

**“ESTUDIO TEXTURAL DE HIDROTALCITAS
PRISTINAS E IMPREGNADAS CON NIOBIO Y
SU EVALUACION CATALITICA PARA LA
REACCION DE DESHIDROGENACION DE n-
PROPANO”**

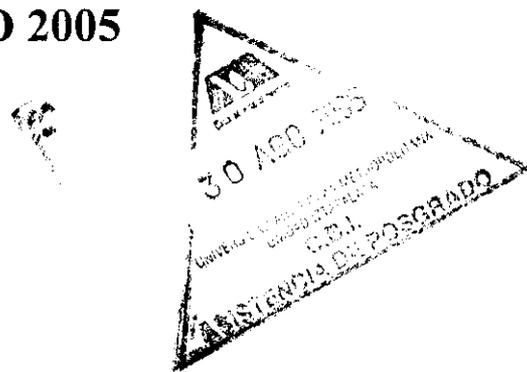
**TESIS QUE PRESENTA EL
I.Q. UBALDO GIL CRUZ
PARA OBTENER EL GRADO DE
MAESTRO EN CIENCIAS QUIMICAS**

**UNIVERSIDAD AUTONOMA
METROPOLITANA-IZTAPALAPA**

**DIVISION DE CIENCIAS BASICAS E
INGENIERIA**

ASESOR: ROJAS GONZALEZ FERNADO

México, D.F., JULIO 2005



**UNIVERSIDAD
AUTONOMA
METROPOLITANA**
Casa abierta al tiempo



**“ESTUDIO TEXTURAL DE HIDROTALCITAS PRISTINAS
E IMPREGNADAS CON NIOBIO Y SU EVALUACION
CATALITICA PARA LA REACCION DE DESHIDROGENACION
DE n-PROPANO”**

**TESIS QUE PRESENTA EL
I.Q. UBALDO GIL CRUZ
PARA OBTENER EL GRADO DE
MAESTRO EN CIENCIAS QUIMICAS**

**UNIVERSIDAD AUTONOMA
METROPOLITANA-IZTAPALAPA**

**DIVISION DE CIENCIAS BASICAS E
INGENIERIA**

ASESOR: FERNANDO ROJAS GONZALEZ

México, D.F., JULIO 2005

AGRADECIMIENTOS

Agradezco ala UNIVERSIDAD AUTONOMA METROPOLITANA IZTAPALAPA y al CONACYT por la beca y ayuda prestada para la elaboración de mi tesis de maestría muy especialmente al área de Físicoquímica de Superficies por las facilidades y equipo para la elaboración de la misma.

Gracias, muy sinceramente, a quien me dirigió en todo momento, y me brindó todo su apoyo en una etapa de mi vida, quien más que un amigo, me brindó su mano, me dio sus consejos y saber, el cual me hizo descubrir un mundo para mi desconocido.

A usted Dr. Fernando Rojas y al Dr. José G. Salmones Blásquez, no tengo más que decir gracias y esperar seguir teniendo el honor de contar con su amistad.

Agradezco, a mis compañeros del área de Físicoquímica de Superficies, por tener la paciencia de soportar, mi forma de ser, y ayudarme a seguir adelante, así muy especialmente al Dr. Isaac, Dr. Armando, Dr. Salomón Cordero, Dr. Carlos Felipe, Dr. Marcos, Dra. Mildred y al Dr. Salomón de Jesús, y Mireya, no tengo como agradecer tanta ayuda brindada de su parte para llevar a feliz termino mi tesis, por todo esto gracias.

Doy gracias, al INSTITUTO POLITECNICO NACIONAL, por la facilidad prestada para la elaboración, de algunas pruebas realizadas en su Campus, muy especialmente a la Dra. Beatriz Zeifert, por su apoyo teórico como práctico, sin los cuales no hubiera podido realizar mi trabajo, así como al Dr. Miguel E., y al Dr. José Luis Contreras Larios de la UAM Azcapotzalco., la Dra. Lidice Soto Portas, Quedo muy agradecido por su ayuda, de manera muy personal, esperando seguir contando con ustedes en un futuro.

