente a la reacción química.

### **2.8.3 El ciclo catalítico en la superficie de los solidos**

Cuando una molécula choca con una superficie puede quedar retenida en ella o volver a la fase gas. Si la atracción entre la superficie y la molécula es fuerte, se forma un enlace

químico. La velocidad a la que se produce este tipo de interacción depende de la probabilidad de atrapar a la molécula que colisiona con la superficie y de la probabilidad de que se produzca la liberación de la molécula atrapada. Este proceso de adsorción tiene lugar a través de una secuencia de etapas en las que intervienen especies químicas que se unen a la superficie. El coeficiente de cohesión, que describe la cinética de la adsorción, es el resultado de combinar las velocidades de todas las etapas elementales que intervienen en el proceso. En la primera etapa se produce la captura de una molécula para formar un estado intermedio, caracterizado por no estar asociado a sitios específicos de la superficie, por ser una especie móvil y por ser precursor del estado quimiadsorbido. Su velocidad se describe por el coeficiente de captura. Este primer estado intermedio puede liberarse en una segunda etapa o puede transformarse a un nuevo estado intermedio caracterizado por corresponder a una especie quimiadsorbida.

La cinética de esta segunda etapa de adsorción se describe con dos constantes de velocidad, una para cada una de las dos posibilidades, la liberación y la transformación.

A medida que la superficie se va cubriendo de especies adsorbidas y, en consecuencia, va disminuyendo el número de sitios disponibles para la adsorción, se produce un descenso de la velocidad que es proporcional a la fracción de superficie ocupada. Sin embargo, se encuentra con frecuencia que la velocidad de adsorción disminuye menos de lo que prevé la relación proporcional, debido a la retención de las moléculas en un estado precursor móvil. Una molécula de la fase gaseosa que choca con la superficie catalítica puede acomodarse en sitios ocupados y difundirse sobre la superficie hasta que encuentra un sitio activo libre en el que puede formar un enlace de quimiadsorción.

En todas las superficies sólidas se producen colisiones con las moléculas de gas, pero sólo cuando una molécula permanece en la superficie durante un tiempo mayor que el requerido para una colisión se considera que la molécula ha sido adsorbida. Como consecuencia de este proceso, se modifica la estructura atómica de las superficies y se altera la reactividad de las moléculas retenidas y es el comportamiento de estas especies adsorbidas el que permite controlar la velocidad de la reacción superficial

La molécula se acerca a la superficie sin una orientación específica, pero la quimiadsorción requiere que lo haga desde una posición adecuada, siendo las moléculas que rotan en un plano paralelo a la superficie las que tienen preferencia para este proceso. La interacción entre una molécula y la superficie catalítica que conduce a la quimiadsorción da lugar a la formación de una «molécula superficial», metal-adsorbato, cuyos orbitales moleculares están compuestos por los orbitales metálicos y por los orbitales de las moléculas que se adsorben.

El tipo de uniones que se forman entre la superficie sólida y la molécula adsorbida determina el tipo de transformación catalítica que tendrá lugar (Smith, 1999) [19]. Al poner en contacto CO con  $\alpha$ -alúmina no se forman enlaces entre ellos y la energía de adsorción es similar a la del CO en estado líquido, por lo que los intermedios formados por estas uniones no pueden transformarse en productos sino que sirven como precursores de otros intermedios capaces de evolucionar en el ciclo catalítico. Cuando el CO se expone a una superficie metálica de cobre se produce una interacción mucho más fuerte, que da lugar a diferentes estados de adsorción en los que aparece debilitado el enlace C-O, proceso de quimisorción asociativa; si la superficie es de níquel, la interacción es capaz de provocar la ruptura de la molécula de CO, proceso de quimiadsorción disociativa. El conocimiento de cuál es la interacción que se produce es una información de gran valor para seleccionar el catalizador del proceso deseado. Así, la hidrogenación de CO para obtener metanol,  $\text{CO} + 2\text{H}_2 \rightarrow \text{CH}_3\text{OH}$ , requiere el debilitamiento del enlace pero sin que se rompa la molécula de CO —quimiadsorción asociativa con hidrógeno mediante un catalizador de cobre— mientras que su hidrogenación a metano,  $\text{CO} + 3\text{H}_2 \rightarrow \text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O}$ , se ve favorecida con catalizadores de níquel en los que tiene lugar la quimiadsorción disociativa, ruptura de la molécula CO en carbono y oxígeno.

La fortaleza de la interacción entre el centro activo del catalizador y las especies reactantes intermedias es uno de los factores que determina el valor de la velocidad de reacción. Para que la velocidad de reacción alcance el valor máximo es preciso lograr que esta interacción sea la apropiada.

Los alquinos, con su triple enlace,  $-C \equiv C-$ , se adsorben fuertemente en la superficie de los metales de transición, haciendo que la velocidad de hidrogenación sea baja. Los aromáticos, en el otro extremo, se adsorben débilmente, lo que también da lugar pequeños valores de la velocidad de hidrogenación. Como la hidrogenación de olefinas se encuentra próxima a la interacción óptima de energía, su velocidad de reacción es elevada.

El hierro promovido con potasio es el catalizador empleado en la síntesis de amoníaco porque es capaz de romper el enlace N-N y de liberar el amoníaco adsorbido. El hierro es el metal cuya interacción con el nitrógeno no es ni demasiado fuerte ni demasiado débil y el promotor alcalino facilita la disociación del nitrógeno y debilita la interacción de amoníaco con el centro activo del catalizador. Para que se produzca la absorción de estas especies adsorbidas sobre el catalizador es necesario que la retención de las moléculas se realice en el seno del sólido en lugar de hacerlo sólo en la superficie. La difusión de las especies formadas en la superficie hacia el interior del material sólido y el proceso de reconstrucción superficial son fenómenos que afectan significativamente a la cinética de la transformación. Frecuentemente, la reconstrucción de la superficie se realiza de tal manera que la capa externa puede considerarse estable. Para que se mantenga constante la composición de esta capa es preciso que exista alguna movilidad, sobre la que existe evidencia experimental, de los átomos del catalizador que permita el intercambio entre diferentes capas. Por ejemplo, se ha observado que la densidad atómica de la superficie reconstruida es diferente de la que tiene la superficie no reconstruida. Este tipo de movilidad de los átomos del catalizador explica la inestabilidad que se presenta en los catalizadores heterogéneos hasta que no ha transcurrido un determinado tiempo de empleo o «periodo de iniciación» necesario para alcanzar la estabilidad. Mientras varíe la composición de las capas activas durante el proceso, la reactividad de la superficie no permanecerá constante. Por ello, sólo cuando la velocidad de este proceso de difusión entre la capa superficial y las capas adyacentes es mayor que la velocidad de la etapa del ciclo catalítico más lenta, la falta de homogeneidad superficial no modifica la cinética de la reacción catalítica y la capa de adsórbalos puede suponerse que responde a una mezcla ideal.

Normalmente, el espesor de la zona activa del catalizador es inferior a un nanometre lo que indica que la influencia de la superficie catalítica en el proceso se limita a los átomos que

están en contacto con el gas. A pesar de que en muchos catalizadores comerciales se confinan varios cientos de metros cuadrados en unos pocos gramos, el espacio donde se produce la reacción no supera el 5 % del volumen que ocupa el catalizador.

La velocidad de reacción alcanza el máximo valor cuando las especies que intervienen están idealmente mezcladas en la zona donde se producen las diferentes etapas que se requieren para transformar los reactantes en los productos de reacción. Sin embargo, la superficie del catalizador no siempre contiene una concentración de compuestos intermedios proporcional a la presión parcial de los componentes en la mezcla gaseosa, en cuyo caso existe un intermedio reactivo mayoritario como consecuencia inevitable de la competencia de los reactantes por ocupar los sitios disponibles para la adsorción. A esta competencia por ocupar los centros activos se unen los complejos procesos reactivos y de transporte de las especies que ocupan la superficie reactiva para alterar el comportamiento esperado en la transformación catalítica.

La identificación de los átomos superficiales, centros activos y moléculas adsorbidas es un conocimiento necesario para comprender el ciclo catalítico que tropieza con la falta de homogeneidad en la composición y en la estructura de las superficies catalíticas (Yuranov, 2004) [20]. Los catalizadores con superficies bien definidas —monocristales, superficies laminares epitaxiales, complejos metálicos sobre superficies, etc.— se han empleado para estudiar los cambios moleculares que se producen durante la catálisis. A pesar de los éxitos alcanzados al reproducir resultados experimentales de algunos catalizadores utilizados en la industria, las diferencias entre la superficie de los modelos y la superficie real son demasiado grandes por lo que deben reducirse empleando sistemas más complejos con los que analizar simultáneamente todos aquellos fenómenos que las técnicas experimentales no permiten desacoplarlos.

Pero estas no son las únicas dificultades que se encuentran cuando se pretende describir el ciclo catalítico en sólidos.

Cuando el catalizador tiene diferentes tipos de centros activos, aquellos cuya interacción es cercana a la óptima son los que determinan la velocidad de la reacción en el catalizador. Sin embargo, los centros responsables del comportamiento cinético pueden ir cambiando a

medida que cambian las condiciones de operación y con ellas la energía de interacción óptima. Además, el ciclo catalítico puede sufrir modificaciones por la incorporación de algún compuesto, diferente a los compuestos que participan en la secuencia de transformación, capaz de alterar alguna de las etapas elementales que lo componen. En determinadas superficies catalíticas se producen oscilaciones entre dos estados de la reacción.

Para explicar este fenómeno se deben incluir procesos auto catalíticos entre las etapas que permiten transformar los reactantes en los productos. Se pueden proponer diferentes tipos de reacciones auto catalíticas en la superficie del catalizador, como la existencia de dos tipos de centros activos capaces de transformarse entre sí (reacción auto catalítica) al producirse la adsorción selectiva de los reactantes y su reacción superficial o la transformación de especies adsorbidas por un mecanismo más rápido cuando dispone de un centro activo libre (la liberación de centros es el proceso auto catalítico).

La observación del comportamiento catalítico de la superficie, trabajando en las mismas condiciones de reacción y en el mismo momento en que se produce la transformación, puede contribuir a la mejor comprensión de la catálisis heterogénea y al desarrollo de nuevas estrategias para seleccionar nuevos catalizadores. De este modo se pueden seguir los cambios morfológicos que tienen lugar en la superficie del catalizador a medida que avanza la reacción y conocer no solo el detalle de los mecanismos de reestructuración de la superficie sino también la adecuada relación entre estructura superficial y comportamiento catalítico (Yan, 2004) [21].

## **2.9 La elección de los materiales catalíticos y de los modos de utilización**

El conocimiento aportado por los estudios científicos constituye una base sólida para concebir nuevos catalizadores y reacciones catalíticas, así como para interpretar los resultados de observaciones experimentales.

Además, el empleo de las diferentes técnicas desarrolladas en el estudio de la catálisis es muy útil para elucidar estructuras y descubrir relaciones de causa-efecto con las que acelerar el proceso de desarrollo de catalizadores. Sin embargo, el amplio intervalo de las

variables que es preciso considerar y las oscuras relaciones entre los cambios en estas variables y el comportamiento de los catalizadores hacen que esta actividad requiera todavía mucho esfuerzo experimental.

Con los trabajos de síntesis de catalizadores destinados a comprender cómo influyen los materiales de partida y las condiciones de obtención del material catalítico en la composición y estructura del catalizador, se pueden establecer valiosas relaciones entre procedimientos de preparación y comportamiento frente a la reacción química. Los éxitos que pueden lograrse con estos estudios pueden conducir a la identificación de principios y estrategias para preparar catalizadores con propiedades previamente especificadas.

La determinación de la estructura de ciertas enzimas por difracción de rayos X supuso un paso fundamental en el conocimiento de los centros con actividad catalítica y de su entorno atómico y estructural. A partir de los centros activos de las enzimas se pudo establecer el mecanismo de acción de estos catalizadores y los principios para imaginar cuáles eran las modificaciones que se debían introducir en los grupos químicos próximos al centro activo para mejorar su comportamiento catalítico. La elevada eficiencia de las enzimas en las transformaciones químicas supone un reto en el diseño de catalizadores y un modelo a seguir.

La igualdad de los centros activos, su aislamiento, la modulación de sus propiedades electrónicas mediante grupos químicos unidos al átomo central del lugar activo, el control de la difusión de reactivos y productos por interacción con los grupos proteicos y la preactivación de los reactivos adsorbidos, identifican el comportamiento catalítico de las enzimas (Solomon, 2000) [22] y por ello son características a reproducir en otros sistemas catalíticos.

La dispersión de catalizadores homogéneos y de los reactivos en una sola fase facilita el contacto a nivel molecular y el acceso de los distintos componentes de la mezcla a los centros activos. En los complejos organometálicos, todos estos centros son iguales, están bien definidos y se pueden modificar variando la naturaleza de los ligandos. Sin embargo, la separación de los productos y del catalizador es muy difícil, característica que limita las aplicaciones de este tipo de catálisis.

En los sistemas heterogéneos, generalmente sólidos, los reactivos se encuentran en una fase distinta a la fase en que opera el catalizador, con lo que se evita el problema de la separación pero se dificulta el acceso de los reactantes a los centros activos. Estos catalizadores están constituidos por pequeños cristales o partículas metálicas dispersas en un soporte sólido poroso de elevada área superficial. La heterogeneidad de la superficie es la responsable de la variedad de centros activos, y su posición en el interior de la partícula determina las dificultades que los reactivos encuentran para acceder a ellos. Estas características de la catálisis heterogénea son responsables del descenso de la actividad y selectividad de la transformación con respecto a que se obtendría si el proceso fuera homogéneo.

### **2.10 Catalizadores Sólidos**

Gran parte de los catalizadores industriales son sólidos con elevada superficie específica en la que, en muchos casos, están dispersos los componentes activos en forma de partículas muy pequeñas cuyo tamaño oscila entre 1 y 20 nm. La catálisis heterogénea ha sido siempre un fenómeno inherentemente nanoscópico con gran importancia tecnológica y consecuencias sociales fundamentales en el modo de utilizar la energía y en la fabricación de productos químicos. El tamaño local y la composición de estas pequeñas partículas tienen una gran importancia en el comportamiento del catalizador al afectar a su actividad y selectividad.

El proceso catalítico que tiene lugar en estos materiales sólidos se puede controlar mediante las dimensiones de los poros, la capacidad de adsorción, la posibilidad de modular la polaridad de la superficie y las propiedades electrónicas de los centros activos.

La terminología empleada para definir la variedad de tamaños de poros se ha establecido para moléculas pequeñas y en función de su transporte, de modo que las moléculas en canales microporosos ( $< 2$  nm), tales como los encontrados en zeolitas, pueden exhibir difusión migratoria y el transporte en medios que ofrecen mesoporos ( $> 10$  nm) y macroporos ( $> 50$ ) se pueden aproximar a la difusión en medios abiertos.

El control de la difusión molecular se realiza por medio de la red de canales, cuyas dimensiones pueden discriminar, por tamaño y por forma, a los reactivos y productos,

haciendo que se difundan a velocidades diferentes. La selección de reactivos y estados de transición encerrados en la matriz sólida se realiza por interacciones de tipo van der Waals y dipolares entre determinados grupos del reactivo y del catalizador. Como las reacciones catalíticas ocurren dentro de los poros, su configuración también puede seleccionar el estado de transición deseado entre varios que compiten.

La interacción en el espacio confinado en los poros de un catalizador está caracterizada por la geometría del entorno del centro activo y por la composición química de dicho entorno. Este confinamiento geométrico y electrónico en los poros obliga a que las moléculas de reactivo optimicen sus interacciones y aumenten su reactividad, por la preactivación de reactantes, organización de centros reactivos del reactante e incluso reconocimiento molecular de los centros activos.

Cuando se pretende que el comportamiento del catalizador dependa de diferentes mecanismos, la disposición de la materia en el espacio es un proceso bastante crítico. Por tanto, el espacio vacío, como camino que atraviesan las moléculas que entran y salen del material, debe incluirse en el diseño integral de los catalizadores sólidos.

Los tamices moleculares, de los cuales las zeolitas son una clase especial, ofrecen grandes oportunidades para el diseño de nuevos catalizadores. Estos materiales se caracterizan porque sus cavidades y redes de poros, perfectamente definidas, les confieren propiedades para actuar como «pequeños reactores», siempre que en las paredes de los canales existan los centros activos apropiados (Doesburg, 1999) [23]. Son las estructuras zeolíticas, aluminosilicatos y aluminofosfatos, las que confinan el espacio donde se difunden y reaccionan las moléculas.

Dependiendo del tamaño de sus canales se evita la penetración de los reactantes en su interior, se evita la formación de estados de reacción intermedios demasiado grandes, se facilita la difusión de los productos más pequeños al exterior y se dificulta la de aquellos que tienen mayor tamaño. El resultado de estos procesos de transporte en el interior del sólido es el cambio de actividad y de selectividad de las reacciones químicas que puede conseguirse modificando tamaño, geometría y configuración de los canales internos de la zeolita.

La actividad catalítica más representativa de estos materiales es debida a los centros ácidos. La red cristalina tridimensional está compuesta por tetraedros de óxidos de silicio y de aluminio interconectados por puentes de oxígeno en la que su carga negativa está determinada por el número de átomos de aluminio. Esta carga debe ser compensada por cationes, orgánicos o inorgánicos, o por protones. Los protones, que representan centros ácidos tipo Bronsted, son fundamentales para la transformación de moléculas orgánicas por catálisis ácida. Asimismo, la deshidroxilación de los grupos puente OH provoca la formación de especies de aluminio insaturadas, que actúan como centros aceptores de electrones, es decir, como centros ácidos de Lewis.

A través de la composición de la red, se puede controlar la reactividad de la zeolita, ya que los centros activos pueden introducirse en la pared de la estructura tanto en el proceso de síntesis como en una etapa posterior.

Cuando se realiza la síntesis de la zeolita, se pueden introducir centros ácidos o básicos modificando la proporción de elementos tetravalentes (Si, Ge) a elementos trivalentes tetrahédricamente coordinados (Al, B, Ga). El número de centros Bronsted depende del número de átomos trivalentes presentes en la red y la fuerza ácida está determinada por la electronegatividad del elemento trivalente y por la relación de elemento trivalente a tetravalente.

Los procesos de desaluminización de las zeolitas originan cambios en la fuerza de los centros ácidos (generalmente aumentándola), a la vez que reducen su número y facilitan el transporte de moléculas en la boca del poro al producir un aumento del tamaño de los poros. Cualquiera que sea el procedimiento empleado para modificar la acidez es posible diseñar catalizadores que se adapten al proceso para hacer máxima la selectividad.

El gran atractivo de los tamices moleculares se encuentra en la variedad de composiciones y topologías que poseen y que dan lugar a diferentes comportamientos catalíticos. La familia de tamices moleculares en los años 80 se formaba con los aluminosilicatos y se ha visto aumentada con la incorporación de los aluminofosfatos. Actualmente se conocen más de 60 diferentes tipos de tamices moleculares y, aunque son previsiblemente decenas de miles de estructuras diferentes, el conocimiento de cómo sintetizar una

determinada no está todavía disponible. Un objetivo de interés especial es encontrar métodos para obtener tamices moleculares con aberturas que superen 0,7 nm.

### **2.11 Estabilidad de los Catalizadores**

El factor que en gran parte puede alterar la estabilidad del catalizador es la sinterización del metal. La presencia de promotores convenientes tales como K pueden neutralizar los centros ácidos de la alúmina.

### **2.12 Métodos de obtención de los soportes del catalizador**

Mucha de las aplicaciones catalíticas requiere del uso de la  $Al_2O_3$  en forma de pellas, cilindros, aros, etc., por lo que el conformado de estas estructuras esféricas, cilíndricas, etc. está limitado básicamente en lograr una estructura porosa y controlable.

Las estructuras de formas diferentes pueden producirse por métodos mecánicos (peletización, extrusión, prensado), métodos químicos (moldeado en aceite, en coagulante, etc.) y deposición del catalizador sobre una superficie de un soporte prefabricado (Coating). El primer método es relativamente simple, desde el punto de vista de cambios en la textura del producto durante su manufactura.

Un soporte catalítico debe poseer además de alta área superficial, estabilidad térmica y química (dentro de un intervalo dado de temperatura) y resistencia mecánica.

Aunque los gránulos cilíndricos de alúmina se pueden hallar comercialmente, sus propiedades mecánicas no son las más adecuadas en aplicaciones catalíticas en reactores de lecho fluidizado de acuerdo a estudios realizados por, quienes determinaron que la resistencia mecánica de las pellas debe exceder los 10 MPa para evitar molienda bajo condiciones dinámicas y que la resistencia al impacto es proporcional a la resistencia a la compresión. Por esta razón, la preparación de gránulos de alúmina con excelentes propiedades mecánicas y alta área superficial específica es de gran importancia en el desarrollo de nuevos soportes catalíticos.

### 2.12.1 Soporte preparados por Compresión

Para la obtención de soportes de alúmina conformados mediante el método de compresión se empleó polvos alumina. Para conformar el soporte de alúmina se utilizó agua destilada en un 20%.

### 2.12.2 Soporte preparados por Coating

Varios métodos pueden ser usados para depositar un catalizador sobre una superficie de un soporte dependiendo de las propiedades de la superficie y de las características del catalizador que ha de ser depositado. Estos soportes están diseñados para proporcionar una adecuada resistencia mecánica, baja caída de presión con altas velocidades de flujo en condiciones normales de operación del catalizador y bajo coeficiente de dilatación [24, 25]. Al mismo tiempo los recubrimientos deben ser estables y poseer la mayor superficie específica posible [26, 27]. El principal problema de los recubrimientos es mantener una elevada área superficial, apropiada distribución del tamaño de poros y una firme cohesión al soporte a elevada temperatura [28].

De acuerdo a la literatura se han encontrado diferentes métodos para la producción de “coatings”<sup>1</sup>. Como se señaló en el capítulo I, la industria de coating cerámicos utiliza varias técnicas de deposición que incluyen: “washcoating”<sup>2</sup> [29-32], “dip coating”, [27,30-36], “spraying” [29], plasma “spraying” [32,37], granulación [38], deposición sin electrodos [39], recubrimientos basadas en polímeros [40], deposición de vapores físicos (PVD) y químicos (CVD) [30], etc.

A continuación se describen brevemente las metodologías de “coating” según como se disperse la fase, en forma líquida, gaseosa, etc. (Tabla 2.1)

Las metodologías antes mencionadas pueden ir acompañadas de pretratamientos de los soportes inertes a cubrir, el cual resulta muy conveniente ya que permite modificar la textura, área específica y/o acidez, etc. [34] del soporte inerte con el fin de incrementar la adherencia de la capa y así el tiempo de vida útil del catalizador estructurado. Existen diversos pretratamientos los cuales podemos mencionar: oxidación anódica, oxidación

térmica o los tratamientos químicos (con ácidos inorgánicos (HCl, HNO<sub>3</sub>, HF) u orgánicos (fórmico, cítrico, acético, oxálico y EDTA), bases, etc..) [30,31,33,34].



- 
- 1 Coating: capa, recubrimiento o material a depositar que va a formar la capa.
  - 2 Washcoating: acción de depositar las capas, puede realizarse a través de distintos métodos. A veces se usa como equivalente de dip-coating.

**Tabla 2.1:** Métodos de Coating.

<b>Métodos de coating basados en fase líquida</b>	<b>Tipos</b>	<b>Características</b>
	<ul style="list-style-type: none"> <li>➤ Suspensión</li> </ul>	<p>Basado en la dispersión de un material final (soporte catalítico o catalizador mismo). A veces implica algunos pasos de gelificación. Polvos (soporte catalítico o catalizador mismo), ácidos, binders y agua (u otro solvente) son ingredientes estándares.</p> <p>Ej. <math>CeO_2-Al_2O_3</math> y <math>Pd/óxido</math> sobre cerámicos monolíticos.</p>
	<ul style="list-style-type: none"> <li>➤ Deposición sol-gel</li> </ul>	<p>El punto de partida es una solución (o dispersión coloidal) de un precursor químico del material a depositar. Importante: El tiempo de gelación del sol (peptización) dependiendo de la concentración del sol y del tamaño del objeto a cubrir. Permite obtener una fina capa pero expuesta a quebraduras.</p> <p>Ej. <math>\gamma-Al_2O_3</math> depositada sobre espumas de <math>FeCrAl</math>, placas de vidrio, cerámicos monolíticos, tubos de <math>\alpha-Al_2O_3</math>, fibras de <math>FeCrAl</math>, tubos, microreactores de acero inoxidable.</p>
	<ul style="list-style-type: none"> <li>➤ Método híbrido entre suspensión y sol-gel</li> </ul>	<p>No difiere mucho del método de suspensión. Un sol actúa como binder pero también participa en las propiedades químicas y texturales de la capa final depositada.</p> <p>Ej. <math>\gamma-Al_2O_3</math> y otros óxidos depositado sobre sobre mallas de <math>FeCrAl</math> <math>CeO_2-Al_2O_3</math> y <math>Pd/óxido</math> depositado sobre cerámicos monolíticos.</p>
	<ul style="list-style-type: none"> <li>➤ Deposición sobre objetos estructurados de suspensión, sol-gel o métodos híbridos</li> </ul>	<p>La suspensión y el sol-gel son aplicados a objetos estructurados mediante dip-coating (se sumerge la estructura en un slurry). Una alternativa del dip-coating es spray coating (se aplica un spray de polvo suspendido).</p>
	<ul style="list-style-type: none"> <li>➤ Deposición electroforética</li> </ul>	<p>Es un proceso coloidal donde se aplica un campo de corriente eléctrica continua a través de una suspensión estable de partículas cargadas que son atraídas por un electrodo cargado opuestamente.</p> <p>Ej. <math>\gamma-Al_2O_3</math> depositada sobre láminas microestructuradas de acero inoxidable.</p>

<p>Usa soluciones iónicas. La electrodeposición o electroplating producen un coating, generalmente metálico sobre una superficie por acción de corriente eléctrica. Se coloca una carga negativa sobre el objeto a ser cubierto (cátodo) y se sumerge en una solución que contiene sales del metal a depositar (iones metálicos cargados positivamente alcanzan el objeto, que provee los electrones y se reducen a la forma metálica).</p> <p>Ej. Cu-Zn sobre platos de Al.</p>	<p>➤ Deposición electroquímica y electroless plating</p>	
<p>La deposición del soporte catalítico o precursor catalítico sobre objetos estructurados se puede realizar por impregnación en el caso de estructuras cerámicas macroporosas.</p> <p>Ej. Rh sobre monolitos FeCrAl o espumas de <math>Al_2O_3</math>.</p>	<p>➤ Impregnación</p>	
<p>Requiere el uso de precursores químicos del material a ser depositado. Puede ser el mismo usado en sol-gel pero no requiere de solvente. Solo el precursor volátil y el objeto estructurado están en la cámara de deposición. Incluye un <i>método mecánico</i> (dispersión catódica: se genera un plasma entre la superficie a cubrir y un blanco hecho del material a depositar) y <i>métodos térmicos</i> (evaporación y evaporación de un haz de electrones, deposición laser pulsada (PLD)).</p> <p>Ej. <math>Al_2O_3</math> depositada sobre discos de Si. Pt sobre chips o microreactores de Si.</p>	<p>➤ Deposición física de vapor (PVD)</p>	<p><b>Otros</b></p>
<p>FADV: El proceso de deposición puede hacerse a atmósfera abierta sin que requiera una cámara compleja o sistema de vacío como utiliza (CVD o PVD). El precursor químico atomizado del catalizador es quemado en la llama. En un método seco de deposición para el sustrato que es puesto en la zona de combustión a distancia y temperatura controlada. A veces las finas capas se quiebran.</p> <p>Ej. NiO/<math>Al_2O_3</math> depositada sobre tubos de acero inoxidable. Au/<math>TiO_2</math> sobre microreactores de Si.</p>	<p>➤ Deposición de vapor asistida por llama (FADV), Deposición de spray de llama (FSD), Dispersión de plasma de polvo.</p>	

**Fuente:** A. Ballarini. “Catalizadores metálicos soportados para la deshidrogenación selectiva de parafinas livianas y pesadas”.

Universidad Nacional del Litoral. 2009

De acuerdo a la bibliografía puede decirse que las metodologías usadas para soportes estructurados cubiertos con alúmina son raramente reportadas, especialmente si la geometría del soporte es esférica. Según la escasa literatura existente, las capas de  $\gamma$ -alúmina se puede depositar sobre diferentes materiales estructurados que presentan diferentes formas y distintos tipos de estructuración (micro y macroscópica) [30].

La técnica de dip-coating consiste en que el soporte se sumerge en un recipiente con el líquido de impregnación o material de coating, con el objetivo de obtener un cubrimiento uniforme y un espesor de película reproducible y predecible. Los soportes deben ser sumergidos lentamente para permitir que el material del “coating” desplace el aire que rodea los componentes y debe permanecer inmerso en una solución, dispersión o gel hasta que el burbujeo haya cesado y luego se extrae [41]. Este método es ampliamente usado para depositar los materiales ya que permite obtener capas uniformes sobre soportes inertes estructurados complejos. Luego, el film húmedo depositado, se seca y calcina y se transforma en un sólido adherido al soporte. Este método fue desarrollado para preparar catalizadores estructurados y monolíticos que se aplican en procesos catalíticos del medio ambiente como la purificación de gases de “exhaust” de los automóviles (“honeycomb”) y en áreas tales como la producción de energía y el control de la contaminación.

Como ejemplos de aplicación de esta técnica se pueden citar trabajos que describen la deposición de  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> sobre soportes como  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, aluminio y/o aleaciones FeCrAl [43, 44] y sobre soportes metálicos de FeCrAl [33]. También, Wu et al. [27] estudiaron la deposición de un “coating” de capas de alúmina-titania y alúmina depositada sobre soportes metálicos de FeCrAl mediante la técnica de “plasma spaying” y por “dip-coating”. Asimismo,

Motanaro et al. [36] trabajaron en la deposición de “coating” sobre filtros catalíticos para caños de escape de automóviles. Para depositar el material de la capa se usa un precursor de la  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> a depositar en forma de gel. Tal como se mencionó en el capítulo I, de las metodologías halladas en la bibliografía, el método de sol-gel [45, 46] aparece como una técnica ventajosa, simple, barata y permite el “coating” de geometrías complejas como láminas cerámicas y coatings funcionales de varias geometrías tales como: placas, discos, cilindros, tubos huecos y “honeycombs” [28, 29, 35, 43, 44, 47]. Además este método

provee alta pureza, baja temperatura de síntesis y especialmente un control preciso de la composición del mismo. En este método se emplean polvos y materiales precursores líquidos (soles), de esta forma es sencilla la incorporación de otras fases como promotores, estabilizantes, “binders”, etc.. La deposición puede hacerse directa ente con el gel; luego se seca y calcina para formar la capa.

Asimismo, la calidad de las capas depositadas es gobernada por las propiedades del gel como son: naturaleza y tamaño de partículas del polvo, naturaleza y concentración de los dispersantes, temperatura del gel, uso de ligantes en el gel y deposición de una primera capa sobre el material [48]. Al mismo tiempo se encontró que las principales variables relacionadas con la preparación influyen en la masa específica de la capa depositada y su adherencia [30,31].



## CAPÍTULO III

### METODOLOGÍA EXPERIMENTAL

#### 3.1. Materiales y equipos de ensayo

##### 3.1.1. Materiales

- Nitrato de Cobre P.A. ( $\text{CuNO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ); pureza 98 %.



*Figura 3.1 Nitrato de Cobre P.A.*

- Alúmina ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ )



*Figura 3.2 Alúmina*

- Agua destilada.



*Figura 3.3 Agua Destilada*

- NaOH



*Figura 3.4 Hidróxido de Sodio*

- Matraz de 250 mL.



*Figura 3.5 Matraz de 250 ML*

- Bureta de 50 mL.



*Figura 3.6 Bureta de 50 mL*

- Probeta de 100 mL.



*Figura 3.7 Probeta de 100 mL.*

- Molde.



*Figura 3.8 Molde*

### 3.1.2. Equipos

- Balanza.



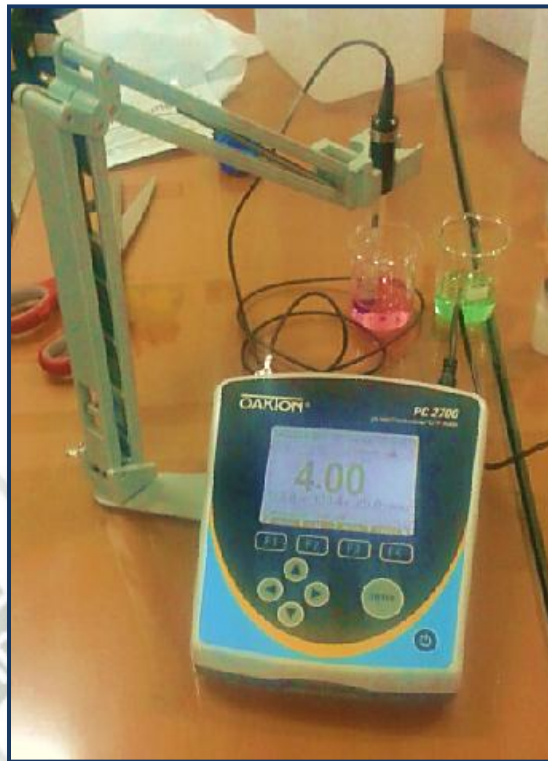
*Figura 3.9 Balanza.*

- Agitador Magnético con plancha caliente.



*Figura 3.10 Agitador Magnético con plancha caliente.*

- pH-metro.



*Figura 3.11 pH-metro.*

- Termómetro.



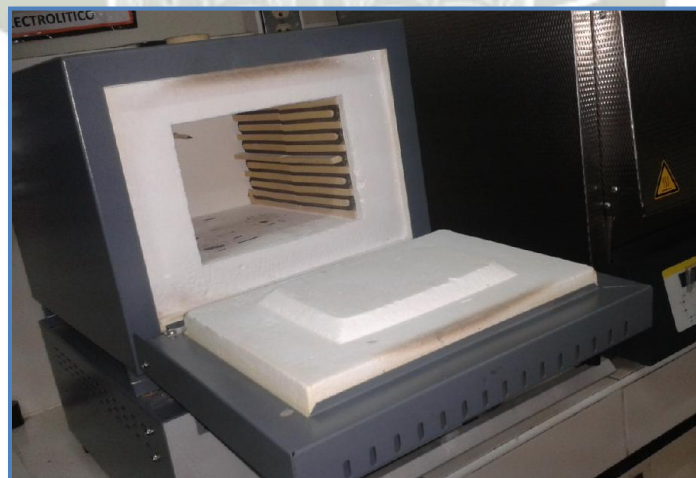
*Figura 3.12 Termómetro*

- Vernier



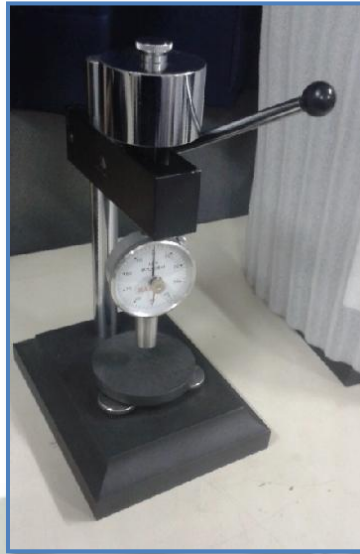
*Figura 3.13 Vernier*

- Mufla THERMOLYNE



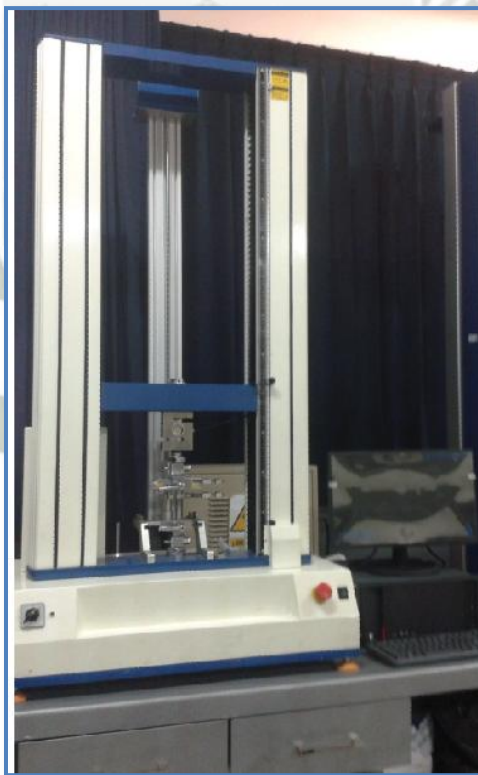
*Figura 3.14 Mufla THERMOLYNE*

- Máquina de ensayo de Dureza



*Figura 3.15 Máquina de ensayo de Dureza SHORE A*

- Máquina de ensayo de compresión



*Figura 3.16 Máquina de ensayo de compresión*

- Microscopio



*Figura 3.17 Microscopio (UNSA)*

- Prensa Hidráulica para compresión



*Figura 3.18 Fotografía de la prensa Hidráulica (UNSA)*

### 3.2. Metodología

#### 3.2.1. Preparación de los Catalizadores

Para la preparación de los catalizadores de cobre, se usaron dos métodos: por compresión y Coating.

##### 3.2.1.1. Catalizadores obtenidos por Compresión

En este método se siguen los siguientes pasos:

- Partimos de alúmina en polvo marca BUEHLER de  $0.05\mu\text{m}$  el cual se seca en el horno a  $105\text{ }^\circ\text{C} \pm 5^\circ\text{C}$ .
- Se impregna con nitrato de cobre, la concentración de la disolución del nitrato de Cobre se calculó de manera tal que el catalizador final tuviera un contenido en Cobre de 10% en masa. Para ello, se introduce una cantidad conocida de soporte en un matraz de fondo redondo de 250 mL, por ejemplo para impregnar 50g de alumina se realizan los siguientes cálculos:

Según la metodología se necesita 10 % de Cu, entonces si deseo preparar usando 50 g de soporte:

$$\begin{array}{l} 50\text{g} \dots\dots\dots 100\% \\ X_1 \dots\dots\dots 10\% \end{array}$$

$$X_1 = 5 \text{ g de Cu}$$

Por la composición del Nitrato de Cobre sabemos que:

En un mol de  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  hay un mol de Cu, entonces podemos decir:

$$\text{P.M. Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O} = 232.56 \text{ g/mol}$$

$$\text{P.M. Cu} = 63.546 \text{ g/mol}$$

$$232.56 \text{ g de Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O} \dots\dots\dots 63.546 \text{ g de Cu}$$

$$X_2 \dots\dots\dots 5 \text{ g}$$

$$X_2 = 18.2986 \text{ g de Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$$

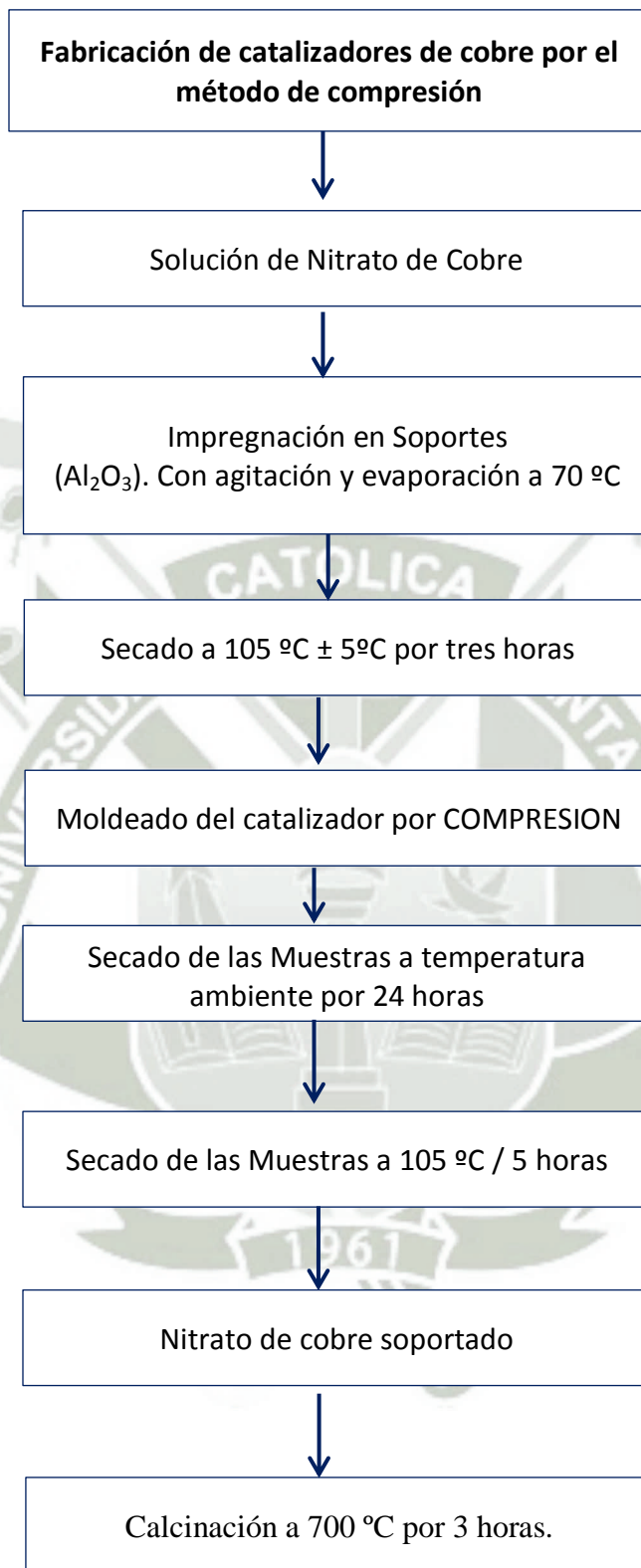
Pero también se sabe que el nitrato comprado está al 98 %, entonces:

$$18.2986 \text{ g de } \text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O} \dots\dots\dots 98 \%$$

$$X_3 \dots\dots\dots 100 \%$$

$$X_3 = 18.67 \text{ g de } \text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2 \text{ H}_2\text{O}$$

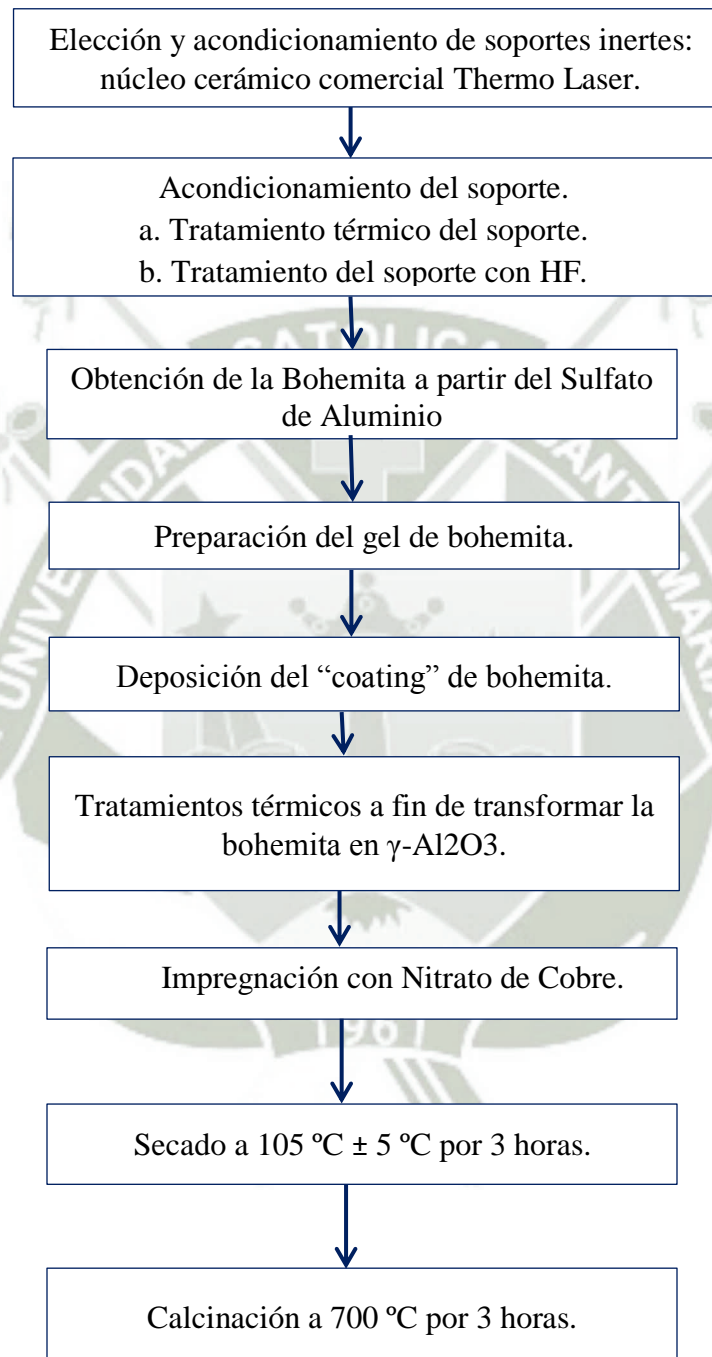
- La adición de la disolución acuosa del precursor se realiza con ayuda de una pipeta de 5 mL, añadiendo gota a gota la disolución sobre el soporte y procurando una distribución uniforme de la misma. La alúmina se introdujo en la disolución en una relación 1 g por 2.5 mL. Una vez añadido el volumen adecuado, el sólido impregnado se mantiene en agitación durante 3,5 h a 150 r.p.m. a 343 K, con el fin de conseguir una buena homogeneización y que el precursor penetre en todo el volumen de poros del soporte. La concentración de la disolución utilizada en la impregnación depende del porcentaje en peso nominal de agente dopante en el soporte.
- Se trasvasa la solución en una placa Petri después se deja reposar durante 24 horas finalmente se deja secar durante 3 horas en el horno a  $105 \text{ }^\circ\text{C} \pm 5^\circ\text{C}$ .
- Después de impregnar el nitrato de cobre en la alúmina se continúa con el moldeado por compresión añadiendo la cantidad suficiente de agua destilada (Aprox. 20 – 25 %).
- Se seca a temperatura ambiente durante 24 horas.
- A continuación, el material es secado en estufa a  $105 \text{ }^\circ\text{C} \pm 5^\circ\text{C}$  por 05 horas.
- Finalmente se calcina a  $700^\circ \text{C}$  durante 3 horas.