Agradezco, a la UNIVERSIDAD AUTONOMA METROPOLITANA IZTAPALAPA, por darme el preciado tesoro del saber, así como a cada uno de los maestros que a lo

largo, de mi trayectoria por esta institución, me brindaron su conocimiento y amistad, no podría nombrarlos a todos, pero a cada uno de ellos muchas gracias, no menos importantes cada uno de mis compañeros de clase, por su amistad y colaboración, en todo momento.

Doy gracias, a Dios por permitirme llegar a esta parte de mi vida, y ver parte de una meta lograda, y le pido me siga dando la oportunidad de acabar otras más.

Gracias a mi madre DOLORES CRUZ DIAZ y mi padre UBALDO GIL ORTA, por darme el preciado don de vivir, y seguir sus enseñanzas de trabajar siempre honradamente y con la frente muy en alto, a quienes humildemente dedico mi trabajo presente y futuro, a ustedes que un día, soñaron en verme terminar una carrera, y no pudieron ver sus sueños cumplidos, solo me queda decirles, no les falle y cumpla la promesa que les hice, cuando les dije por ultima vez adiós, en honor a su memoria que vivirá en mi corazón y mente por siempre.

Agradezco a mis hermanos, por apoyarme a querer ser alguien en la vida, aún a costa de sus sueños, a mis hermanos, Albino, Roman, Martha, y Rosa, sin ustedes no lo hubiera logrado, soy el fruto de sus sacrificios, espero en dios no defraudarlos nunca.

Agradezco, a cada uno de mis sobrinos por creer en su tío, y apoyarlo en todo momento, a mis sobrinos: Margarita, Verónica, Dolores, Patricia, Lupita, Rodolfo y Karla, nada más me resta decirles, si se puede lograr, sean persistentes, no claudiquen en sus sueños y cúmplanlos, que aunque un poco tarde si se cumplen.

Agradezco, a mis Tíos, por su apoyo moral y abrirme las puertas de su casa, en especial a mi tío Javier y Familia, así como a mis tíos: Pepe, Paco, Margarita, Delfino, Triny, Ofelia y Pili, solo me resta decirles lo pude lograr, después de todo, siempre los recuerdo y aprecio en mi corazón.

Indice	
Objetivo	1
Contexto General	2
Introducción	
Compuesto tipo hidrotalcita	4
Hidrotalcita	4
Aplicaciones	7
Estructura del Niobio	10
Propiedades del Niobio	11
Generalidades	
1.1.- Catálisis	12
1.2.-Características del catalizador	14
1.3.-Grado de conversión	15
1.4.-Selectividad	15
1.5.- Composición del catalizador	16
1.6.-Soportes	17
1.7.-Porosidad del catalizador	17
1.8.-Preparación de catalizadores	18
1.9.-Enlaces de tipo teórico que se requieren para la deshidrogenación.	19
2.-Desarrollo experimental	
2.1.-Síntesis de materiales	23
2.2.-Método de coprecipitación.	24
2.3.-Síntesis de la hidrotalcita cambiando reactivo de tipo $\text{Al}(\text{OH})_3$	26
2.3.1.-Síntesis del óxido Nb_2O_5 a impregnar en la hidrotalcita.	26
2.3.2.- Impregnación de Nb_2O_5 en la hidrotalcita normal y compuesta	26
2.4.- Métodos de caracterización	27
2.4.1.- Area superficial específica	28
2.4.2.- Función de distribución de tamaño de poro	28
2.5.- Difracción de rayos X (DRX)	29
2.6.- Análisis térmicos	30
2.6.1.Análisis térmogravimétrico (TGA)	31
2.6.2.-Análisis térmico diferencial (DTA)	32
2.7.-Microscopía electrónica de barrido (MEB)	32
2.8.- Descripción del equipo cromatográfico utilizado para la evaluación catalítica de hidrotalcitas	33
2.9.- Determinación del régimen de operación del micro-reactor	36

3.-Resultado y discusión	
3.1.-Difracción de rayos-X	39
3.2.-Análisis térmicos	43
3.3.-Análisis y discusión de resultados de adsorción de N₂	46
3.4.- Curvas de barrido primario de desorción	51
4.-Estudios morfológicos y evaluación catalítica	
4.1.-Microscopía electrónica de barrido	60
4.2.-Microanálisis químico (EDS) cuantitativo	62
4.3.- Evaluación catalítica de los materiales tipo hidrotalcita durante la reacción de deshidrogenación de n-Propano	67
4.4.- Resultados de la evaluación catalítica	68
Conclusiones	73
Perspectivas	75