*Figura 3.19* Esquema del método de Compresión.

### 3.2.1.2. Método Coating

A continuación se muestra el procedimiento para la preparación de catalizadores de Cobre por el método Coating:



*Figura 3.20* Esquema del método de impregnación.

**PASO 1: Elección y acondicionamiento de soportes inertes: núcleo cerámico comercial.**

Esta etapa consistió en la selección de los soportes inertes y de baja área más adecuados para efectuar el “coating” de una capa de una alúmina porosa, la cual a su vez va a cumplir el papel de soporte de catalizadores metálicos. Se decidió trabajar con un núcleo cerámico comercial Thermo Laser (NC) .

**PASO 2: Acondicionamiento del soporte.****a. Tratamiento térmico del soporte.**

Se realizó una calcinación de los soportes cilíndricos en el horno durante 3 horas a 500°C a fin de estabilizar la fase.

**b. Tratamiento del soporte con Ácido Fluorhídrico.**

Este tratamiento tuvo como objetivo limpiar la superficie de material libre, la cual impide la deposición de una capa estabilizada en el tiempo. Además con este procedimiento se pretende desarrollar mayor rugosidad para favorecer la deposición, adherencia y estabilidad de la capa. El tratamiento se llevó a cabo en los núcleos cerámicos, con Ácido Fluorhídrico (HF). En la Tablas 3.1 se detallan las características del tratamiento con ácido inorgánico que se han llevado a cabo.

**Tablas 3.1** Características y condiciones usadas en el tratamiento ácido a 25°C del NC.

Soporte	Acido	Concentración	Tiempo de exposición (h)
NC	HF	20 %	24

*Fuente: A. Ballarini. “Catalizadores metálicos soportados para la deshidrogenación selectiva de parafinas livianas y pesadas”. Universidad Nacional del Litoral. 2009*

A continuación se describe la metodología usada para el acondicionamiento del soporte:

Se procedió a realizar la puesta a punto de la técnica de manera de optimizar los tiempos necesarios para cada lavado y enjuague. A continuación se describen las distintas etapas sucesivas del tratamiento ácido:

- Exposición de los núcleos inertes con la solución ácida durante el tiempo correspondiente (ver Tablas 3.1). Las soluciones ácidas fueron agregados en cantidad suficiente para cubrir todo el sólido.
- Lavado de los soportes NC: Esta etapa se realizó el lavado de los núcleos inertes con agua destilada en un recipiente con agitación mecánica (a 250rpm) hasta alcanzar el pH 7. Este proceso se repitió por lo menos 5 veces, cada lavado se hizo por 1/2 hora, cambiando el agua entre lavado y lavado. Luego se dejó en reposo durante 12 h en agua y se repitieron los lavados al día siguiente. Con este procedimiento se logró alcanzar un pH estable, con lo cual se asegura que no quedan trazas de ácido en los núcleos.
- Secado en estufa. El secado se efectuó en estufa durante 12 h a temperatura de 120 °C.
- Calcinación. Esta etapa se lleva a cabo en un reactor de cuarzo a 500°C durante 3 h. Dicho proceso tiene como finalidad estabilizar la estructura del núcleo inerte.

### **PASO 3: Obtención de la Bohemita**

Inicialmente se obtuvieron las curvas de valoración potenciométrica a temperatura ambiente para monitorear la evolución del sistema durante la adición de NaOH en una solución de  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$  para esto se realizó los siguiente:

- Preparar soluciones de NaOH y  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$

Para prepara las soluciones se realizaron los siguientes cálculos:

**a) Solución de  $Al_2(SO_4)_3$** 

Se desea preparar 400 mL de  $Al_2(SO_4)_3$  a una concentración de 0.4341 M, entonces se debe calcular cuánto se debe pesar.

Sabemos que Peso molecular del  $Al_2(SO_4)_3 = 342.15$  g/mol

$$\begin{array}{rcl} 342.15 \text{ g/mol } Al_2(SO_4)_3 & \dots\dots & 1000 \text{ mL } \dots\dots 1M \\ X_1 & \dots\dots & 400 \text{ mL } \dots\dots 0.4341M \\ X_1 & = & 59.41 \text{ g} \end{array}$$

**b) Solución de NaOH**

Se desea preparar 500 mL de NaOH a una concentración de 0.5 M, entonces se debe calcular cuánto se debe pesar.

Sabemos que Peso molecular del NaOH = 40 g/mol

$$\begin{array}{rcl} 40 \text{ g NaOH } & \dots\dots & 1000 \text{ mL } \dots\dots 1M \\ X_2 & \dots\dots & 500 \text{ mL } \dots\dots 0.5 M \\ X_2 & = & 10 \text{ g} \end{array}$$

- Se vierte en el vaso de precipitado un volumen conocido del  $Al_2(SO_4)_3$ , el vaso con la solución se colocan en el agitador magnético, lo suficiente como para cubrir el bulbo del electrodo del PH-Metro y asegurar una buena homogenización de la solución.
- Luego se llena la bureta con NaOH hasta completar su capacidad 50mL
- Se arma el pH-metro o potenciómetro y se calibra (ver Anexo).
- Colocar el Electrodo del pH-metro en la solución de  $Al_2(SO_4)_3$ .
- Abrir la llave para que gotee la solución de NaOH.
- Cada 0.5 mL registrar el volumen consumido y el Ph de la solución



**Figura 3.21:** Sistema Armado para la Valoración Potenciométrica del  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$

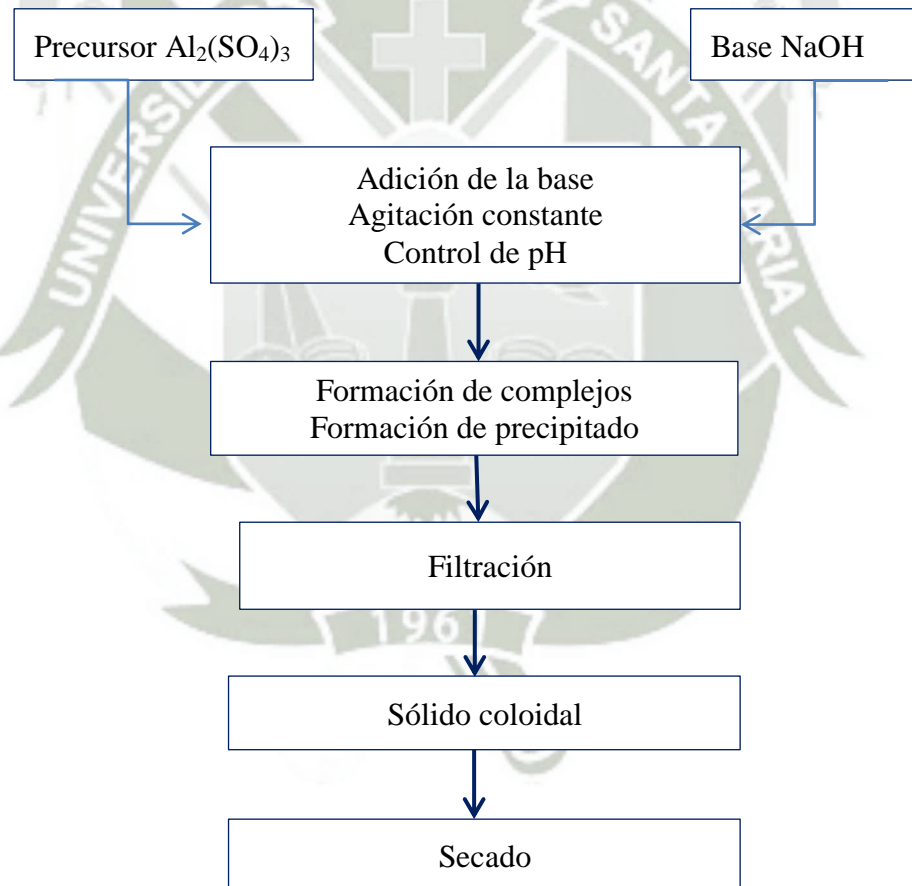
El pH se midió utilizando un potenciómetro OAKTON PC 2700 calibrado previamente a pH 7 y 4.



**Figura 3.22:** Potenciómetro OAKTON PC 2700



**Figura 3.23:** Soluciones Buffer usadas para calibrar el Potenciómetro.



**Figura 3.24:** Diagrama de flujo del proceso de síntesis de la bohemita llevado a cabo durante este estudio

#### **PASO 4: Preparación del gel de bohemita.**

Para la preparación del gel, se consideraron las principales variables que influyen en la cantidad y el espesor del coating y en la adherencia de las capas depositadas. En cuanto a la carga o cantidad de la capa de coating que se deposita así como la adherencia de esta capa está influenciada por factores del tipo químico como es el pH y factores físicos asociados a la conducta fluidodinámica del gel durante el “coating”.

Para llevar a cabo la preparación del gel se tuvo en cuenta:

##### **a) Efecto del contenido del sólido en la dispersión.**

Resulta importante el contenido del sólido ya que influye directamente en la cantidad final de masa de bohemita que quedará depositada. Por este motivo se eligió 20% p/p de sólido, además, con mayor cantidad de sólido, se favoreció la formación del gel.

##### **b) Efecto de la concentración del HNO<sub>3</sub> en la dispersión de la bohemita.**

La adición de HNO<sub>3</sub> tiene como función mejorar la peptización y gelificación, dando estabilidad al gel. Afecta directamente las propiedades reológicas del gel obtenido. Aquí, parte de la bohemita es parcialmente disuelta conduciendo a la formación de un adhesivo (polímeros Al-O-Al) que ayudan a la cohesión de las partículas.

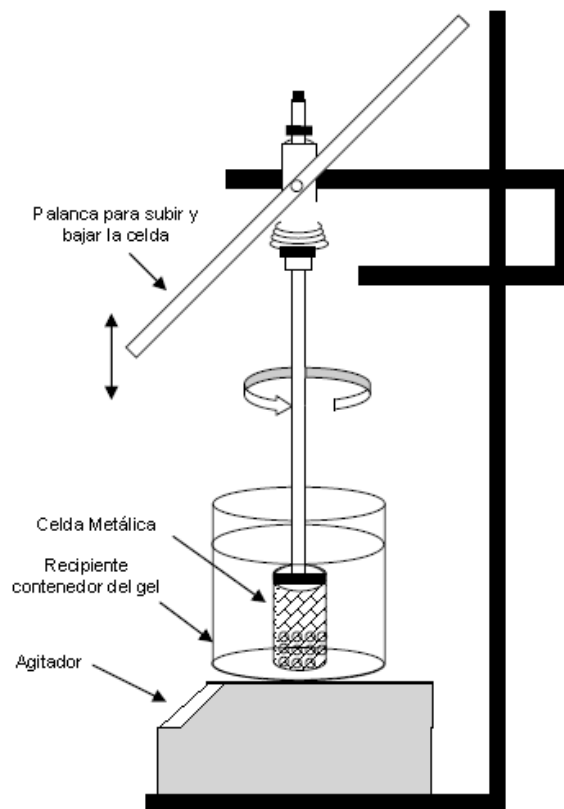
Como se mencionó, es clave la estabilidad y el comportamiento reológico del gel en el espesor final de la capa. Se pueden obtener “geles” notablemente menos viscosos y en consecuencia el “coating” será de menor carga y espesor mientras que si se parte de “geles” más viscosos, donde el “coating” será de mayor carga pero la capa será quebradiza y más heterogénea después del secado.

A continuación se describe la metodología usada para la preparación del gel de bohemita.

Se preparó una dispersión de bohemita en una concentración del 20% (p/p), en solución de HNO<sub>3</sub> al 0,2% (p/p) para lo cual se agregaron 50 g de bohemita a 200mL de agua destilada. Se agitó la dispersión con la ayuda de agitación magnética durante 1h a 250 rpm. Se dejó reposar 1h hasta la formación de un gel consistente. Luego se agregó gota a gota el HNO<sub>3</sub> en cantidad necesaria hasta alcanzar 0,1% p/p de ácido, también con agitación. Se dejó madurar 24 horas y se agregó el resto del ácido hasta alcanzar el 0,2%p/p. El agregado de la segunda porción de ácido produce un efecto de desnaturalización del gel (ruptura parcial del gel) y éste es el modo de obtener un gel estable y con la viscosidad necesaria para realizar el “coating”.

#### **PASO 5: Deposición del “coating” de bohemita.**

Luego, con el objetivo de depositar una capa de bohemita en la superficie de los núcleos pretratados, se utilizó la técnica de “dip-coating”. Para lo cual, los núcleos cerámicos (previamente pretratados como se indicó en el PASO 2) se colocaron en una canasta metálica del dispositivo especialmente diseñado para realizar la deposición de la capa (Figura 3.25). Dicha canasta, formada por una malla metálica, se sumergió en el seno del gel de bohemita y se mantuvo en agitación a baja velocidad (80 rpm). Se debe controlar el tiempo de extracción de la canasta metálica en la cual se colocan los núcleos sometidos a deposición de la capa. Este dispositivo se ha desarrollado con la finalidad de permitir la reproducción de las condiciones de trabajo.



**Figura 3.25** Esquema del dispositivo para la deposición del “Coating”

Las capas depositadas fueron denominadas primaria o “primer” (se realiza solo una deposición) y secundaria o “coating” propiamente dicho (aplicación de la segunda capa).

**Tabla 3.2.** Condiciones de deposición.

PRIMER	COATING
1 deposición de 2 h	1 deposición de 2 h

**Fuente:** A. Ballarini. “Catalizadores metálicos soportados para la deshidrogenación selectiva de parafinas livianas y pesadas”. Universidad Nacional del Litoral. 2009

Luego de cada deposición, se sacaron los Núcleos Cerámicos (NC) del seno del gel, se dejaron escurrir y se secaron al ambiente durante 24 horas.

Resulta importante destacar el Efecto de la extracción y escurrido del soporte, si bien no hay datos cuantitativos para determinar cuan depositada quedó la capa, se pudo determinar que para una efectiva deposición, se debe realizar la extracción de los núcleos contenidos en la canasta, subiendo la canasta muy lentamente, dejándola suspendida hasta el escurrimiento total del gel.

A fin de afianzar la capa formada anteriormente, “primer”, se repitió la operación usada para la deposición de una sola capa de acuerdo a lo propuesto en la Tabla 3.2 y se formó otra capa para lograr la formación del “coating” final. Estas son las llamadas “Deposiciones Múltiples” o formación de múltiples capas.

Luego de realizadas las deposiciones, las muestras (NC) fueron sometidas a ensayos de microscopía óptica.

#### **PASO 6: Tratamientos térmicos a fin de transformar la bohemita en $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.**

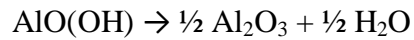
##### **a) Secado de los soportes.**

La velocidad de secado (caudal de aire y temperatura del mismo) tiene influencia sobre la adherencia, por eso es importante controlar este parámetro. Si la velocidad de secado es rápida, el gel se seca rápidamente y el coating depositado se contrae y se descascara. Por consiguiente el secado del gel tuvo lugar en dos etapas: La primera, involucró la exposición de los núcleos cerámicos cubiertas de capa a un aire tibio sin corrientes suministrada por un secador, (temperatura de 40°C por 30 min). En la segunda etapa de secado, se aumentó la Temperatura (temperatura de 70°C, 30 min) a fin de completar el secado de los Núcleos Cerámicos.

##### **b) Tratamiento térmico final de los soportes**

Los núcleos cerámicos, a los que se les depositaron las capas, se secaron en estufa a 120°C por 12 h y luego se calcinaron a 450°C por 3 h, con el objetivo de transformar la bohemita en  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> [49] y de estabilizar su estructura.

La elección de dicha temperatura radica en que la deshidratación térmica del gel de bohemita a baja temperatura no altera la estructura de la bohemita hasta los 300°C. Por encima de 350°C comienza los cambios estructurales hacia Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Finalmente por encima de 420°C la fase bohemita es totalmente transformada en Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> cristalina, de acuerdo a la siguiente ecuación.



Se producen una serie de cambios de fase y simultáneamente la pérdida de grupo hidroxilos y por lo tanto de agua. Por este motivo se eligió 450°C como la temperatura de calcinación durante 3 h para asegurar la transformación completa. En la Figura 2.2 se puede apreciar la formación de las diferentes alúminas de transición.

#### **PASO 7: Impregnación con Nitrato de Cobre.**

Luego de desarrollar y acondicionar el soporte con la deposición del “primer” y el “coating” de  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, se llevó a cabo el dopaje con un metal.

Para este estudio fue preparado el soporte:  $\gamma$  – Alumina – Núcleo Cerámico- Cobre “ $\gamma$ -A/NC-Cu”. El soporte dopado fue preparado por impregnación del soporte, con una solución de 0.5M de CuNO<sub>3</sub>.2.5 H<sub>2</sub>O de concentración utilizando solución suficiente hasta cubrir los sólidos. La impregnación se efectuó a temperatura ambiente durante 6 horas.

Para prepara la solución de CuNO<sub>3</sub>.2.5 H<sub>2</sub>O 0.5 M se realizaron los siguientes cálculos:

Se desea preparar 100 mL de CuNO<sub>3</sub>.2.5 H<sub>2</sub>O a una concentración de 0.5 M, entonces se debe calcular cuánto se debe pesar.

Sabemos que Peso molecular del  $\text{CuNO}_3 \cdot 2.5 \text{H}_2\text{O} = 232.56 \text{ g/mol}$

$232.56 \text{ g/mol CuNO}_3 \cdot 2.5 \text{H}_2\text{O} \dots\dots 1000 \text{ mL} \dots\dots 1\text{M}$

$X_1 \dots\dots 100 \text{ mL} \dots\dots 0.5 \text{ M}$

$X_1 = 11.628 \text{ g}$

**PASO 8: Secado a  $120 \text{ }^\circ\text{C} \pm 5 \text{ }^\circ\text{C}$  por 3 horas.**

Luego de la impregnación del metal por 6 h a temperatura ambiente, la muestra fue secada primero al ambiente durante 24 horas y después en estufa a  $120^\circ\text{C}$  por 3 horas.

**PASO 9: Calcinación a  $700 \text{ }^\circ\text{C}$  por 3 horas.**

Finalmente se calcina a  $700 \text{ }^\circ\text{C}$  por 3 h.

### 3.2.2. Caracterización de Catalizadores

Los materiales sintetizados en la presente investigación han sido caracterizados mediante diversas técnicas de análisis para la determinación de sus principales propiedades físico-químicas. También ha sido necesario utilizar diferentes técnicas para el análisis de la estabilidad mecánica y térmica.

Las técnicas empleadas se describen brevemente a continuación, detallándose tanto los equipos empleados, como las condiciones de análisis bajo las cuales se llevaron a cabo las medidas realizadas.

#### 3.2.2.1. Microscopía Óptica.

La técnica de microscopía óptica se utilizó para observar la superficie de los materiales utilizados como soporte del método de coating. Para lo cual los núcleos cerámicos son colocados en la porta muestras, se enfoca y observa la superficie.

### 3.2.2.2. Determinación de la densidad

- Este ensayo se hace por triplicado.
- Se toman las medidas de alto y el diámetro de las muestras con el vernier.
- A continuación se pesan las muestras en una balanza con 0.01 g de precisión.
- Realizar los cálculos

$$\text{Densidad (g/cm}^3\text{)} = \frac{\text{masa (g)}}{\text{Volumen (cm}^3\text{)}}.$$

$$\text{Volumen (cm}^3\text{)} = \pi \times \text{Radio}^2 \text{ (cm)} \times \text{Longitud (cm)}$$

### 3.2.3. Caracterización mecánica

#### 3.2.3.1. Ensayo de compresión Simple

La resistencia a la compresión de las probetas es la medida más común de desempeño. La resistencia a la compresión se mide tomando probetas cilíndricas en una máquina de ensayos de compresión, en tanto la resistencia a la compresión se calcula a partir de la carga de ruptura dividida entre el área de la sección que resiste a la carga y se reporta en mega pascales (MPa) en unidades SI.

Los resultados de las pruebas de resistencia a partir de cilindros moldeados se pueden utilizar para fines de control de calidad, aceptación de la probeta o para estimar la resistencia de la probeta a la compresión; es recomendable que las caras de la muestra sean paralelas.