APENDICE

LISTA DE FIGURAS

FIGURA	DESCRIPCION	PAGINA
1.1	Estructura de la hidrotalcita	5
1.2	Aplicaciones principales de las hidrotalcitas	8
1.3	Variaciones de la rapidez de deshidrogenación con la temperatura.	13
2.1	Procedimiento de síntesis de HDT's	25
2.2	Diagrama de flujo de la planta de microactividad catalítica para deshidrogenación de propano para obtener propileno.	35
3.1	Difracción de rayos-X de la muestra Ht-Normal (hidrotalcita prístina).	40
3.2	Difracción de rayos-X, de la muestra Ht-Nb (hidrotalcita impregnada con niobio)	40
3.3.	Difracción de rayos-X, Ht-Compuesta, hidrotalcita con fase Gibbsita	42
3.4.	Difracción de rayos-X Ht-CNb, hidrotalcita compuesta impregnada con Niobio.	43
3.5.	Termograma TGA-DTA, de la hidrotalcita prístina en este trabajo	44
3.6.	Termograma TGA-DTA, Ht-Nb hidrotalcita impregnada con niobio	44
3.7.	Termograma TGA-DTA, Ht-Compuesta hidrotalcita con fase Gibbsita	45
3.8.	Termograma TGA-DTA, muestra HT-CNb hidrotalcita compuesta impregnada con niobio	45
3.9.	Isoterma de adsorción-desorción de N ₂ a 76 K sobre Ht-Normal.	46
3.10.	Distribución BJH de tamaño de poros de la hidrotalcita Ht-Normal	47

3.11. Isoterma de sorción de N₂ a 76K sobre la hidrotalcita Ht-Nb impregnada con Nb₂O₅	48
3.12. Distribución BJH de tamaño de poros de la muestra Ht-Nb	48
3.13. Isoterma de sorción de N₂ a 76 K sobre la muestra Ht-Compuesta (hidrotalcita + Gibbsita).	49
3.14. Distribución BJH de tamaño de poros de la muestra Ht-Compuesta.	49
3.15. Isoterma de sorción de N₂ a 76K sobre la muestra Ht-CNb.	50
3.16. Distribución BJH de tamaño de poros de la muestra Ht-CNb.	50
3.17. Curvas de barrido primario de desorción de N₂ a 76K sobre Ht-Normal. La serie de valores $(p/p^0)^*$ representan los puntos de inversión de cada curva de barrido.	53
3.18. Distribución BdB de tamaño de poros de la muestra Ht-Normal calculadas a partir de la curva límite de desorción y de las curvas de barrido primario descendentes.	53
3.19. Curvas de barrido primario de desorción de N₂ a 76K sobre Ht-Compuesta calculadas a partir de la curva límite de desorción y de las curvas de barrido primario descendentes.	54
3.20. Distribución BdB de tamaño de poros de la muestra Ht-Compuesta calculadas a partir de la curva límite de desorción y de las curvas de barrido primario descendentes.	55

3.21. Curvas de barrido primario de desorción de N₂ a 76K sobre Ht-Nb calculadas a partir de la curva límite de desorción y de las curvas de barrido primario descendentes.	56
3.22. Distribución BdB de Tamaño de Poros de la muestra Ht-Nb calculadas a partir de la curva límite descendente y de las curvas de barrido primario descendentes.	56
3.23. Curvas de barrido primario de desorción de N₂ a 76K sobre Ht-CNb calculadas a partir de la curva límite de desorción y de las curvas de barrido primario descendentes.	57
3.24. Distribuciones BdB de tamaño de poros de la muestra Ht-CNb calculadas a partir de la curva límite de desorción y de las curvas de barrido primario descendentes.	59
4.1Fotomicrografía (MEB) Ht-Normal	61
4.2Fotomicrografía (MEB) Ht-Nb	62
4.3Fotomicrografía (MEB) Ht-Compuesta	62
4.4Fotomicrografía (MEB) Ht-CNb	63
4.5Diagrama (EDS) Ht-Normal	64
4.6Diagrama (EDS) Ht-Compuesta	65
4.7Diagrama (EDS) Ht-Nb	66
4.8Diagrama (EDS) Ht-CNb	67