Se utilizó una máquina de ensayos que tienen las siguientes características:

- Carga: 1 - 2000 kg
- Marca: LIYI
- Temperatura de trabajo: 23 – 15 °C

El procedimiento seguido es el siguiente:

1. Coloque el espécimen en el aparato de carga de tal manera que quede centrado en la platina inferior.
2. Ajuste el instrumento de carga cuidadosamente de tal manera que la platina superior apenas haga contacto con el espécimen.
3. Lleve a ceros el indicador de deformación. Aplique la carga de tal manera que se produzca una deformación axial a una velocidad de 2 mm/min.
4. Registre los valores de carga, deformación y tiempo a intervalos suficientes para definir la curva esfuerzo-deformación (normalmente son suficientes 10 a 15 puntos).
5. Registre la velocidad de deformación en el informe de los datos de ensayo.



*Figura 3.26. Especímenes después de la falla en compresión simple*

Los cálculos que se realizan son los siguientes:

- ✓ Calcule la deformación axial,  $\epsilon_1$ , hasta el 0.1% más próximo, para cada carga de interés, así:

$$\epsilon_1 = \Delta L / L_0$$

Dónde:

$\Delta L$ : Cambio de longitud del espécimen como se lee a partir del indicador de deformaciones (mm).

$L_0$ : Longitud inicial de la muestra para el ensayo (mm).

- ✓ Calcule el esfuerzo compresivo,  $s_c$ , con tres cifras significativas o con una precisión de 1 kPa (0.01 kg/cm<sup>2</sup>), para cada carga de interés así:

$$\sigma_c = P / A$$

dónde:

P: Carga aplicada, kPa (kg/cm<sup>2</sup> )

A: Área transversal media correspondiente (mm<sup>2</sup> )

### 3.2.3.2. Ensayo de dureza Shore A

Este método permite la medición de la dureza mediante indentación de la muestra utilizando un penetrador estándar. El método consiste en dentar el espécimen usando un indentador de acero endurecido con la geometría y fuerza específica, basado en la escala escogida de las mediciones. El desplazamiento de la punta del indentador se mide para el cálculo de la dureza del material.

El método estándar se realiza bajo las siguientes condiciones:

- Indentador: acero endurecido
- Carga ( $P$ ): 822g
- Duración de la carga ( $t$ ): 10 - 15 s

Obtención de probetas para el ensayo se realizó cumpliendo con lo siguiente:

- El espesor de la muestra debe ser al menos 6,0 mm.
- Las caras superficiales deben de ser paralelas
- No deben de presentar rugosidad
- El área de ensayo mínimo de 2.5 cm<sup>2</sup>

El procedimiento seguido es el siguiente:

- Montar la muestra en la base inferior del durómetro
- Colocar la aguja roja en cero.
- Aplicar la carga.
- Observar la magnitud en el reloj marcador de la aguja roja.



*Figura 3.27. Medición de la dureza Shore A.*

### 3.2.3.3 Ensayo de envejecimiento

El catalizador de  $\text{Cu}/\text{Al}_2\text{O}_3$  preparado con el método por compresión, se someten a 3 ciclos térmicos consecutivos en un tiempo total de 9 horas. Cada ciclo simula las condiciones de reacción, cuando se pone en funcionamiento el microrreactor. Cada uno consta de una rampa de temperatura de  $15^\circ\text{C}/\text{min}$  hasta la temperatura de  $900^\circ\text{C}$  en la cual permanece durante 3 horas. A continuación, se apaga el horno, en este caso el horno no sigue ninguna rampa específica ya que se enfría por convección natural. Este ciclo térmico no se realiza en condiciones de reacción y al término de cada ciclo se mide la resistencia a la compresión de los catalizadores para evaluar su variación.

## CAPÍTULO IV

### ANÁLISIS Y DISCUSIÓN DE RESULTADOS

#### 4.1 Resultados de los métodos de conformación de la estructura del soporte

##### 4.1.1. Por compresión

El conformado de los cilindros de alúmina mediante el método de Compresión permite la obtención de estructuras con buena apariencia.

Las mejores condiciones experimentales, determinadas para la preparación de cilindros de alúmina, buena forma final, área superficial y resistencia mecánica, se muestran en la tabla 4.1.

**Tabla 4.1:** Condiciones experimentales para la preparación del catalizador por compresión.

PARAMETRO	VALOR
% liquido, agua destilada	20
Tiempo de compresión, min	4
Temperatura de quemada, °C	700
Tiempo de quemada, horas	3

**Fuente:** Elaboración Propia

Durante el moldeado por compresión, si la humedad es menor al 20 % se observa que el cilindro conformado es frágil y quebradizo y si la humedad es mayor, se observa que el líquido extra es exprimido por el proceso de prensado además el cilindro conformado es deformado cuando es extraído del molde.

Por otra parte mientras más pequeño sea la estructura que se desee conformar, más difícil es la manipulación de la pasta, el llenado del molde y extracción de la pieza conformada.



*Figura 4.1: Fotografía de los cilindros obtenidos por moldeo por compresión.*



*Figura 4.2: Fotografía de la prensa usada para el moldeo por compresión (Equipo de los Laboratorios de Ingeniería de Materiales - UNSA)*



*Figura 4.3: Fotografía de los cilindros obtenidos por moldeo por compresión después de la impregnación con  $\text{CuNO}_3$ .*



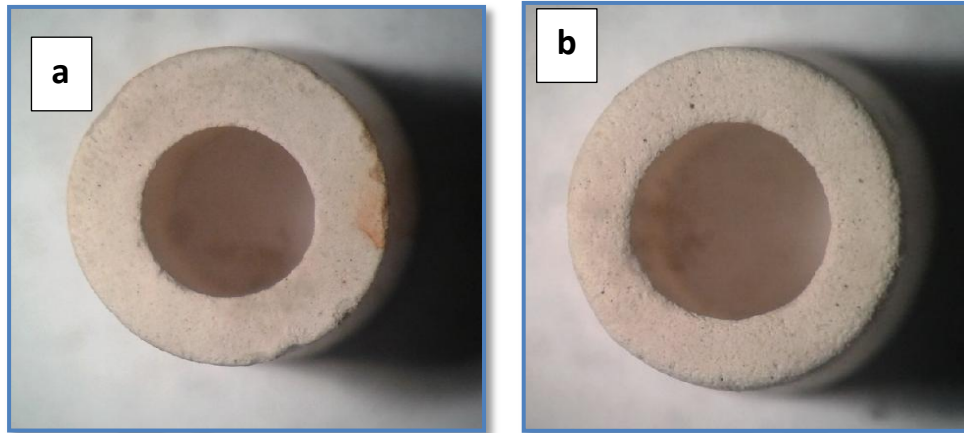
*Figura 4.4: Fotografía de los cilindros obtenidos por moldeo por compresión después de la calcinación a 700 °C.*

#### 4.1.2. Por coating.

##### 4.1.2.1 Resultados de la elección y acondicionamiento de soportes inertes: NC.

La fabricación de los catalizadores de cobre mediante el método de Coating permite la obtención de estructuras con buena apariencia, aquí presentaremos las diferentes modificaciones que sufrieron las superficies de los Núcleos Cerámicos.

En la **Figura 4.5.a** se muestra una vista de la superficie del núcleo cerámico sin ningún tratamiento, se puede apreciar suciedad en su superficie.



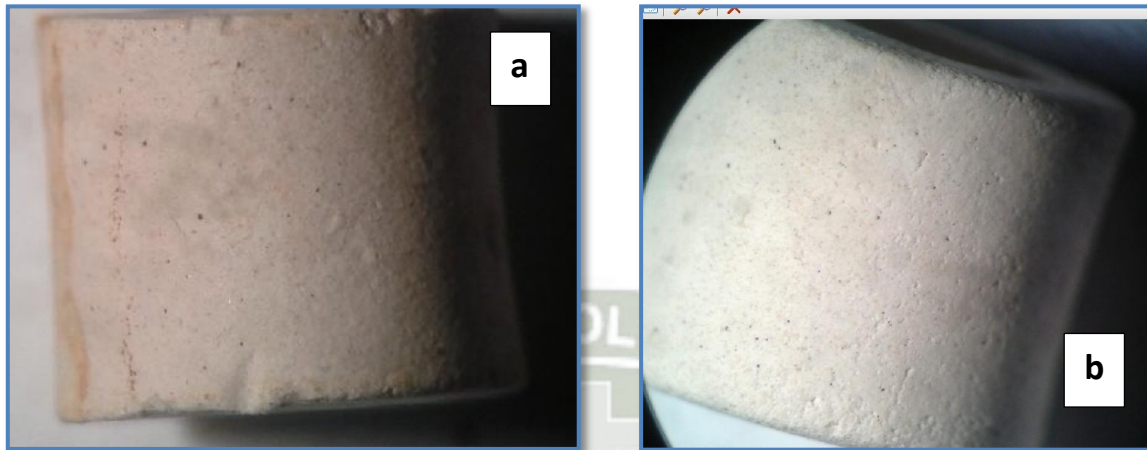
**Figura 4.5** Núcleo Cerámico sin ningún tratamiento a 10 aumentos a) NC Inicial sin tratamiento b) NC Después del acondicionamiento.

Como se mencionó anteriormente, se realizó un tratamiento con ácido Fluorhídrico sobre los núcleos Cerámicos NC y a través de fotografías tomadas por el microscopio se analizaron los resultados obtenidos. En la **Figura 4.5.b** se muestra una vista de la superficie del núcleo cerámico con tratamiento HF, se puede apreciar que el NC está limpio y además un aumento de la rugosidad, lo cual es evidente a la vista y al tacto.



**Figura 4.6** Núcleo Cerámico sumergido en la solución de HF al 20 %.

En la Figura 4.7.a se observa una vista lateral de la superficie de un NC sin tratamiento y en la figura 4.7.b el NC tratado con HF al 20 %, comparando las dos superficies es fácil apreciar la presencia de orificios más grandes y en mayor cantidad en las muestras tratadas que en las muestras iniciales sin tratamiento, además hubo un buen desarrollo de rugosidad.



*Figura 4.7 Vista Lateral a 16 aumentos de: a) Núcleo Cerámico sin tratamiento b) NC con tratamiento*

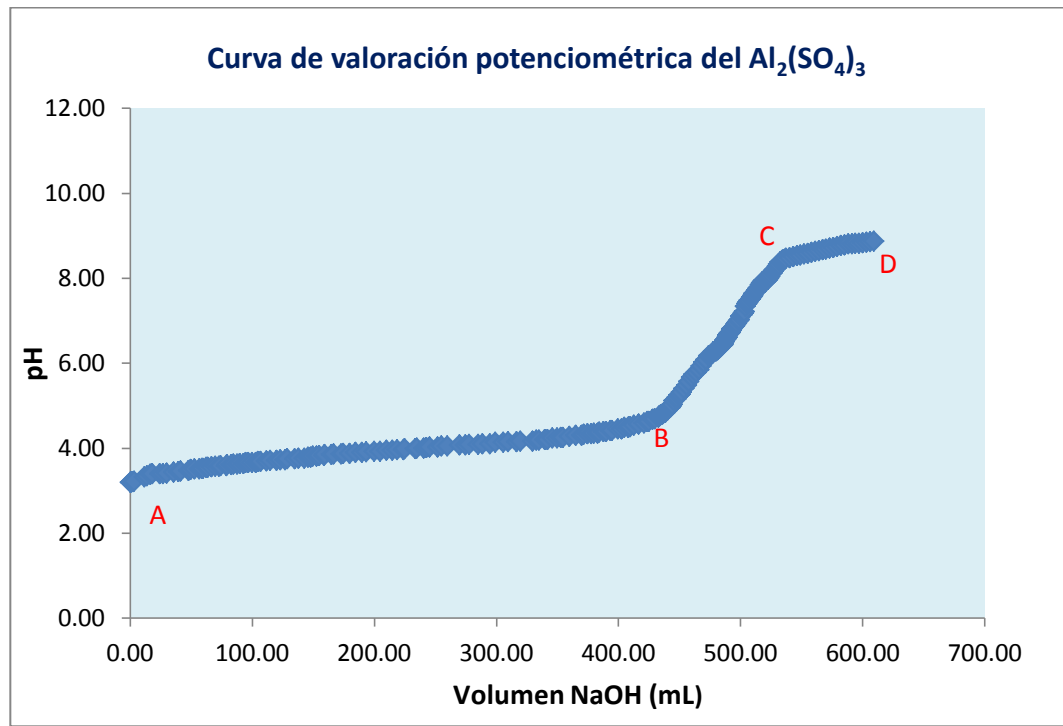
#### **4.1.2.2 Resultados de la obtención de la Bohemita**

##### **4.1.2.2.1 Valoración Potenciométrica del Sistema $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$**

Inicialmente se obtuvieron las curvas de valoración potenciométrica a temperatura ambiente para monitorear la evolución del sistema durante la adición de NaOH a una velocidad de 0,03 cm<sup>3</sup>/seg en una solución de  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ , con base a ellas se determinaron las diferentes etapas del proceso y se analizaron los diferentes procesos físico-químicos que pueden ocurrir en el sistema. El pH se midió utilizando un potenciómetro OAKTON PC 2700.

La curva de valoración potenciométrica de la Figura 4.8, obtenida para una solución 0,4341 M de  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ , presenta 3 regiones muy bien definidas: dos regiones de poca variación del pH (AB y CD) y un salto (BC). La primera región, AB, corresponde a una zona con poca variación de pH, lo que indica un alto consumo de OH<sup>-</sup> por parte del sistema, además, desde el primer momento de adición de NaOH se forma un precipitado que hace que la solución adquiera un color lechoso. La

segunda región, BC, muestra una marcada variación de pH y la última, CD, representaría la saturación del sistema.



*Figura 4.8:* Curva de valoración potenciométrica del sulfato de aluminio.

Al disolver el precursor de aluminio ( $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ ), en agua, se obtuvo una solución transparente y homogénea.

El salto de pH en la región BC, Figura 4.8, es muy abrupto y permite determinar de manera muy precisa el punto de equivalencia correspondiente a un valor de pH de 6.3. Aproximadamente a un pH de 5,1 se observó un aumento de la viscosidad del sistema pues pese a la agitación constante a que fue sometido el sistema, este quedó inmóvil, por unos segundos, y recuperó su fluidez al adicionarle más NaOH. En esta región BC debe presentarse una reducción de la eficacia del proceso de conformación de los complejos de aluminio, y por lo tanto de la formación de núcleos de la fase sólida. En la región CD, de la Figura 4.8, se mantuvo la textura homogénea del sistema, su color lechoso que indica la presencia de precipitado en el sistema sin que ocurra un proceso de redisolución irreversible; en esta región predominan los procesos de saturación y muy poco el de redisolución de la

suspensión coloidal. A valores altos de pH, la especie predominante de aluminio es el  $\text{AlO}_2^-$ .

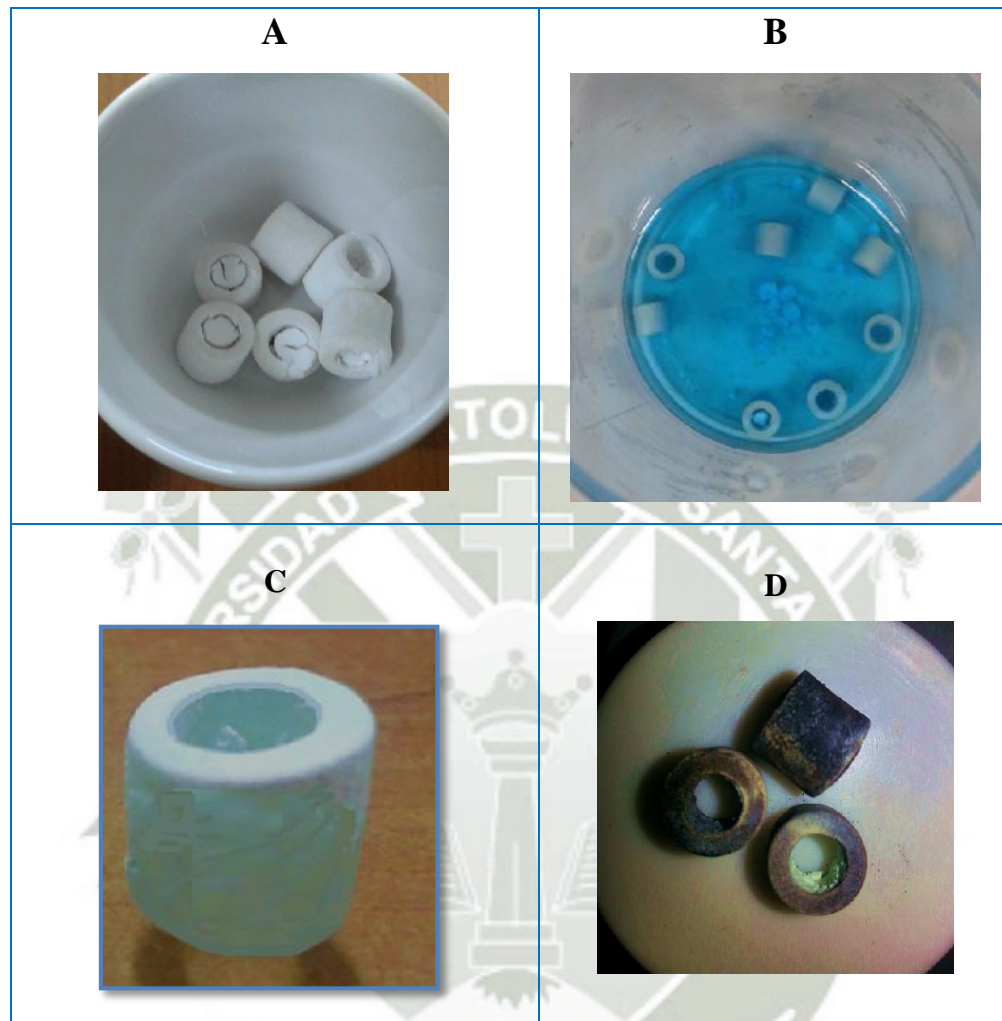
De la figura 4.8 se obtiene la equivalencia correspondiente al pH deseado de 6.3 donde se requiere 10 g de NaOH para 59.4 g de Sulfato de Aluminio.



*Figura 4.9: Sistema Armado para la Valoración Potenciométrica del  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$*

#### **4.1.2.3 Resultados de la Deposición del “coating” de bohemita, Impregnación con Nitrato de Cobre y calcinación.**

En la Figura 4.10.A se puede observar los Núcleos Cerámicos (NC) después de la Deposición del “coating” de bohemita, en la Figura 4.10.B se aprecia el sumergimiento de los NC en la solución de Nitrato de Cobre 0.5 M, en la Figura 4.10.C se aprecia que el NC después de la impregnación, se observa que el NC adquiere la coloración turquesa característica del Nitrato de Cobre, lo cual demuestra la impregnación de la solución en el NC, finalmente en la en la Figura 4.10.D se observa el NC después de la calcinación a 700 °C durante 3 Horas, la coloración turquesa cambia y se vuelve rojiza después de la calcinación.



**Figura 4.10** A) Núcleo Cerámico después del coating. B) NC durante la impregnación con Nitrato de cobre, C) NC después de la impregnación y D) NC después de la calcinación.

## 4.2 Resultados Propiedades Mecánicas

### 4.2.1 Ensayo de compresión

#### A. Resultados de los catalizadores obtenidos por el método por Compresión

Los resultados de las resistencias a la compresión de los cilindros de alúmina obtenida por compresión y los catalizadores de NC obtenidos por coating se muestran en la tabla 4.2.

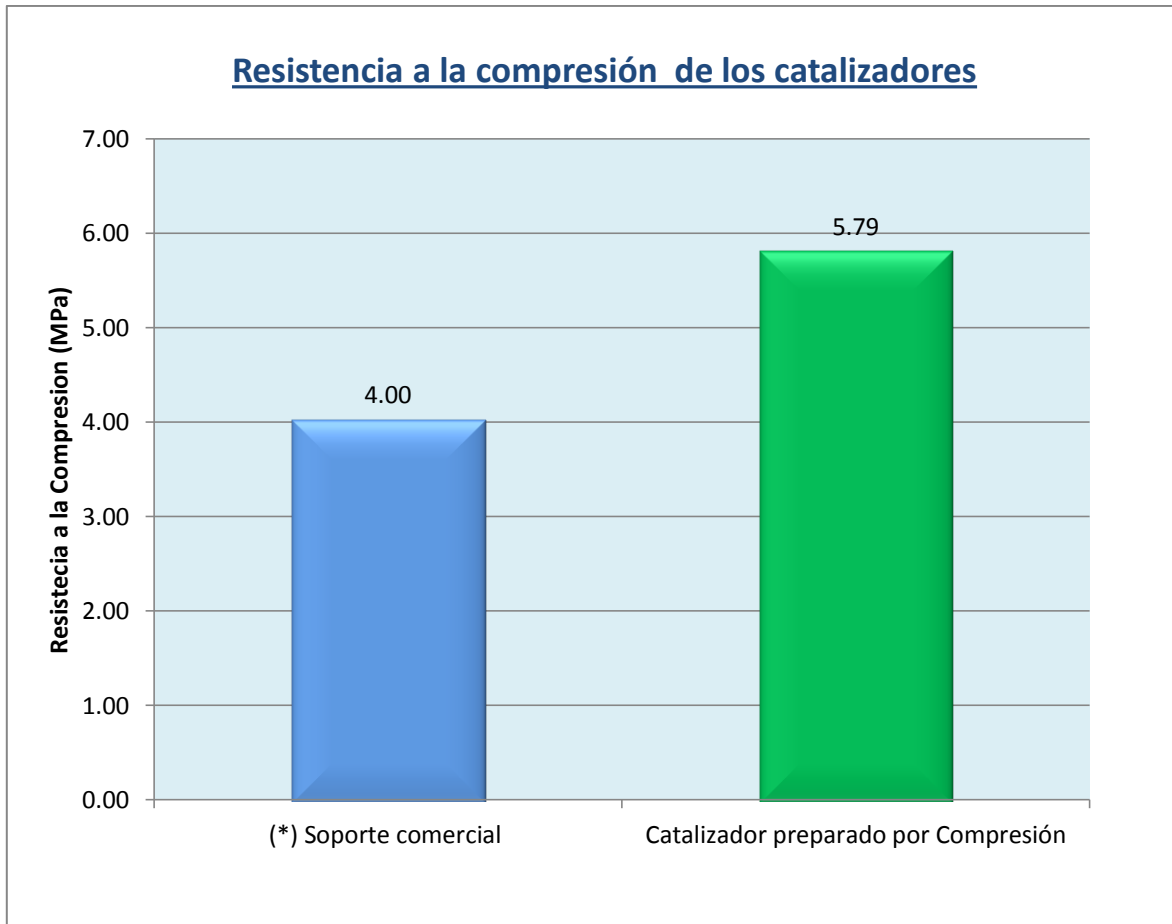
**Tabla 4.2:** Resultados de las Resistencias a la compresión (MPa) de los catalizadores obtenidos por compresión.

Resistencias a la Compresión ( MPa)		
Nº Ensayo	Soporte Comercial (*)	Catalizador preparado por Compresión
1		6.15
2		5.41
3		5.80
Promedio	4.00	5.79

(\*) Fuente: A. Di Prinzio. *Preparación y caracterización de soportes catalíticos cilíndricos de  $\gamma$ -alúmina*. Universidad Central de Venezuela. 2008



**Figura 4.11** Imagen de la probeta colocada en el porta muestra antes del ensayo de compresión



**Figura 4.12** Resistencia a la compresión de los catalizadores preparados por compresión, coating comparado con un pellet comercial.

(\*) Fuente: A. Di Prinzi. Preparación y caracterización de soportes catalíticos cilíndricos de  $\gamma$ -alúmina. Universidad Central de Venezuela. 2008

Los resultados de la resistencia a la compresión obtenidos, se presentan en la tabla 4.2. Los valores de resistencia a la compresión ( $R_{prom.}$ ) de la tabla corresponden a valores promedio tomados de un grupo de 3 muestras ensayadas bajo compresión hasta la fractura.

En la Figura 4.12 se muestra la comparación de los promedios de las resistencias a la compresión donde se aprecia que se logró obtener estructuras de catalizadores alúmina/CuO con Resistencias a la compresión mayor a un soporte comercial. El método por

Compresión condujo a la producción de estructuras de alúmina/CuO con una resistencia promedio a la compresión de 5.79 MPa.

Aunque los gránulos cilíndricos de alúmina se pueden hallar comercialmente, sus propiedades mecánicas no son las más adecuadas en aplicaciones catalíticas en reactores de altos flujos de acuerdo a estudios realizados por Ismagilov et al. (1999), quienes determinaron que la resistencia mecánica de las pellas debe exceder los 10 MPa para evitar molienda bajo condiciones dinámicas y que la resistencia al impacto es proporcional a la resistencia a la compresión. Por esta razón, la preparación de las estructuras de alúmina con excelentes propiedades mecánicas es de gran importancia en el desarrollo de nuevos catalizadores. En este estudio el valor promedio de las Resistencias a la compresión obtenidos por el método de compresión es mayor al reportado para un soporte comercial. Sin embargo no se consiguen resistencias a la compresión mayor a 10 MPa.

### B. Resultados del método COATING

También se estudia el efecto en las propiedades mecánicas de resistencia a la compresión y dureza durante las etapas de acondicionamiento del Núcleo Cerámico, impregnación y calcinación para la preparación del catalizador por el método Coating.

**Tabla 4.3:** Resultados de las Resistencias a la compresión (MPa) del catalizador obtenido por Coating en las diferentes etapas del proceso

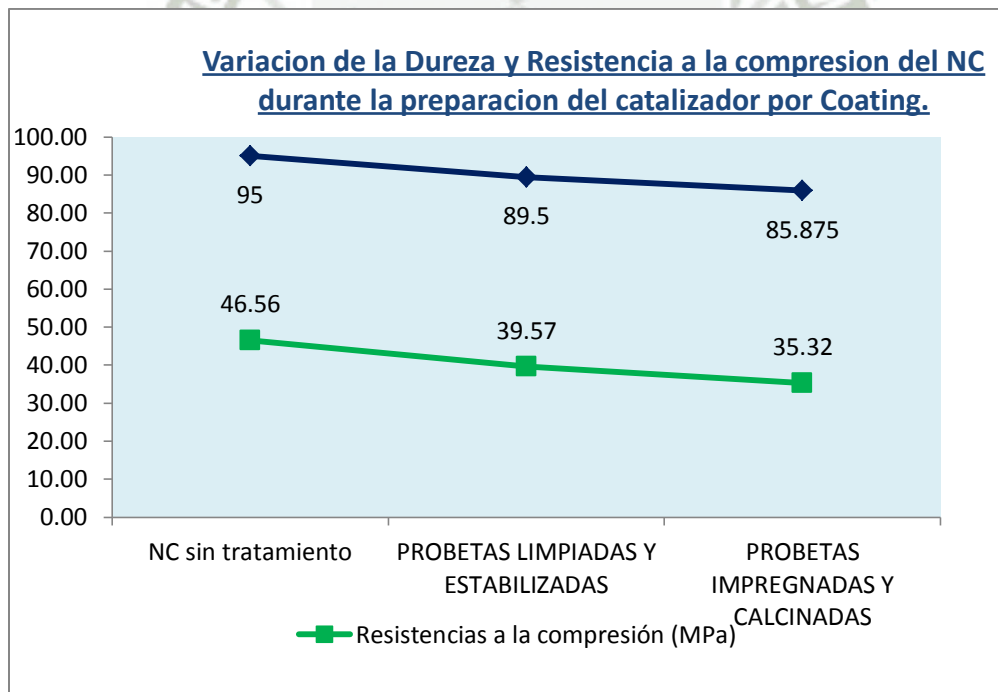
Nº Ensayo	Resistencia a la compresión (MPa)		
	NC sin tratamiento	NC LIMPIADAS Y ESTABILIZADAS	NC IMPREGNADAS Y CALCINADAS
1	47.48	40.47	43.73
2	50.50	38.66	26.89
3	41.69	39.57	35.35
<b>Promedio</b>	<b>46.56</b>	<b>39.57</b>	<b>35.32</b>

*Fuente: Elaboración Propia*

**Tabla 4.4:** Resultados de las Durezas Shore A del catalizador obtenido por Coating en las diferentes etapas del proceso

Nº Ensayo	Dureza Shore A		
	NC sin tratamiento	PROBETAS LIMPIADAS Y ESTABILIZADAS	PROBETAS IMPREGNADAS Y CALCINADAS
1	94.0	80.0	74.0
2	94.0	100.0	84.0
3	90.0	90.0	84.0
4	100.0	95.0	84.0
5	90.0	90.0	100.0
6	94.0	82.0	100.0
7	98.0	79.0	75.0
8	100.0	100.0	86.0
PROMEDIO	95.0	89.5	85.9

*Fuente: Elaboración Propia*



**Figura 4.13:** Variación de la Dureza y Resistencia a la compresión del NC durante la preparación del catalizador por Coating

En la Figura 4.13 se puede observar la variación de la Dureza y Resistencia a la compresión del NC durante la preparación del catalizador por Coating, inicialmente el Núcleo Cerámico sin tratamiento posee una dureza Shore A de 95 y una resistencia a la compresión de 46.56 MPa, estos valores van disminuyendo a medida que al núcleo cerámico se le somete a los diferentes procesos como por ejemplo en el acondicionamiento con HF (Ácido Fluorhídrico al 20 %) para su limpieza y la estabilización térmica a 500 °C, llega a bajar la dureza en un 5.8 % y la resistencia a la compresión un 15.01 %, estos valores siguen bajando hasta 85.875 y 35.32 para la dureza y resistencia a la compresión respectivamente, con la impregnación con Nitrato de Cobre y calcinación a 700 °C por tres horas.

#### 4.2.2 Análisis Mecánico por Dureza

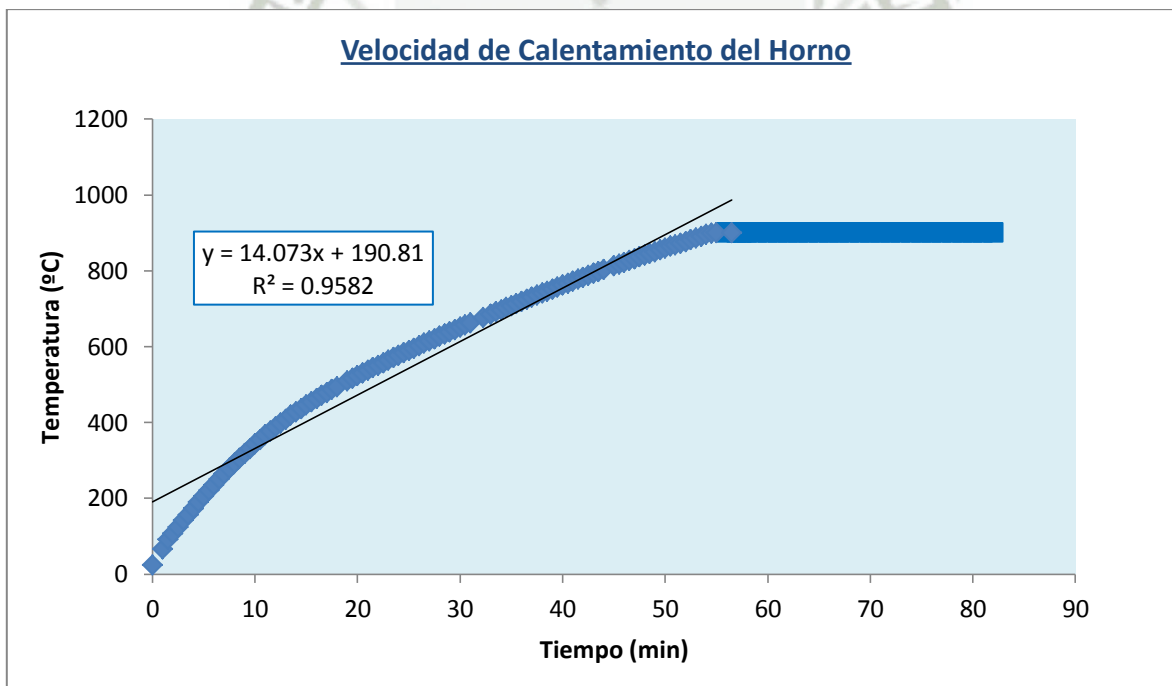
**Tabla 4.5:** Resultados de las Durezas de los catalizadores obtenidos por compresión y por Coating.

N° Ensayo	Dureza (Shore A) de los catalizadores	
	Catalizador preparado por Compresión	Catalizador Preparado por Coating
1	80.0	74.0
2	76.0	84.0
3	80.0	84.0
4	76.0	84.0
5	78.0	100.0
6	78.0	100.0
7	76.0	75.0
8	78.0	86.0
PROMEDIO	77.8	85.9

En la tabla 4.5 se muestra los valores de las durezas obtenidas para los catalizadores obtenidos por compresión y los catalizadores de NC obtenidos por coating. Se puede apreciar que la dureza de los catalizadores obtenidos por el Método Coating es mayor que el obtenido por Compresión en un 10.41 %.

### 4.2.3 Ensayo de envejecimiento

El catalizador de  $\text{Cu}/\text{Al}_2\text{O}_3$  preparado con el método por compresión, se someten a 3 ciclos térmicos consecutivos en un tiempo total de 9 horas. Cada ciclo simula las condiciones de reacción, cuando se pone en funcionamiento el microrreactor. Cada uno consta de una rampa de temperatura de  $15\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$  hasta la temperatura de  $900^\circ\text{C}$  en la cual permanece durante 3 horas. A continuación, se muestra la figura 4.13 donde se aprecia la curva de calentamiento del horno, en esta grafica se demuestra, mediante la pendiente de la curva, que la velocidad de calentamiento del horno es de  $14\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ .



**Figura 4.14** Velocidad de calentamiento del horno.

**Tabla 4.6:** Resultados de las Resistencias a la compresión (MPa) del catalizador obtenido por compresión sometido a tres ciclos térmicos.

N° Ensayo	Resistencias a la compresión (MPa)			
	Catalizador preparado por Compresión	Ciclo de Envejecimiento		
		1 (3 h)	2 (6 h)	3 (9 h)
1	6.15	9.27	4.75	2.56
2	5.41	3.13	4.93	5.43
3	5.80	6.10	4.94	4.00
Promedio	5.79	6.17	4.87	4.00

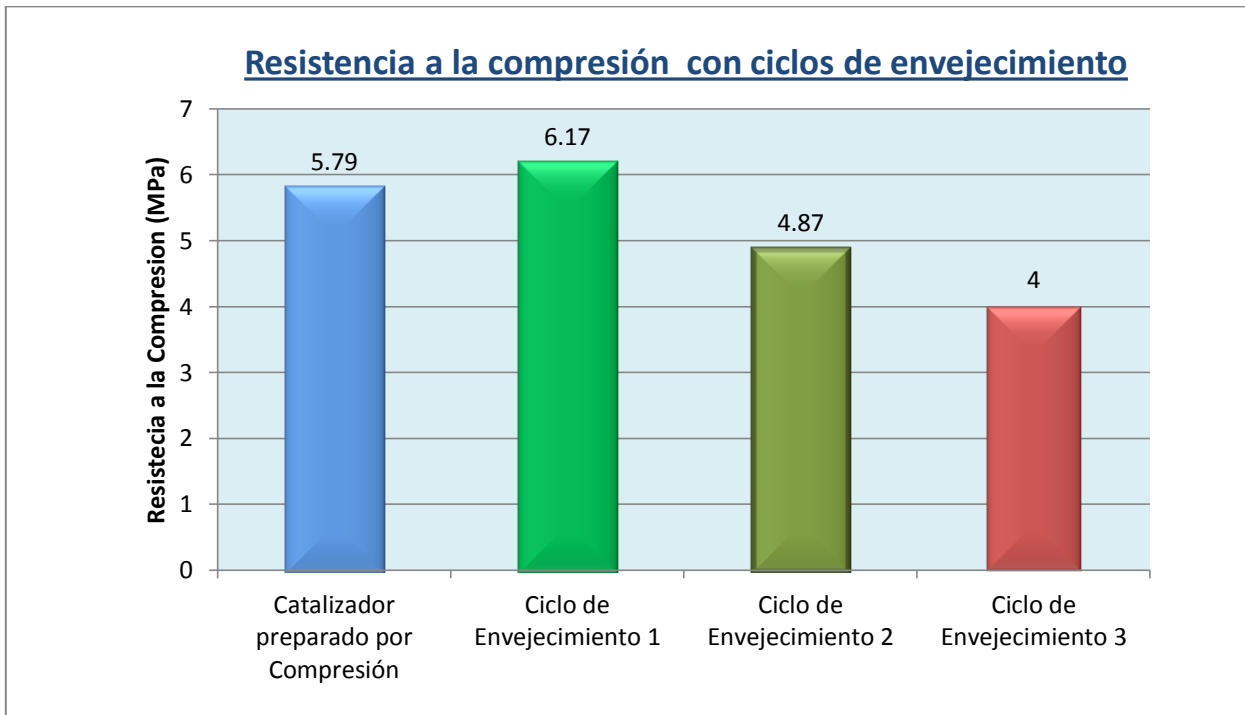
*Fuente: Elaboración Propia*

**Tabla 4.7:** Resultados de las Durezas Shore A del catalizador obtenido por compresión sometido a tres ciclos térmicos.

N° Ensayo	Dureza Shore A			
	Catalizador preparado por Compresión	Ciclo de Envejecimiento		
		1 (3 h)	2 (6 h)	3 (9 h)
1	80.0	79.5	79.0	94.0
2	76.0	79.0	87.0	92.0
3	80.0	78.0	92.0	82.0
4	76.0	76.0	90.0	80.0
5	78.0	77.0	86.0	86.0
6	78.0	78.0	86.0	90.0
7	76.0	76.0	90.0	92.0
8	78.0	76.0	86.0	92.0
PROMEDIO	77.8	77.4	87.0	88.5

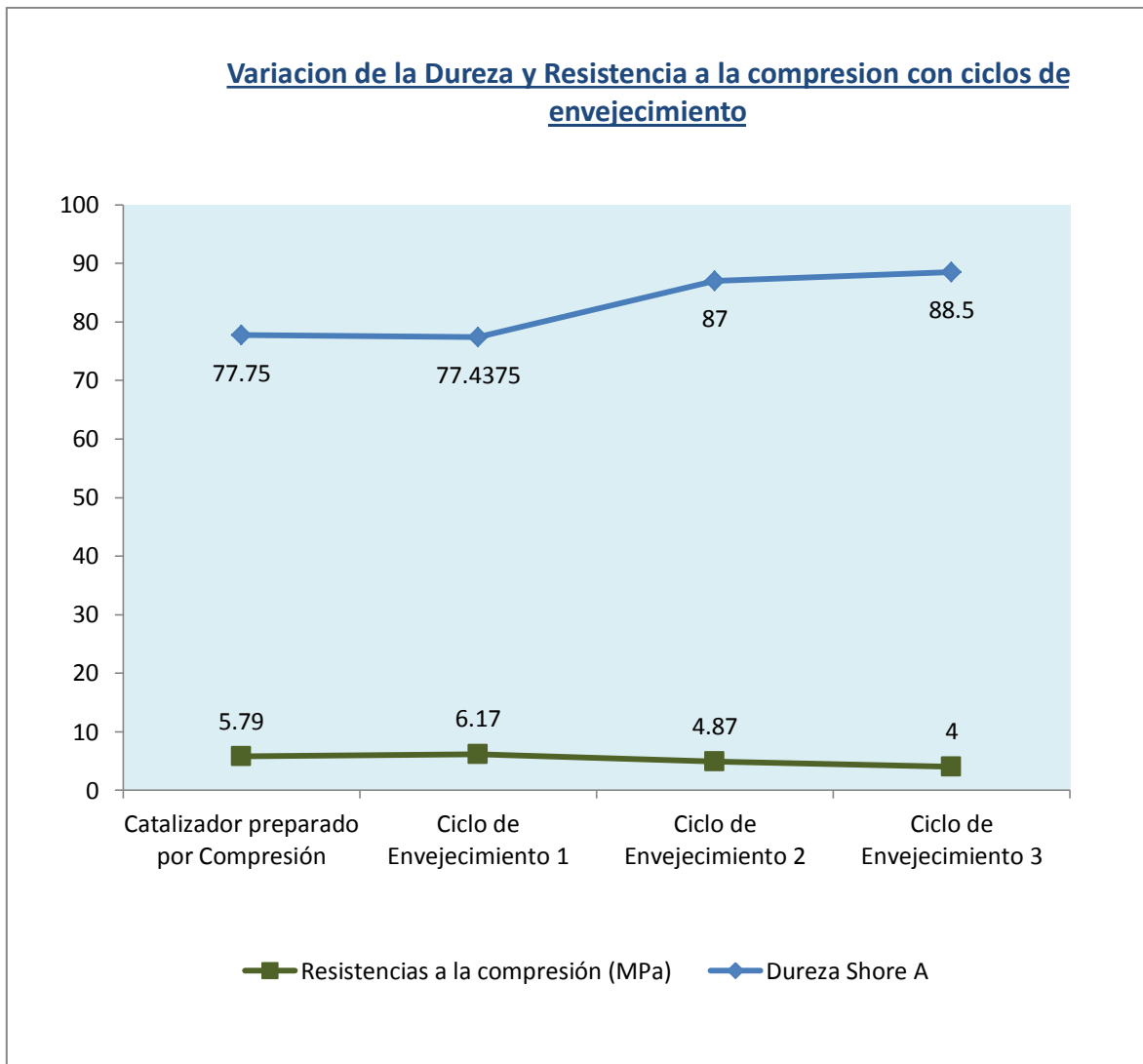
*Fuente: Elaboración Propia*

Los resultados de la resistencia a la compresión obtenidos para el catalizador obtenido por compresión y sometido a tres ciclos de envejecimiento, se presentan en la tabla 4.4. Los valores de resistencia a la compresión ( $R_{prom.}$ ) de la tabla corresponden a valores promedio tomados de un grupo de 3 muestras ensayadas bajo compresión hasta la fractura.



**Figura 4.15** Variación de la Resistencia a la compresión de los catalizadores sometidos a tres ciclos de envejecimiento.

En la Figura 4.15 se presenta los resultados de las resistencias a la compresión para las probetas de catalizador obtenidas por el método de compresión, además se muestran los resultados después de tres ciclos de envejecimiento, se puede apreciar que aumenta el valor de la resistencia a la compresión después del primer ciclo de envejecimiento a 900 °C durante tres horas desde 5.79 a 6.17 MPa siendo este último valor el máximo que alcanza el catalizador, posteriormente se observa un decrecimiento en el segundo y tercer ciclo de envejecimiento llegando el valor hasta 4 MPa.



**Figura 4.16** Variación de la Resistencia a la compresión y Dureza.

En la Figura 4.16 se presenta los resultados de las resistencias a la compresión y durezas para las probetas de catalizador obtenidas por el método de compresión, en este grafico se observa que a mayor número de ciclos de envejecimiento la resistencia a la compresión disminuye y la dureza aumenta.