4.9 Evaluación de la actividad catalítica Ht-Normal durante la deshidrogenación de n-propano	69
4.10 Evaluación de la actividad catalítica Ht-Compuesta durante la deshidrogenación de n-propano	70
4.11 Evaluación de la actividad catalítica Ht-Nb durante la deshidrogenación de n-propano	71
4.12 Evaluación de la actividad catalítica Ht-CNb durante la deshidrogenación de n-propano	72

LISTA DE TABLAS

TABLA	DESCRIPCION	PAGINA
1.-	Minerales con fórmula aproximada $M^{2+}_6M^{3+}_2(OH)_{16}CO_3 \cdot 4H_2O$	5
2.-	Valores óptimos de x para la obtención de materiales tipo hidrotalcita puros.	6
2.1.-	pH de precipitación de algunos hidróxidos M^{2+} y M^{3+} .	23
2.2.-	Condiciones de operación de la planta de microreacción para la evaluación de catalizadores de deshidrogenación tipo hidrotalcita	33
2.3.-	Condiciones de operación del cromatógrafo.	34
3.1.-	Parámetros de red de hidrotalcitas	41
3.2.-	Parámetros texturales procedentes de la adsorción de N_2 sobre hidrotalcitas	51
3.3.-	Distribución BdB de tamaño de poros a partir de curvas límites y de barrido primario de desorción para la muestra Ht-Normal	58
3.4.-	Distribución BdB de tamaño de poros a partir de curvas límites y de barrido primario de desorción para la muestra Ht-Compuesta	58
3.5.-	Distribución BdB de tamaño de poros a partir de curvas límites y de barrido primario de desorción para la muestra Ht-Nb	58
3.6.-	Distribución BdB de tamaño de poros a partir de curvas límites y de barrido primario de desorción para la muestra HtCNb	58
4.1.-	Composición en masa de las HDT's	

OBJETIVOS

El presente trabajo de investigación está orientado, principalmente, a lograr un mejor conocimiento de las propiedades texturales de los materiales tipo hidrotalcita, así como a observar los cambios que se generan cuando se incorporaran dentro de estas estructuras metales como el niobio o fases como la Gibbsita. Otro aspecto importante de este trabajo es el de realizar una evaluación catalítica de este tipo de materiales durante la deshidrogenación de n-propano, especialmente con respecto a la obtención de propileno.

MOTIVACION

El comportamiento de adsorbentes y catalizadores sólidos en operaciones de separación y en reacciones químicas viene determinado por sus propiedades tales como: composición química, presencia de fases cristalinas, estado y dispersión de las fases activas, etc.

La composición y estructura química, se refiere a la formación y proporción de fases individuales que pueden presentarse tales como: composición de superficie, naturaleza y cantidades de un grupo funcional sobre una superficie. La textura comprende a diversos elementos como son: el área superficial específica, el tamaño de poros y el volumen total de poros. Estas cualidades son las responsables de la actividad del catalizador cuando se encuentra en un medio reactivo. La caracterización de un catalizador en términos de su actividad en una reacción específica, es claramente una expresión de su bondad para lograr la consecución satisfactoria de una reacción química.

Un conocimiento detallado de las características químicas y texturales de adsorbentes y catalizadores facilita el diseño y preparación del material más adecuado para un proceso químico o físico particular. Para esto, es necesario utilizar una amplia gama de técnicas instrumentales de caracterización. En muchos casos, la interpretación de los resultados experimentales no es directa, sino que requiere un dominio y una experiencia prolongada en dicha técnica instrumental.

El interés de este trabajo, es crear un tipo de catalizador en el cual desde su síntesis se puedan lograr las características necesarias requeridas para un proceso específico, como lo sería la deshidrogenación de n-propano, para el cual se necesita un catalizador con sitios de tipo básico y ácido, o sea un catalizador bifuncional, para después estudiar a fondo sus propiedades de manera estructural y textural, ya que ambas características son relevantes en la actividad del catalizador.