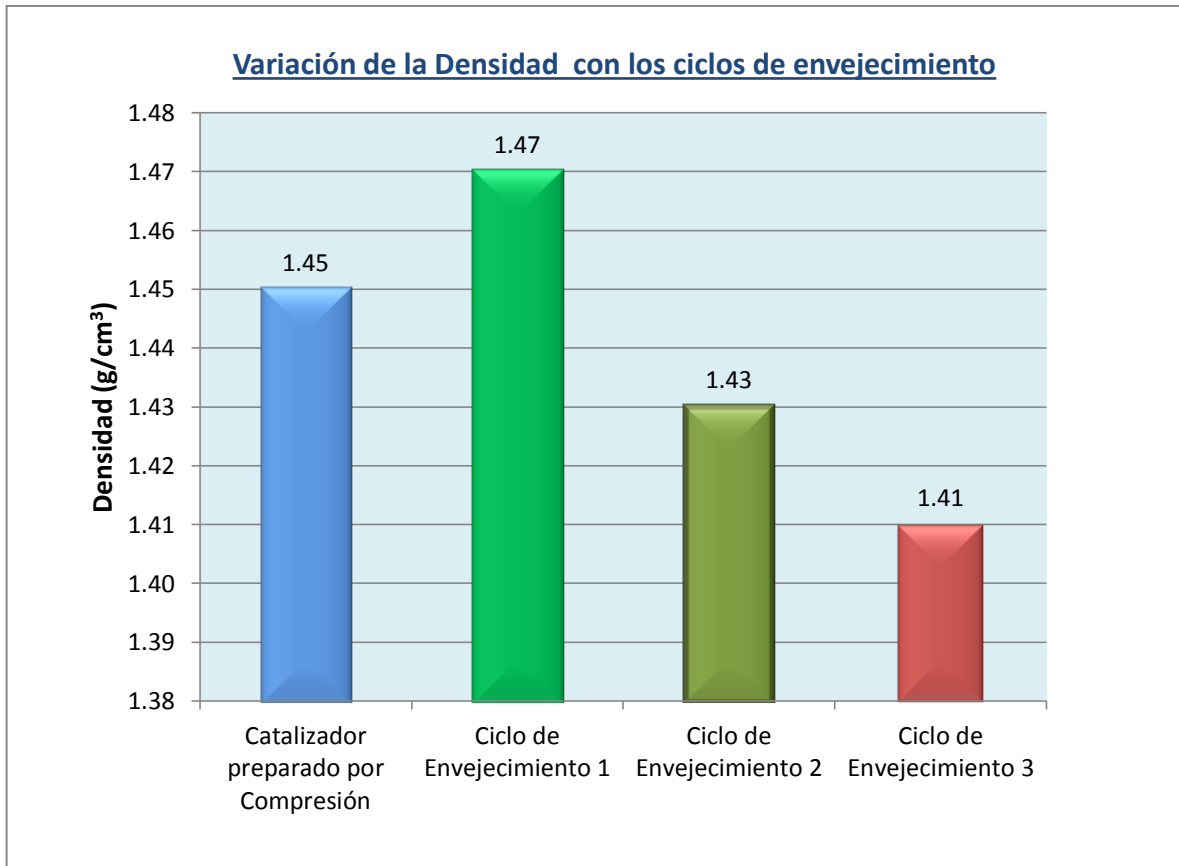
### 4.3 Resultados de la densidad

**Tabla 4.8:** Resultados de las medidas de las probetas del catalizador obtenido por compresión sometido a tres ciclos térmicos.

Nº de ensayo		Diámetro (mm)				altura (mm)				Masa (g)				Vol. (cm <sup>3</sup> )	DENSIDAD (g/cm <sup>3</sup> )		
		1	2	3	prom	1	2	3	prom	1	2	3	prom		Prom		
Catalizador preparado por Compresión	1	6.03	6.04	6.00	6.02	5.26	5.27	5.28	5.27	0.21	0.22	0.22	0.22	0.15	1.44	1.45	
	2	6.40	6.39	6.38	6.39	6.33	6.34	6.35	6.34	0.29	0.30	0.30	0.30	0.20	1.46		
	3	6.20	6.19	6.19	6.19	5.44	5.46	5.45	5.45	0.24	0.23	0.23	0.23	0.16	1.42		
	4	6.18	6.20	6.18	6.19	5.36	5.38	5.37	5.37	0.23	0.23	0.23	0.23	0.16	1.42		
	5	6.33	6.34	6.34	6.34	7.16	7.11	7.15	7.14	0.34	0.35	0.33	0.34	0.23	1.51		
Ciclo de Envejecimiento	1	1	6.25	6.25	6.26	6.25	4.85	4.83	4.85	4.84	0.23	0.23	0.22	0.23	0.15	1.52	1.47
		2	6.20	6.20	6.21	6.20	5.77	5.78	5.79	5.78	0.26	0.26	0.25	0.26	0.17	1.47	
		3	6.17	6.19	6.22	6.19	7.72	7.72	7.73	7.72	0.33	0.33	0.33	0.33	0.23	1.42	
	2	1	6.35	6.36	6.37	6.36	11.95	11.94	11.95	11.95	0.58	0.56	0.56	0.57	0.38	1.49	1.43
		2	6.25	6.28	6.27	6.27	5.04	5.08	5.11	5.08	0.22	0.22	0.22	0.22	0.16	1.41	
		3	6.27	6.28	6.29	6.28	4.41	4.42	4.41	4.41	0.20	0.19	0.20	0.20	0.14	1.44	
		4	6.25	6.27	6.29	6.27	4.00	4.02	3.98	4.00	0.17	0.17	0.17	0.17	0.12	1.38	
	3	1	6.09	6.09	6.14	6.11	6.42	6.47	6.37	6.42	0.27	0.26	0.26	0.26	0.19	1.40	1.41
		2	6.32	6.32	6.33	6.32	6.11	6.15	6.12	6.13	0.27	0.27	0.27	0.27	0.19	1.40	
3		6.28	6.31	6.29	6.29	5.00	4.97	5.00	4.99	0.22	0.22	0.22	0.22	0.16	1.42		

En la tabla 4.8 se muestra los resultados de la densidad desde la obtención del catalizador hasta después de los ciclos de envejecimiento.

En la Figura 4.17 se presenta los resultados de las densidades para las probetas de catalizador obtenidas por el método de compresión, además se muestran los resultados después de tres ciclos de envejecimiento, se puede apreciar un ligero aumento en el valor de la densidad después del primer ciclo de envejecimiento desde 1.45 a 1.47 g/cm<sup>3</sup> siendo este último valor el máximo que alcanza el catalizador, después se observa un decrecimiento en el segundo y tercer ciclo de envejecimiento llegando el valor hasta 1.41 g/cm<sup>3</sup>.



**Figura 4.17** Variación de la Densidad en las probetas obtenidas por Compresión



**Figura 4.18:** medición de las probetas a) medición de la Masa b) medición del Diámetro

**Tabla 4.9:** Resultados de las medidas de las probetas del catalizador obtenido por Coating en las diferentes etapas del proceso

Nº de ensayo		Masa (g)	VOLUMEN (cm <sup>3</sup> )	DENSIDAD (g/cm <sup>3</sup> )	Prom
NC Iniciales	1	0.74	0.37	2.03	1.95
	2	0.62	0.33	1.85	
	3	0.63	0.32	1.97	
Probetas limpiadas y estabilizadas	1	0.65	0.33	1.99	1.97
	2	0.67	0.32	2.08	
	3	0.58	0.32	1.83	
Probetas calcinadas	1	0.64	0.32	1.97	1.78
	2	0.54	0.31	1.73	
	3	0.55	0.34	1.64	

En la tabla 4.9 se muestra los resultados de la densidad de los catalizadores obtenidos por el método Coating, además se muestran los resultados después de las diferentes etapas del proceso, se puede apreciar que no hay variación después del acondicionamiento de los núcleos cerámicos (NC), después se observa un decrecimiento después de la impregnación y calcinación de los catalizadores llegando el valor hasta 1.78 g/cm<sup>3</sup>.

## CONCLUSIONES

De acuerdo con los resultados obtenidos a través de las diferentes técnicas utilizadas para el análisis de las muestras generadas en el siguiente trabajo. Se establecen las siguientes Conclusiones:

- Se ha obtenido catalizadores estructurados de cobre soportado en alúmina por dos métodos, compresión y Coating.
- De los resultados de la resistencia a la compresión obtenidos para los catalizadores, podemos mencionar que se logró obtener estructuras de catalizadores alúmina/CuO con Resistencias a la compresión mayor a un pellet comercial (4 MPa), siendo el Metodo Coating quien condujo a la producción de una mayor resistencia a la compresión cuyo valor es 35.32 MPa, y el método por Compresión condujo a la producción de estructuras con una resistencia promedio a la compresión de 5.79 MPa.
- De los resultados de la resistencia a la compresión del ensayo de envejecimiento de los catalizadores obtenidos por Compresión, podemos mencionar que se produce un ligero aumento del valor de la resistencia a la compresión después del primer ciclo de envejecimiento que va desde 5.79 a 6.17 MPa, después se produce un decrecimiento por tanto se puede decir que a medida que aumenta el numero de ciclos de envejecimiento, los valores de resistencia a la compresión disminuyen debido a la alta temperatura.
- De los resultados de Dureza y Resistencia a la compresión de los NC durante la preparación del catalizador por Coating, se puede decir que inicialmente el Núcleo Cerámico sin tratamiento poseía una dureza y resistencia a la compresión mayores siendo sus valor de dureza Shore A de 95 y de resistencia a la compresión de 46.56 MPa, luego estos valores disminuyen a medida que al núcleo cerámico se le somete a los diferentes procesos terminando hasta 85.875 y 35.32 para la dureza y resistencia a la compresión respectivamente, con la impregnación con Nitrato de Cobre y calcinación a 700 °C por tres horas.

## RECOMENDACIONES

A partir de los resultados expuestos en la presente memoria se proponen las siguientes recomendaciones:

1. Ampliación del estudio sobre la preparación de los catalizadores, recurriendo a otros métodos de incorporación de la fase activa o modificando las variables de síntesis del soporte.
2. Optimización de las condiciones de operación en el conformado por compresión, variando parámetros como la composición, la relación agua/sólido o la concentración de la solución impregnante.
3. Realización de un estudio cinético en una reacción catalizada.
4. Caracterización del área superficial de los catalizadores obtenidos y de la dispersión metálica mediante quimisorción de alguna molécula sonda u otro método análogo.

**REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS**

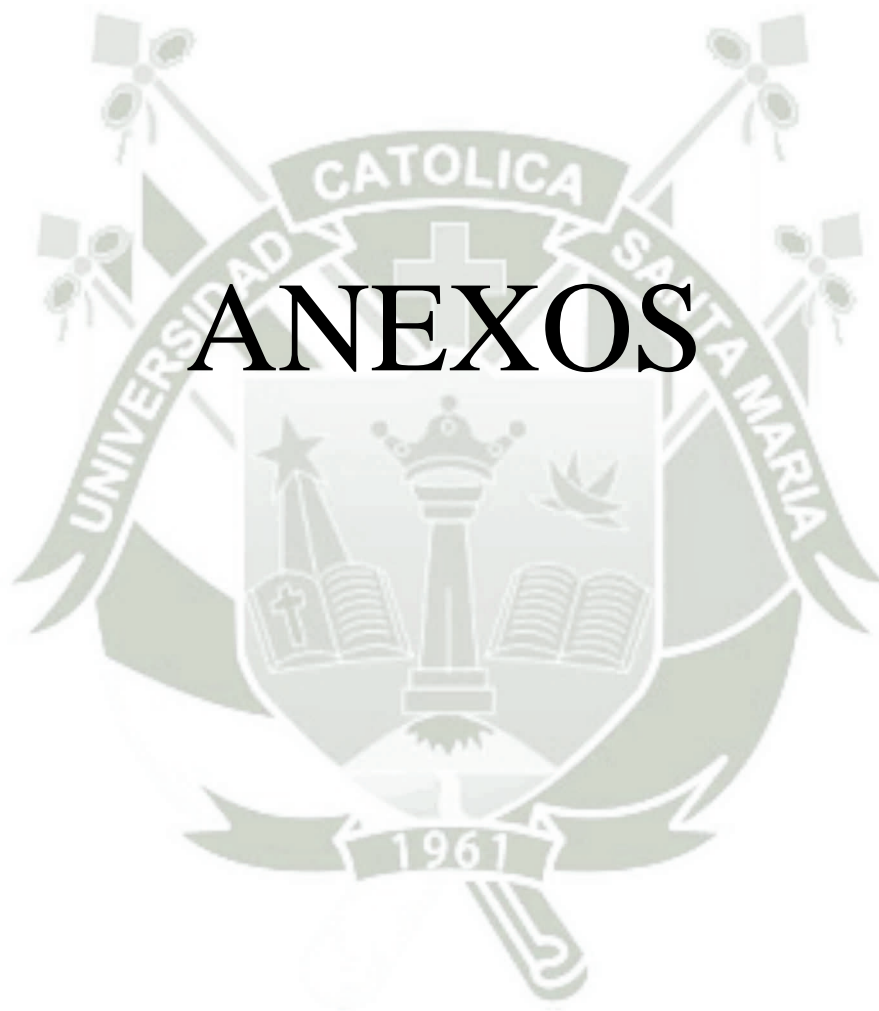
- 1 George Avgouropoulos, Evaggelos Oikonomopoulos, Dimitrios Kanistras, Theophilos Ioannides. *Complete oxidation of ethanol over alkali-promoted Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts*. Applied Catalysis B: Environmental 65 (2006) 62–69.
- 2 S. Bocanegra, A. Castro, O. Scelza and S. de Miguel, Appl. Catal. (A) 333 (2007) 49-56.
- 3 S. de Miguel, E. Jablonski, A. Castro and O. Scelza. J. Chem. Technol. Biotechnol., 75 (2000) 596.
- 4 T.S. Vinnikova, V.A. Dzis'ko, L.M. Kefeli, L.M. Pyasova. Kinetika i Kataliz., 9 (6) (1968)1331.
- 5 R. D. Cortright and J.A. Dumesic. J. Catal., 148 (1994) 771.
- 6 S. Bocanegra, V. Rodríguez, A. Guerrero-Ruíz, O.A. Scelza y S.R. de Miguel. Actas XVIII Simposio Iberoamericano de Catálisis, Venezuela, Setiembre 2002, Trabajo CJ 063.
- 7 S. Bocanegra, A. Castro, A. Guerrero-Ruíz, S.R. de Miguel, and O.A. Scelza. Chem. Eng. J., 118 (2006) 161-166.
- 8 A. Ballarini, C. Ricci, S. de Miguel, O. Scelza. Catal. Today. 107–108 (2005) 481-486.
- 9 S. de Miguel, S. Bocanegra, J.Vilella, A. Guerrero-Ruiz and O. Scelza. Catal. Lett. 119, (1-2) (2007) 5-15.
- 10 Ozawa M. Kimura M. y Isogai A. Alumina Supports ed U.S. Ptent Vol. 4722920. 1988 Japan.
- 11 Tinghong Tao Big Flats et. In Situ Theta Alumina Coated Monolithic Catalyst Supports. Vol. US 6, 903,051 B2 2005. Corning Incorporated, Corring NY (US).

- 12 Souza Santos P. Souza Santos H. Toledo S.P., Standard Transition A luminas. Electron Microscopy Studies, in Materials Research 2000. P. 104-114.
- 13 A. Ballarini. “Catalizadores metálicos soportados para la deshidrogenación selectiva de parafinas livianas y pesadas”. Universidad Nacional del Litoral. 2009
- 14 Keil, F. (1999) Diffusion and Reaction in Porous Networks Catal. Today, 53, 245-258
- 15 Michaels, A. S. (1968) New Separation Technique for the CPI/(Chemical Process Industry). Chem. Eng. Progr., 64(12), 31
- 16 Giorno, L. y Drioli, E. (2000) Biocatalytic Membrane Reactors: Applications and Perspectives Trends Biotech., 18, 339-349
- 17 Nagamoto, H. y Inoue, H. (1986) The Hydrogénation of 1,3-Butadiene over a Palladium Membrane. Bull. Chem. Soc. Jpn., 59, 3935-3941
- 18 Gryaznov, V. M., Vedernikov, V. I. y Gol'yanova, S. G. (1986) Participation of Oxygen Diffused through the Silver Membrane Catalyst During Heterogeneous Oxidations Kinet. Katal., 27(1), 142-146
- 19 Smith, G. V. y Notheisz, F. (1999) «Heterogeneous Catalysis in Organic Chemistry». Academic Press, Londres.
- 20 Yuranov, I., Bulushev, D.A., Renken, A. y Kiwi-Minsker, K. (2004) benzene Hydroxylation over FeZSM-5 Catalysts: Which Fe Sites Are Active? J. Catal., 227, 138-147
- 21 Yan, Q.G., Wu, T.H., Weng, W.Z., Toghiani, H., Toghiani, R.K., Wan, H.L. y Pittman, C.U. (2004) Partial Oxidation of Methane to H<sub>2</sub> and CO over Rh/SiO<sub>2</sub> and Ru/SiO<sub>2</sub> Catalysts J. Catal., 226, 247-259
- 22 Solomon, E. I., Brunold, T. C., Davis, M. I., Kemsley, J. N., Lee, S. K., Lehnert, N., Neese, E, Skulan, A. J., Yang, Y. S. y Zhou, J. (2000) Geometrie and Electronic Structure/function Correlations in Non-Heme Iron Enzymes Chem. Rev., 100, 235-349
- 23 Doesburg, E. B., de Jong, K. P. y van Hooff, J. H. (1999) Preparation of Catalyst Supports, Zeolites and Mesoporous Materials Van Santen, R. A., Leeuwen, P.W., Moulijn, J. A., y Averiu, B. A. (Eds.), «Catalysis: an Integrated Approach». Elsevier, Amsterdam, pp.: 433-456

- 24 N. van der Puil, F. Dautzenberg, H. van Bekkum, J. Jansen. *Microp. and Mesop. Mat.* 27 (1999) 95-106.
- 25 P. Avila, M-Montes and E. Miró. *Chem Ing. J.* 109 (2005) 11-36.
- 26 A. Souto Serante and F. Guitián Rivera. *ES 2* 194 566 A1. (2003).
- 27 X. Wu, D. Weng, L. Xu, H. Li. *Surf. and Coat. Technol.* 145 (2001) 226-232.
- 28 C. Agrafiotis and A.Tsetsekou. *J. of the Euro. Ceram. Soc.* 20 (2000) 815-824.
- 29 C. Agrafiotis and A.Tsetsekou. *J. of the Euro. Ceram. Soc.* 20 (2000) 825-834.
- 30 V. Meille. *Appl. Cat. A General.* 286 (2005) 232-238.
- 31 V. Meille. *Appl. Cat. A General.* 315 (2006) 1-17.
- 32 J. Burton and R. Garten. *Adv. Mat. in Catal.* 307-310
- 33 S. Zhao, J. Zhang, D. Weng, X. Wu. *Surf. and Coat. Tech.* 167 (2003) 97-105,
- 34 A. Shigapov, G. Graham, R. McCabe, M. Paputa Peck and H. Plummer. *Appl. Cat. A General.* 182 (1999) 137-146
- 35 C. Cristiani, M. Valentini, M. Merazzi, S. Neglia and P. Forzatti. *Catal. Today* 105 (2005) 492-498.
- 36 L. Montanaro and G. Saracco. *Ceram. Internat.* 21 (1995) 43-49.
- 37 M. Vural, S. Zeytin, A. Ucisik. *Surf. and Coat. Tech.*, 97 (1997) 347-354.
- 38 C. Perego and P. Villa. *Catal. Today.* 34 (1997). 281-305.
- 39 Kawagoyi, et al. March 30,1976. U.S Patent Documents 3,947,340.
- 40 T. Valdez Solis, G.Marban and A. Fuentes. *Microp. Mesop. Mater.* 43 (2001) 113-126.
- 41 L. Giani, C. Cristiani, G. Groppi and E. Tronconi. *Appl. Cat. A General.* 62, , (2005) 121-131
- 42 L C. Yuanchun, A. Xing and H. Chuanzhen. *Chin. Sci. Bull.* 45, 1291-1296, (2000).
- 43 M. Valentini, G. Groppi, C. Cristiani, M. Levi, E. Tronconi and P. Forzatti. *Catal. Today* 69 (2001) 307-314.
- 44 M. Valentini, N. Nichio, G.Groppi, C. Cristiani, E.Tronconi and P. Forzatti. *Actas del XIII JAC 2003 y 2do MercoCat 2003.*

- 45 S. Middleman, “Fundamentals of Polymer Processing”, McGraw Hill, NY (1977), p. 218.
- 46 C.J.Brinker, G.W.Scherer, “Sol-Gel Science: The Physics and Chemistry of Sol-Gel Processes”, Academic Press, New York, 1990.
- 47 L. Giani, C. Cristiani, G. Grppi ang E. Tronconi. Appl. Cat. B: Environmental 62(2005) 121-131.
- 48 L. Villegas, F. Masset and N. Guilhaume, Appl. Cat. A General. 320 (2007) 43-55.
- 49 Y. K. Park. Materials Research Bulletin 40 (2005) 1506-1512





# ANEXOS

Rev. Per. Quím. Ing. Quím. Vol. 4, N° 2, Págs. 44-47 (2001)

## SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE CATALIZADORES DEL SISTEMA Ni-Cu SOPORTADOS SOBRE ARCILLA Y ALÚMINA Y SU APLICACIÓN EN LA HIDROGENACIÓN DE ACEITES

Luis Paredes\*, Ismael Saavedra\*\*, Thais Linares\*, Alberto Garrido\*

\* Facultad de Química e Ingeniería Química, \*\* Facultad de Ciencias Físicas  
UNMSM, Av. Venezuela s/n., Ciudad Universitaria, Lima - Perú.

**Abstract:** In the present work the catalytic behavior of the system Ni-Cu/supported on clay and alumina has been studied. The catalysts were prepared at a concentration of 10% W of metallic content. The method used in the preparation was impregnation, starting from the corresponding nitrates followed by a subsequent drying and calcination. The elemental quantitative analysis was accomplished by Atomic Absorption. The presence of the phases NiO and CuO was confirmed by DRX. The activity of the catalysts were tested in a batch reactor at 455 K and 500 r.p.m. for 200 ml/min of hydrogen during 2 and 4 hours. The greater activity was observed in the catalyst with a theoretical molar fraction of 0.75 with respect to the nickel, in which is observed a decrease of the iodine index of the sunflower oil from 84.28 to 56.95 in a period of 4 hours.

**Key words:** Catalysis, vegetable oil hydrogenation, triglyceride hydrogenation, Lewis acidic centers.

**Resumen-** En el presente trabajo se ha estudiado el comportamiento de catalizadores del sistema Ni-Cu soportado sobre arcilla y alúmina. Los catalizadores fueron preparados al 9,1 %W (10% Wmet./Wsoport.) de contenido metálico. El método usado en la preparación, fue el de impregnación a partir de las sales de los nitratos respectivos, seguido de un posterior secado y calcinado. Por absorción atómica, se realizó el análisis cuantitativo elemental. La presencia de las fases NiO y CuO se confirmó por DRX. El análisis de actividad de los catalizadores se realizó en un reactor batch, a 455 K, 500 r.p.m. y 200 ml/min de hidrógeno durante 2 y 4 horas. Se observa mayor actividad en el catalizador soportado sobre arcilla con una fracción molar teórica de 0,75 con respecto al níquel, en el cual se observa una disminución del índice de yodo del aceite de girasol desde 84,28 hasta 56,95 en un período de 4 horas.

**Palabras claves:** Catálisis, hidrogenación de aceite vegetal, hidrogenación de triglicérido, centros de ácido Lewis.

### INTRODUCCIÓN

La hidrogenación de aceites y grasas es un importante proceso de catálisis heterogénea gas-sólido-líquido, en el cual se reduce el grado de insaturación de los triglicéridos naturales con el fin de convertir los aceites líquidos en grasas sólidas de aplicación en la industria de la alimentación, confitería, cosmética, plásticos, etc.

Cabe destacar los estudios de Coenen [1] y Coenen y Linsen [2] referidos principalmente a catalizadores Ni-sílice y Ni-kieselguhr, en los cuales se indica la influencia de las variables del proceso, presión, temperatura y concentración del catalizador. Se ha estudiado la influencia del soporte en la reacción de hidrogenación de aceites vegetales tomando en cuenta la morfología del soporte y los centros activos del catalizador, para lo cual se utilizó silicatos naturales (sepiolita, palygorskita, bentonita y diatomita) [3,4].

Una forma de incrementar el rendimiento de la reacción es modificando el catalizador, para lo cual se usan promotores que incrementen la actividad y la selectividad hacia los productos de interés. Así Linares [5] estudia la promoción de metales del grupo VIII con metales del grupo IB observando un efecto sinérgico en la relación metálica con un 75% de Fe y 25% de Ag en la hidrogenación de dextrosa a sorbitol y una disminución en la temperatura de reducción del metal activo (Fe) al promoverlo con plata. Trabajos realizados por Garrido [6] para catalizadores de níquel soportados sobre arcilla, TiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y SiO<sub>2</sub> muestran mayor actividad en el catalizador soportado sobre arcilla en la hidrogenación de aceite.

El presente trabajo estudia el efecto promotor del Cobre sobre el Níquel en catalizadores soportados sobre alúmina y sobre arcilla tipo Bentonita.

## PARTE EXPERIMENTAL

### Síntesis de catalizadores

En este trabajo, se prepararon por el método de impregnación 10 catalizadores del sistema Ni-Cu, soportados en arcilla y  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ , con un porcentaje teórico de 10% en peso de carga metálica (metal/soporte). La preparación de los catalizadores se realizó utilizando soluciones de nitrato de cobre y nitrato de níquel en cantidades adecuadas para lograr las fracciones molares entre 0 y 1 con respecto al níquel.

Los catalizadores se prepararon por impregnaciones sucesivas de nitrato de cobre y nitrato de níquel sobre los soportes (arcilla y alúmina). La impregnación de nitrato de cobre se realizó a una temperatura de 343 K, secando luego a 373 K durante una hora; posteriormente se impregnó el nitrato de Níquel a 343 K. El producto obtenido se seca a 373 K durante 2 horas y se calcina a 723 K durante 4 horas obteniendo los catalizadores NiO-CuO soportados.

### Caracterización de catalizadores

El análisis cuantitativo para la obtención experimental del níquel y cobre en cada uno de los catalizadores preparados, se realizó por la técnica de Espectroscopia de Absorción Atómica. Este análisis se llevó a cabo en el Laboratorio Central de la Refinería de Zinc de Cajamarquilla. El equipo utilizado fue un UNICAN ATOMIC ABSORCION, modelo 919.

La identificación de las fases presentes en los catalizadores se realizó por difracción de rayos X. El análisis se llevó a cabo en el Laboratorio de Rayos X de la Facultad de Física de la Universidad Nacional Mayor de San Marcos. El equipo utilizado fue un RIGAKU, modelo MINIFLEX. Las condiciones de operación que se usaron fueron 30 Kv y 15 mA, con una velocidad de barrido de 2 grados/minuto y un intervalo de ángulos de Bragg ( $2\theta$ ) de 30 a 120 grados.

### Actividad catalítica

La actividad de estos catalizadores se estudió mediante la reacción de hidrogenación del aceite de girasol. Se trabajó con 200 g de aceite, en un reactor batch de 250 ml a una temperatura de 455 K, 200 ml/min de hidrógeno y 500 r.p.m. Las medidas de actividad se determinaron por el Índice de Yodo, que

reporta en forma indirecta el grado de insaturación de la muestra.

## RESULTADOS Y DISCUSIONES

### Caracterización

En términos de fracción molar, los resultados dados por absorción atómica son similares a los valores teóricos (tabla 1).

Catalizador	Fracción Molar Teórica	Fracción Molar Exp.
1. (Ni/(Ni+Cu))/arcilla	1.00	1.00
2. (Ni/(Ni+Cu))/arcilla	0.75	0.75
3. (Ni/(Ni+Cu))/arcilla	0.50	0.50
4. (Ni/(Ni+Cu))/arcilla	0.25	0.25
5. (Ni/(Ni+Cu))/arcilla	0.00	0.00
1. Ni/(Ni+Cu)/alúmina	1.00	1.00
2. Ni/(Ni+Cu)/alúmina	0.75	0.75
3. Ni/(Ni+Cu)/alúmina	0.50	0.53
4. Ni/(Ni+Cu)/alúmina	0.25	0.25
5. Ni/(Ni+Cu)/alúmina	0.00	0.00

Tabla 1. Comparación de valores teóricos y experimentales en los catalizadores en términos de % metálico y fracción molar

La fig. 1 muestra los difractogramas del soporte y de los catalizadores soportados sobre arcilla. Se puede observar la presencia de las fases de óxido de níquel y cobre esperadas en la superficie de los catalizadores.

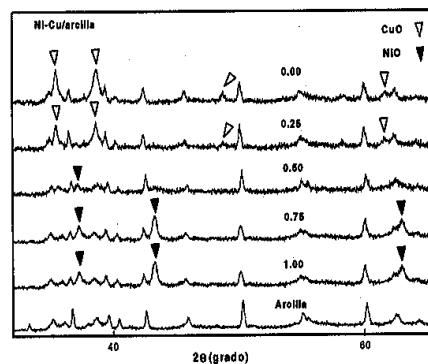


Fig. 1. Difractogramas de arcilla y catalizadores soportados sobre arcilla.

En la fig. 2 se presenta los difractogramas para los catalizadores soportados en alúmina. Se observa los picos de los óxidos de níquel y cobre, esperados en la superficie de los

catalizadores y también se tiene un pico el cual se atribuye a la presencia del óxido mixto ( $\text{NiCuO}_2$ ) en los bimetálicos de 0,25, 0,5 y 0,75.

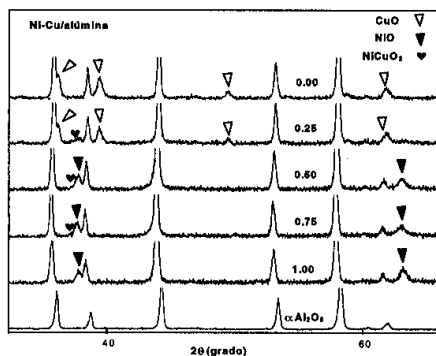


Fig. 2. Difractogramas de catalizadores soportados sobre alúmina.

### Actividad catalítica

En la fig. 3 se tiene la actividad de los catalizadores soportados en arcilla: Se observa una mayor actividad en el catalizador con fracción molar 0,75, la cual se atribuye al efecto promotor del cobre. Este resultado guarda relación con el trabajo de Linares [5] para catalizadores óxidos de Ag-Fe soportado en  $\text{SiO}_2$ , en la cual se observó un efecto sinérgico en la relación metálica con un 75% de Fe y 25% de Ag, en la reacción de dextrosa a sorbitol. La disminución de la actividad a medida que aumenta la cantidad de cobre en los catalizadores soportados sobre arcilla (fig. 3) con fracción molar de 0,00, 0,25 y 0,50 con respecto al níquel, tiene concordancia con lo reportado por Pinna [7], el cual informa como resultado general, que la actividad catalítica del grupo VIII decrece a medida

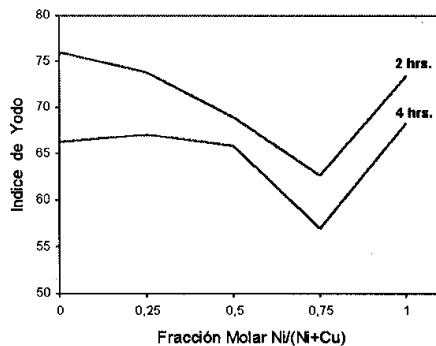


Fig. 3. Actividad de catalizadores soportados sobre arcilla a 2 y 4 horas de hidrogenación

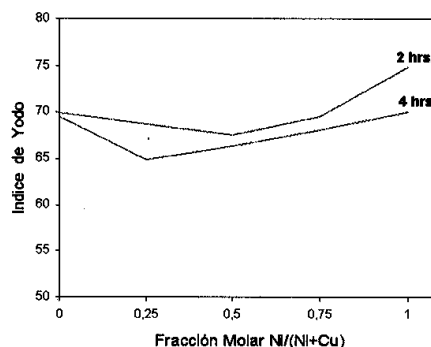


Fig. 4. Actividad de catalizadores soportados sobre alúmina a 2 y 4 horas de hidrogenación.

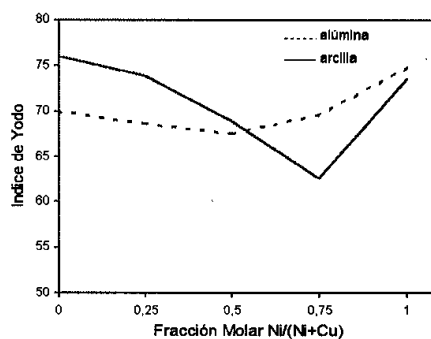


Fig. 5. Actividad catalítica del sistema Ni-Cu soportado sobre arcilla y alúmina a 2 horas de hidrogenación

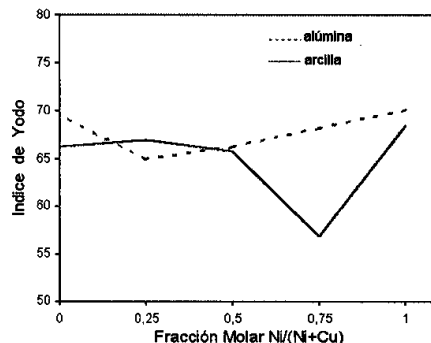


Fig. 6. Actividad catalítica del sistema Ni-Cu soportado sobre arcilla y alúmina a 4 horas de hidrogenación

que se incrementa la concentración del metal del grupo IB. De igual manera, no podemos dejar de mencionar la importancia de los orbitales libres en un metal de transición como el níquel, el cual es disminuido al formar una aleación con un metal del grupo IB, como el cobre, que tiene orbitales «d» completos. A medida que aumenta la cantidad

de cobre, disminuye la actividad catalítica de níquel [8].

Caso contrario ocurre en los catalizadores soportados sobre alúmina (fig. 4), con una tendencia a tener mayor actividad los catalizadores con menor contenido de níquel, lo cual puede deberse a la menor temperatura de reducción del cobre con respecto al níquel y a la posible formación de la fase NiCuO<sub>2</sub>.

La adsorción de enlaces insaturados es el primer requerimiento para el efecto de hidrogenación del doble enlace; los centros ácidos han sido relacionados con esa función [3,4].

Si bien la hidrogenación se realiza sobre los átomos metálicos de níquel, para la hidrogenación de grasas poliinsaturadas, la influencia de los centros ácidos de Lewis es de gran importancia, ya que ellos absorberían estas moléculas por medio de sus enlaces insaturados; esto explicaría en forma general la mayor actividad de los catalizadores soportados sobre arcilla frente a los soportados sobre alúmina, ya que el carácter ácido del primero es mayor (fig. 5 y 6).

#### CONCLUSIONES

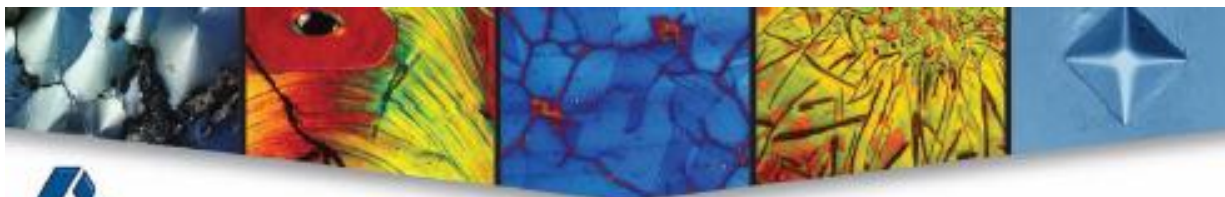
Mediante el análisis de Difracción de Rayos X, se confirmó la presencia de las fases óxido de cobre y óxido de níquel en los catalizadores soportados sobre arcilla y alúmina.

Se determinó que el tipo de soporte influye en el rendimiento del catalizador. El orden creciente del rendimiento de los soportes en forma general en el proceso de hidrogenación del aceite es el siguiente: arcilla > alúmina, la cual se debe a la mayor cantidad de centros ácidos tipo Lewis en la arcilla.

Se observa mayor actividad en el catalizador con fracción molar de 0,75 con respecto al níquel comparado con el resto de catalizadores soportados sobre arcilla.

#### BIBLIOGRAFÍA

- [1] Coenen, J. W. E., Catalytic Hydrogenation of Fatty Oils, *Ind. Eng. Chem. Fundam*, **25**, 43 (1986).
- [2] Coenen, J. W. E. y Linsén, B. G., *Physical and Chemical Aspects of Adsorbents and Catalysts*, Academic Press: Nueva York, 472 (1970).
- [3] Anderson, J. A. M., Rodrigo, T., Daza, L. and Mendioroz, S., Influence of the Support in the Selectivity of Ni/Clay Catalysts for Vegetable Oil Hydrogenation, *Langmuir*, **9**, 2485-2490 (1993).
- [4] Rodrigo, M. T., Daza, L., and Mendioroz, S., Nickel supported on natural silicates. Activity and selectivity in sunflower seed oil hydrogenation, *Applied Catalysis A: General*, **88**, 101 – 114 (1992).
- [5] Linares, T., Hermosa, E., Garrido, A., *Actas XVI simposium Iberoamericano de Catálisis*, Colombia, Agosto 1998.
- [6] Garrido, A., Linares, T., Ale, N. y Saavedra, J., Síntesis de Catalizadores Ni/soporte y su Aplicación en el Proceso de Hidrogenación de aceites, *Rev. Per. Quim. e Ing Quim.*, **2**, 2, 97 - 100 (1999).
- [7] Pinna, F., et al, *J. Catal.*, **150**, 356-367, (1994).
- [8] Droguett, S. E., *Elementos de Catálisis Heterogénea*, Universidad de Chile, agosto 184, (1983).



## MATERIAL SAFETY DATA SHEET

### SECTION 1 - CHEMICAL PRODUCT AND COMPANY IDENTIFICATION

PRODUCT NAME: MICROPOLISH ALUMINA POWDER  
 IDENTIFICATION NUMBER: 40-10075, 40-10076, 40-10077, 40-10078, 40-10079, & 40-10080  
 PRODUCT USE/CLASS: Polishing Powder

SUPPLIER:  
 BUEHLER, a division of Illinois Tool Works Inc.  
 41 WAUKEGAN ROAD  
 LAKE BLUFF, IL 60044

EMERGENCY: 800-424-9300  
 INFORMATION: 847-295-6500  
 PREPARER: Technical Department, 847-295-6500  
 PREPARE DATE: 4/03/2012, 03 April 2012

### SECTION 2 - COMPOSITION/INFORMATION ON INGREDIENTS

ITEM	CHEMICAL NAME	CAS NUMBER	WT/WT%
01	Aluminum oxide	1344-28-1	70.0-100.0

ITEM	ACGIH TLV-TWA	ACGIH TLV-STEL	OSHA PEL-TWA	OSHA PEL - CEILING	COMPANY TLV-TWA	SKIN
01	10 mg/m <sup>3</sup>	N.E.	5 mg/m <sup>3</sup>	N.E.	N.E.	NO

(SEE SECTION 16 FOR ABBREVIATION LEGEND)

### SECTION 3 - HAZARDS IDENTIFICATION

**EMERGENCY OVERVIEW:** Expected to be a low hazard for normal industrial handling

**ACUTE EFFECTS - EYE CONTACT:** Nuisance Dust. Dust may cause mechanical eye irritation

**ACUTE EFFECTS - SKIN CONTACT:** Repeated or prolonged skin contact may cause irritation.

**ACUTE EFFECTS - INHALATION:** Nuisance Dust. Material is irritating to mucous membranes and upper respiratory tract. May cause lung injury.

**ACUTE EFFECTS - INGESTION:** May be harmful if swallowed. Ingestion of large amounts may cause gastrointestinal tract irritation.

**CHRONIC OVEREXPOSURE EFFECTS:** Individuals with pre-existing skin disorders or eye problems or impaired liver or kidney function may be more susceptible to the effects of chemical.

**OTHER INFORMATION:** Target Organs: Respiratory passages at high temperatures, eyes, skin.

**PRIMARY ROUTE(S) OF ENTRY:** Inhalation at high temperatures, eye contact, skin contact.

### SECTION 4 - FIRST AID MEASURES

**EYE CONTACT:** Immediately flush eyes with plenty of water. Get medical attention if irritation persists.

**SKIN CONTACT:** Wash with soap and water. Get medical attention if irritation develops or persists.

**INHALATION:** If symptoms occur, remove to fresh air. Medical personnel may administer oxygen if breathing is difficult. Seek medical attention if symptoms persist.

**INGESTION:** If swallowed, do NOT induce vomiting. Give victim a glass of water or milk. Call a physician or poison control center immediately. Never give anything by mouth to an unconscious person.

**NOTES TO PHYSICIAN:** Treat symptomatically.

### SECTION 5 – FIRE FIGHTING MEASURES

FLASH POINT: N.A.

LOWER EXPLOSIVE LIMIT: N.A.

UPPER EXPLOSIVE LIMIT: N.A.

AUTOIGNITION TEMPERATURE: N.A.

EXTINGUISHING MEDIA: CO<sub>2</sub>, Foam, Dry Chemical, Water Spray

UNUSUAL FIRE AND EXPLOSION HAZARDS: Does not burn

SPECIAL FIREFIGHTING PROCEDURES: Fire may produce toxic thermal decomposition products. Wear a self-contained breathing apparatus (SCBA) with a full face-piece operated in pressure-demand or positive-pressure mode.

### SECTION 6 – ACCIDENTAL RELEASE MEASURES

STEPS TO BE TAKEN IN CASE MATERIAL IS RELEASED OR SPILLED

Use appropriate tools to put the spilled solid in a convenient waste disposal container. Finish cleaning by spreading water on the contaminated surface and dispose of according to local and regional authority requirements.

Cleanup: Absorb spilled liquid with non-reactive absorbent material. Place clean-up material in appropriate disposal containers and dispose of according to local, state and federal requirements.

### SECTION 7 – HANDLING AND STORAGE

HANDLING: Do not breathe dust. Wear suitable protective clothing. In case of insufficient ventilation, wear suitable respiratory equipment. If you feel unwell, seek medical attention and show the label when possible. Avoid contact with skin and eyes. Keep away from incompatibles such as oxidizing agents, acids.

STORAGE: Do not store in open or unlabeled containers. Keep container tightly closed. Keep container in a cool, well-ventilated area. Do not store above 24°C (75.2°F).

### SECTION 8 – EXPOSURE CONTROLS/PERSONAL PROTECTION

**ENGINEERING CONTROLS:** Use process enclosures, local exhaust ventilation, or other engineering controls to keep airborne levels below recommended exposure limits. If user operations generate dust, fume or mist, use ventilation to keep exposure to airborne contaminants below the exposure limit.

**RESPIRATORY PROTECTION:** Avoid breathing in mist. Respiratory protection is generally not necessary under normal conditions of use with adequate general ventilation.

**SKIN PROTECTION:** Avoid skin contact. Wear chemical protective gloves. Depending upon conditions of use, additional protection may be necessary such as a face shield, apron, etc.

**EYE PROTECTION:** Avoid eye contact. Wear safety glasses or chemical goggles.

**OTHER PROTECTIVE EQUIPMENT:** Make emergency eyewash stations, safety/quick-drench showers, and washing facilities available in work area.

**HYGIENIC PRACTICES:** Never eat, drink, or smoke in work areas. Practice good personal hygiene after using this material.

### SECTION 9 – PHYSICAL AND CHEMICAL PROPERTIES

BOILING RANGE:	N.A.	VAPOR DENSITY:	Is lighter than air
ODOR:	None	ODOR THRESHOLD:	N.A.
APPEARANCE:	White powder	EVAPORATION RATE:	Is slower than Butyl Acetate
SOLUBILITY IN H <sub>2</sub> O:	Insoluble		
FREEZE POINT:	N.A.	SPECIFIC GRAVITY:	3.8425
VAPOR PRESSURE:	N.A.	pH @ 0.0%:	N.A.
PHYSICAL STATE:	Solid	VISCOSITY:	N.A.
COEFFICIENT OF WATER/OIL DISTRIBUTION:	N.A.		

(SEE SECTION 16 FOR ABBREVIATION LEGEND)

### SECTION 10 – STABILITY AND REACTIVITY

**CONDITIONS TO AVOID:** Heat source. Chlorine Trifluoride reacts violently with Aluminum Oxide producing a flame. Ethylene oxide may polymerize violently when in contact with highly catalytic surfaces such as pure Aluminum Oxide. Reacts with hot chlorinated rubber.

**INCOMPATIBILITY:** Strong acids and bases.

**HAZARDOUS DECOMPOSITION PRODUCTS:** No information.

**HAZARDOUS POLYMERIZATION:** Will not occur under normal conditions.

**STABILITY:** This product is stable under normal storage conditions.

### SECTION 11 – TOXICOLOGICAL PROPERTIES

**Toxicological Data on Ingredients:** Aluminum oxide LD50: Not available. LC50: Not available.

### SECTION 12 – ECOLOGICAL INFORMATION

**Ecotoxicity:** Not available.

**Products of Biodegradation:** Possibly hazardous short term degradation products are not likely. However, long term degradation products may arise.

### SECTION 13 – DISPOSAL CONSIDERATIONS

**DISPOSAL METHOD:** If product becomes contaminated, follow disposal instructions for contaminant. Dispose of in accordance with federal, state and local regulations.

**Container Disposal:** Rinse three times with an appropriate solvent or water. Dispose or recycle the empty container.

SECTION 14 - TRANSPORTATION INFORMATION	
DOT PROPER SHIPPING NAME: Not a DOT controlled material (United States).	
DOT TECHNICAL NAME: N.A.	HAZARD SUBCLASS: N.A.
DOT HAZARD CLASS: N.A.	PACKAGING GROUP: N.A.
DOT UN/NA CLASS: N.A.	RESP. GUIDE PAGE:
INTERNATIONAL SHIPPING NAME: Not regulated	
INTERNATIONAL ID NUMBER: N.A.	
IMDG CLASS (1*, 2*): N.A.	IMDG PAGE NUMBER: N.A.
IMDG EMS: N.A.	IATA CLASS (1*, 2*): N.A.

SECTION 15 - REGULATORY INFORMATION				
<p><b>OSHA:</b> Non-hazardous by definition of Hazard Communication Standard (29 CFR 1910.1200)</p> <p><b>CERCLA - SARA HAZARD CATEGORY:</b> THIS PRODUCT HAS BEEN REVIEWED, AND IS CONSIDERED, UNDER APPLICABLE DEFINITIONS, TO MEET THE FOLLOWING CATEGORIES: NONE</p> <p><b>SARA SECTION 313:</b> THIS PRODUCT CONTAINS THE FOLLOWING SUBSTANCES SUBJECT TO THE REPORTING REQUIREMENTS OF SECTION 313 AND 40 CFR PART 372:</p> <p>----- CHEMICAL NAME ----- CAS NUMBER WT/WT % IS LESS THAN</p> <p>No SARA Section 313 components exist in this product.</p> <p><b>TOXIC SUBSTANCE CONTROL ACT:</b> THE CHEMICAL SUBSTANCES IN THIS PRODUCT ARE ON THE TSCA SECTION 8 INVENTORY. THIS PRODUCT CONTAINS THE FOLLOWING CHEMICAL SUBSTANCES SUBJECT TO THE REPORTING REQUIREMENTS OF TSCA 12(B) IF EXPORTED FROM THE UNITED STATES:</p> <p>----- CHEMICAL NAME ----- CAS NUMBER</p> <p>No components found.</p> <p><b>NEW JERSEY RIGHT-TO-KNOW:</b> THE FOLLOWING MATERIALS ARE NON-HAZARDOUS, BUT ARE AMONG THE TOP 5 COMPONENTS IN THIS PRODUCT:</p> <table border="0"> <thead> <tr> <th>CHEMICAL NAME</th> <th>CAS NUMBER</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (Aluminum Oxide).....</td> <td>1344-28-1</td> </tr> </tbody> </table> <p><b>PENNSYLVANIA RIGHT-TO-KNOW:</b> THE FOLLOWING NON-HAZARDOUS INGREDIENTS ARE PRESENT IN THE PRODUCT AT GREATER THAN 3%: NONE</p> <p><b>CALIFORNIA PROPOSTION 65:</b> No Proposition 65 chemicals known to exist in this product.</p>	CHEMICAL NAME	CAS NUMBER	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (Aluminum Oxide).....	1344-28-1
CHEMICAL NAME	CAS NUMBER			
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (Aluminum Oxide).....	1344-28-1			

### SECTION 15 – REGULATORY INFORMATION

CANADIAN WHMIS: THIS MSDS HAS BEEN PREPARED IN COMPLIANCE WITH CONTROLLED PRODUCT REGULATIONS EXCEPT FOR USE OF THE 16 HEADINGS.

CANADIAN WHMIS CLASS: NONE

COMPONENT RCRA CLASSIFICATIONS: Not regulated

COMPONENT RCRA CODES: No information.

CERCLA RQ VALUE (MINIMUM): None known

### SECTION 16 – OTHER INFORMATION

HMS RATINGS

HEALTH: 2

FLAMMABILITY: 0

REACTIVITY: 0

PREVIOUS MSDS REVISION DATE: : 3/23/2009, 23 March 2009

REASON FOR REVISION: Administrative change for new format. Revised section(s): 1, 2, 3, 6, 7, 10, 11, 12, & 16

VOLATILE ORGANIC COMPOUNDS: 0 grams/ltr

LEGEND:

N.A. – NO INFORMATION

N.E. – NOT ESTABLISHED

N.D. – NOT DETERMINED

ABBREVIATIONS: ACGIH = AMERICAN CONFERENCE OF GOVERNMENTAL INDUSTRIAL HYGIENISTS; OSHA = OCCUPATIONAL HEALTH AND SAFETY ADMINISTRATION; TLV-TWA = THRESHOLD LIMIT VALUE – TIME WEIGHTED AVERAGE (8 HOURS); STEL = SHORT-TERM EXPOSURE LIMIT (15 MINUTES); C = CEILING VALUE; PEL = PERMISSIBLE EXPOSURE LIMIT

DISCLAIMER: TO THE BEST OF OUR KNOWLEDGE, THE INFORMATION CONTAINED IN THIS MSDS IS ACCURATE OR IS OBTAINED FROM SOURCES BELIEVED TO BE ACCURATE. HOWEVER, NO LIABILITY, EXPRESSED OR IMPLIED, IS ASSUMED FOR THE ACCURACY OR COMPLETENESS OF THE INFORMATION CONTAINED HEREIN. BUYER ASSUMES LIABILITY IN ITS USE OF THE MATERIAL.

Page 7 of 7

MSDS NUMBER: 9114404

## Guía de Inicio rápido de la Serie 2700

pH/mV/Ion/Conductivity/TDS/Salinity/  
Resistivity/Dissolved Oxygen/°C/°F

**EUTECH**  
INSTRUMENTS  
*Technology Made Easy...*

**OAKTON**

Part of Thermo Fisher Scientific

### Primeros pasos

#### ■ Teclado y Pantalla

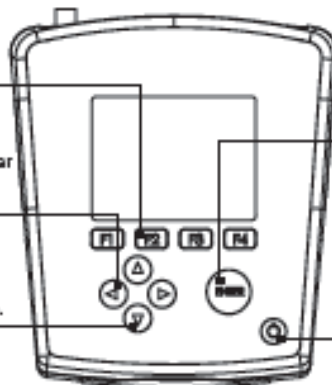
Teclas de función de Soft (F1, F2, F3, F4): Funciones varias. La operación corresponde a la marcada directamente encima de la pantalla.



Izquierda/Derecha: Permite navegar en modo medida. Mover el cursor durante ciertos modos de Setup.



Arriba/Abajo: Usar para modificar valores en el Setup y en calibración.



ENTER: Pulsar para aceptar la selección o confirmar valor. En modo Setup, confirma la selección de la modificación de valores. En calibración, confirma sus valores.

Puesta en marcha: Mediante On y Off. Una vez encendido, el instrumento empieza automáticamente en el último modo usado. La calibración y los valores de la memoria se mantienen aún cuando el instrumento se apague. La hora se muestra en pantalla durante el apagado.

Keys	Functions
	Auto Read está activado. Cuando parpadea, el Instrumento ha detectado una lectura 'Estable' y congela el valor. Pulsar <b>MEAS</b> para reanudar la lectura. Para desactivar esta función ir a SETUP..SYSTEM..AUTO READ.
Stable	Según los criterios de estabilidad seleccionados en Setup, el Instrumento ha detectado una lectura estable.
	Password Protection (Protección por contraseña): Habilitado. Requiere contraseña tanto para calibración como para configuración de menús (Setup)
	Password Protection: Desactivado. No se requiere contraseña.
	Print Setting Timed Interval (Impresión por intervalo de tiempo programado) está activa, la salida de los datos hacia la Impresora es a Intervalos regulares.
	"High Alarm", "Low Alarm", o "Cal Due" (Calibración obligada) Los límites de alarma se han alcanzado. Las alarmas High/Low también tienen una notificación audible.
ID:	Sample ID (ID de la muestra): El usuario puede seleccionar cinco dígitos para identificar las muestras.
R1	El valor de lectura está fuera del Rango de medida seleccionado (del 1 al 5). Aplicable solo en medidas de Conductividad, TDS, Salinidad, o Resistividad
(ATC)	Automatic Temperature Compensation (Compensación automática de temperatura) está activo. El valor de la temperatura procede de un sensor de temperatura cuya conexión ha sido detectada. Se recomienda ATC.
(MTC)	Manual Temperature Compensation (Compensación Manual de Temperatura) está activa. No se ha detectado la conexión de un sensor de temperatura, por lo que se utiliza la temperatura predeterminada por defecto.

## ■ Significado de las diferentes tabs (etiquetas)



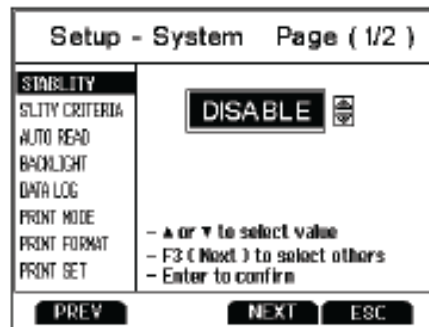
## System Setup & Configuración

Utilizar Setup para personalizar el funcionamiento del equipo de la serie 2700.

Pulsar **SETUP** desde la pantalla de medida y pulsar **ENTER** cuando **SYSTEM** se destaque para acceder a los ajustes.

Los siguientes ajustes se pueden personalizar para cada modelo:

**STABILITY**  
**STABILITY CRITERIA**  
**AUTO READ**  
**BACKLIGHT**  
**DATALOG**  
**PRINT SETUP**  
**PRINT FORMAT**  
**PRINT SET**  
**DATE & TIME**  
**PASSWORD**  
**CLEAR DATALOG**  
**FACTORY RESET**  
**CONTRAST**



### ■ Estabilidad

Para ayudar en la medida y calibración, el equipo dispone de una indicación visual cuando la lectura es estable. Si la función Stability está **activada**, los dígitos de la lectura primaria se difuminan cuando ésta es inestable, convirtiéndose en sólidos cuando se estabiliza. Si esta función está **desactivada**, los dígitos de la lectura primaria siempre serán sólidos.

### ■ Criterio de Estabilidad

El 2700 permite el ajuste del indicador de estabilidad. Hay tres niveles de ajuste: **SLOW**, **MEDIUM**, & **FAST**.

Para mostrar una lectura 'estable' más rápido, utilizar el ajuste **FAST**. **SLOW** or **MEDIUM** se recomienda para la mayoría de las aplicaciones. Cuando se activa Auto Read, se recomienda seleccionar el criterio de estabilidad **SLOW** para obtener mejores resultados.

**SLOW:** El indicador estable tardará más en aparecer y lo hará con menos frecuencia. Utilizar esta función si se desean los mejores resultados y no importa esperar más tiempo para conseguirlos.

**MEDIUM:** Esta es la configuración por defecto de fábrica. Proporciona una respuesta equilibrada que es la que mejor funciona para la mayoría de las aplicaciones.

**FAST:** El indicador Stable aparecerá más rápido que con cualquier otro ajuste. Si el indicador Stable aparece y desaparece con frecuencia, es mejor seleccionar un ajuste más lento. Este ajuste no se recomienda cuando **AUTO READ** está activado. Tampoco es adecuado para la mayoría de los electrodos no recargables, que son generalmente de respuesta más lenta.

#### ■ Auto Read

Si **AUTO READ** está activado, el valor medido se bloqueará automáticamente cuando el indicador **Stable** aparece. Un parpadeo del icono **"AR"** lo confirma. Para reanudar la lectura de nuevo, es necesario presionar **MEAS** cada vez que aparezca **Stable**. Para ver continuamente la lectura, desactivar esta función.



#### ■ Iluminación

Seleccionar **"PERMANENTLY ON"** (Encendido permanente) para mantener la iluminación siempre que el equipo esté conectado. Esto ofrecerá la mejor visibilidad, pero consume más energía.

Seleccionar **"ON WITH KEY PRESS"** (Encender pulsando tecla) para encender la iluminación por un tiempo especificado después de la pulsación de cualquier tecla. Seleccionar **"0"** para mantener la iluminación siempre que el equipo está encendido.

#### ■ Almacenamiento de datos en la memoria interna

Seleccionar **"SINGLE"** para guardar manualmente un valor. Pulsar **"MEM IN"** durante la medida para guardar los datos.

Seleccionar **"TIMED"** para guardar automáticamente los datos a intervalos seleccionables-de 3 a 3600 segundos. Los datos serán recogidos hasta que se alcance el límite de datos o hasta registro de **"SINGLE"** se active. Esta función es útil para la recopilación de datos de una muestra a través del tiempo. Tener en cuenta que **"MEM IN"** no está disponible mientras esté activo **TIMED**.

Al ir guardando datos, la pantalla indicará la cantidad de memoria se ha utilizado. Para ver los datos almacenados, utilizar **"MEM OUT"**.

#### ■ Configurar la Impresión

Ajustar los valores de la salida de datos RS-232 en baud rate, paridad, data bit, y stop bit para que coincidan con los de la impresora o PC.

#### ■ Formato de Impresión

Al utilizar el puerto RS-232, elegir la opción **"TEXT/ PRINTER"** para enviar los datos en el mejor formato para imprimir.

Elegir la opción **"CYBERCOMM"** para enviar los datos como valores separados por comas (CSV) el mejor software para la exportar datos en una hoja de cálculo.

#### ■ Ajuste Impresión

Esto es idéntico a la función Data log, pero los datos se envían a través de RS-232 en lugar de a la memoria interna.

Seleccionar **"SINGLE"** para la impresión puntual, manualmente de un valor- lo mejor para la impresión o la recogida de datos en el PC desde muchas muestras.

Seleccionar **"TIMED"** para enviar datos de forma automática en intervalos seleccionables-de 3 a 3600 segundos. Los datos se enviarán hasta que **"SINGLE"** sea activado. Esta característica es muy útil para la recopilación de datos para su uso con el software. A diferencia de Data Log, los datos pueden ser guardados en memoria utilizando **"MEM IN"** durante **TIMED**.

### ■ Fecha y hora

El ajuste de la fecha y la hora correctas se requiere para GLP y se aplicará a alimentación, medida, registro de datos, y funciones de impresión. El instrumento dispone de batería adicional de soporte para retener fecha / hora en caso de pérdida de energía. En caso de realizar un Factory reset (Reset a valores de fábrica) no se mantendrán los valores previos al Factory reset. Los cambios relacionados con el horario de verano deben ser introducidos manualmente.

**Formato de fecha:** Selección (MM DD AA) o (DD MM AA)

**Formato de hora:** 12 horas Seleccionar (AM/PM) o 24 Hrs

### ■ Contraseña

Seleccionar **"ENABLE"** para restringir el acceso a la calibración y a Setup. Cuando la protección de contraseña está habilitada, se requiere una contraseña antes de realizar cualquier tipo de calibración, o realizar cambios en la configuración. Se pueden ver parámetros de configuración, pero no se puede cambiar sin poner la contraseña correcta. La contraseña es un número de usuario, seleccionable de 1 a 99999.

Seleccionar **"DISABLE"** si no se desea la protección de contraseña.

El equipo no permite editar los parámetros de configuración o realizar una nueva calibración a menos que se introduzca la contraseña correcta. Si una contraseña incorrecta se introduce tres veces consecutivas, el equipo vuelve al modo de medida.

En el caso de pérdida de la contraseña, mediante una solicitud por escrito a Eutech Instruments/ Oakton Instruments, una nueva contraseña puede ser proporcionada. El número de serie así como sus datos de contacto son obligatorios.

### ■ Borrar registro de datos

Seleccionar **"YES"** para borrar todos los datos almacenados de forma manual o automática en la memoria. Este paso es más necesario cuando no se apaga el registro de datos por intervalo de tiempo **"TIMED"**, y como resultado, se llena la capacidad de la memoria. Cuando la memoria está llena, es necesario borrar los datos guardados para guardar los datos adicionales / En el 2700 nunca se borrarán los datos antiguos en favor de los nuevos datos cuando la memoria está llena.

Si desea ver, imprimir o enviar los datos guardados a un PC antes de eliminar, utilice el **"MEM OUT"** desde el modo de medida.

### ■ Reset a valores de Factoría

Seleccionar **"YES"** para realizar un reset del 2700 a la configuración por defecto de fábrica excepto: Fecha y hora, la temperatura de calibración, y los datos almacenados en la memoria.

### ■ Ajuste del Contraste

Optimizar la configuración del contraste de la pantalla de su 2700 a la mejor visibilidad en condiciones de la luz circundante. Probar diferentes ajustes de contraste para obtener mejores resultados. Este ajuste se aplicará tanto a las condiciones de iluminación como a no iluminación.

## Guía de Calibración de pH

### ■ Calibración de pH (Usando patrones propios)

Seguir el mismo procedimiento que a continuación - las diferencias son: es necesario como mínimo 2 puntos de calibración, la lectura principal en el modo de cal se ajusta manualmente al valor del patrón propio, y se puede seguir cualquier orden de valor de pH - pero por lo menos debe haber 1,0 unidad de pH de distancia entre uno y otro.

### ■ Calibración de pH (Usando patrones de grupo preestablecido)

1. Encender el equipo, pulsar **MODE** si es necesario para estar en modo medida de pH.
2. Pulsar **CAL** (introducir contraseña si se requiere) para entrar en modo calibración.
3. Enjuagar el electrodo de pH con agua limpia y sumergir en el patrón de pH - el primer valor de calibración siempre debe ser 7.00, 6.86 o 6.79 dependiendo del grupo de patrones utilizado, los valores posteriores se pueden poner en cualquier orden. Utilizar un sensor de ATC para obtener resultados mas precisos.
4. La lectura principal es un valor de medida de equipo no calibrado. El 2700 selecciona automáticamente el valor apropiado de su grupo de patrones en la pantalla secundaria. Este valor parpadea cuando el indicador 'Stable' aparece. Selección de **CLR-C** se borrará la calibración existente.
5. Pulsar **ENTER** para aceptar la calibración. El valor aceptado será visible en el interior de un icono de vaso. El valor en % de pendiente (Sensibilidad) es visible después de que dos puntos de calibración se hayan completado.
6. Repetir los pasos 3 - 5 con otros patrones de pH o pulsar **ESC** para guardar la calibración. Cuando el número especificado de puntos de calibración se cumple, la página de informe de calibración de pH se muestra automáticamente.

## Guía de Calibración de Ion Selectivo

### ■ Calibración de Ion Selectivo (Mínimo Requerido 2-Puntos)

1. Pulsar **MODE** para ir al modo de medida de iones. " - - - " Indica que no hay memorizada calibración de iones alguna. Pulsar **CAL** .
2. Preparar dos o más patrones de calibración de iones. Enjuague y sumerja el ISE en el patrón de calibración de concentración más baja. Utilice flechas up/down para coincidir con el valor de los patrones (0,001 a 10.000).

3. Pulsar **ENTER** después de 'aparecer' 'Stable'. El valor de calibración es aceptable si existen de 15 a 90 mV / década y será visible en el interior de un icono de vaso.
4. Repetir los pasos 2 y 3 con el patrón de calibración inferior más próximo (hasta 8 patrones) o presione **ESC** para guardar la calibración.

\*\* Consultar el manual de instrucciones específicas del electrodo ISE y trabajar con esmero y diligencia.

## Guía de Calibración de Conductividad

### ■ Calibración de Conductividad (Ajuste Manual)

1. Pulsar **CAL** si es necesario para ir al modo de calibración. Enjuague la célula y a continuación, sumérgila en el patrón de conductividad - utilizar de menor a mayor cuando se utilizan múltiples patrones.
2. Utilizar las flechas up/down para ajustar la constante de célula o presionar **NEXT** para mantener el valor nominal (recomendado). A continuación, modificar el valor para que coincida con el patrón. Cuando aparezca 'Stable' pulsar **ENTER**. Ahora se mostrarán el valor, Rango (R) y la nueva constante de célula.
3. Para la calibración de múltiples puntos, repetir con patrones adicionales. Presionar **ESC** para guardar la calibración o pulsar **NEXT** para ver el informe de calibración. Calibrar a un punto por rango, hasta 5 puntos.

### ■ Calibración de Conductividad (Reconocimiento automático)

1. Pulsar **CAL** si es necesario para ir al modo de calibración. Enjuagar la célula y a continuación, sumergir en el patrón de conductividad - 84  $\mu$ S, 1.413  $\mu$ S, 12,88 mS o 111,8 mS.
2. Utilizar las flechas up/down para ajustar la constante de célula o presionar **NEXT** para mantener el valor nominal (recomendado). Cuando aparezca 'Stable' pulsar **ENTER**. Ahora se mostrarán el valor, Rango (R) y la nueva constante de célula.
3. Para la calibración de múltiples puntos, repetir con patrones adicionales. Presionar **ESC** para guardar la calibración o pulsar **NEXT** para ver el informe de calibración. Calibrar a un punto por rango, hasta 4 puntos.

## Guía de Calibración DO (Oxígeno Disuelto)

### ■ Calibración en Concentración de Oxígeno Disuelto (ppm, mg/L)

1. Pulsar **MODE** para ir al modo concentración y enjuagar el electrodo DO - no secar.
2. Sumergir el electrodo en la muestra de concentración DO conocida (es decir, determinada por titulación u otro instrumento). Pulsar **CAL**.
3. Utilizar las flechas up/down para ajustar el valor DO de la lectura principal para que coincida con el patrón. La lectura secundaria es el valor predeterminado de fábrica.
4. Cuando aparezca "Stable" pulsar **ENTER** para aceptar la calibración.

### ■ Calibración en 100 % o 0 % de Oxígeno Disuelto

1. Pulsar **MODE** para ir al modo %y enjuagar el electrodo DO - no secar.
2. Para calibrar al 100%, mantener el electrodo hacia abajo en el aire o inmerso en aire saturado de agua. Para calibrar al 0%, sumergir el electrodo en una solución de oxígeno cero. Pulsar **CAL**.
3. Cuando aparezca "Stable" pulsar **ENTER** para aceptar la calibración. Permitir tiempo suficiente - La calibración a 0% a menudo puede emplear varios minutos.

Sugerencia: Al calibrar a dos puntos 100% y 0%, realizar siempre en primer lugar 100%.

Para obtener más información sobre nuestros productos, póngase en contacto con nuestros representantes o visite nuestros sitios web:

**Eutech Instruments Pte Ltd**  
Blk 55, Ayer Rajah Crescent,  
#04-16/24, Singapore 139949  
eutech@thermofisher.com  
www.eutechinst.com

**Oakton Instruments**  
625 E Bunker Ct,  
Vernon Hills, IL 60061, USA  
info@4oakton.com  
www.4oakton.com

**Eutech Instruments Europe B.V.**  
P.O. Box 254, 3860 AG Nijkerk,  
The Netherlands Wallerstraat 125K,  
3862 CN Nijkerk, The Netherlands  
eutech@thermofisher.com  
www.eutechinst.com