Al manejar variables como lo son la adición de cada uno de los reactivos al sintetizar el catalizador, además del tiempo de agregación y la velocidad de mezclado con los cuales se pueda elaborar la estructuración del mismo dándole con ello características de tipo textural con la creación de la inserción del metal niobio en el soporte tipo hidrotalcita, así como una fase tipo Gibbsita con la impregnación del metal niobio, sobre la superficie de la hidrotalcita.

CONTEXTO GENERAL

La síntesis de materiales tipo hidrotalcita ha sido motivo de diversas monografías, en donde se pueden consultar con detalle los métodos para su obtención (1, 2). Se ha reportado recientemente, un procedimiento novedoso en el cual la velocidad de agitación y el tiempo de adición de la sal de Mg son los parámetros más importantes para lograr la porosidad deseada (3), para obtener hidrotalcitas en las cuales las láminas que las constituyen conforman algo similar a un “castillo de naipes” mediante agregados laminares. Mediante este procedimiento, la distribución de microporos y mesoporos es similar a las de las hidrotalcitas convencionales; sin embargo, en este último caso la cantidad de macroporos puede ser modulada para lograr substratos con la porosidad deseada.

La estructura de la hidrotalcita es similar a la brucita, $Mg(OH)_2$, en la cual el magnesio se encuentra coordinado octaédricamente a seis grupos hidroxilo. Estos octaedros, al compartir sus orillas, forman láminas bidimensionales. Cuando algunos cationes Mg^{2+} se reemplazan por Al^{3+} , se forma la hidrotalcita y el arreglo laminar adquiere una carga residual positiva. Para compensar esta carga, se requiere de un anión que generalmente

reside en la zona interlaminar, junto con moléculas de agua. El anión interlaminar puede ser intercambiado por muchos otros ya sea en medio acuoso u orgánico.

Cuando una fracción x , de iones Mg^{2+} en la brucita es substituida por cationes trivalentes como el Al^{3+} , se tiene una composición del tipo $[Mg_{1-x} Al_x (OH)_2]^{x+}$ adquiriéndose una carga residual positiva la cual es compensada mediante su interacción con aniones A^{n-} . En la región interlaminar esto da como resultado la expansión de el parámetro c de la celda unitaria, ya que cambia de 4.8 Å (correspondiente a la brucita) a 7.6 Å que es un valor observado en la hidrotalcita primaria ($x=0.25$, $A^{n-}=CO_3^{2-}$) (2). Este tipo de materiales exhiben la propiedad de poder intercambiar aniones (4) lográndose así obtener diversas propiedades de sorción (5) mediante su adición sobre la superficie básica de la hidrotalcita primaria (6).

EN VISTA DE LO ANTERIORMENTE MENCIONADO SE HA GENERADO LA PLANEACION DE ESTA TESIS. LA CUAL CONSISTE EN:

INTRODUCCION

GENERALIDADES

DESARROLLO EXPERIMENTAL

RESULTADOS Y DISCUSION

PRUEBAS MORFOLOGICAS Y EVALUACION CATALITICA

CONCLUSIONES

PERSPECTIVAS

Bibliografía

- (1).- Reichle W. T., Solid State Ionics (1986) 22, 135.
- (2) Cavani F., Trifiró F., Vaccari A., Catalysis Today (1991) 11, !73.
- (3).- Sherman D. Cox y Kenneth , Wise J., Mat. Res. Soc. Symp. Proc. (1995) 371, 151.
- (4).- Oesten R. y Bohm H. Solid State Ionics (1993) 62,199.
- (5).- Ookkubo A, Ooi K. y Hayashi H. Langmiur (1993) 9 1418.
- (6).- Reichle W. T. J. Catal. (1985) 94 547.

INTRODUCCION

COMPUESTOS TIPO HIDROTALCITA

Hidrotalcita

La hidrotalcita (HDT) fue descubierta en 1842 en Suecia, y posteriormente en 1915 se presentó la primera fórmula exacta de la misma por Manasse (1). Es un mineral natural de color blanco con fórmula $[\text{Mg}_6\text{Al}_2(\text{OH})_{16}](\text{CO}_3)\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ y pertenece a una clase de compuestos llamados arcillas aniónicas (2). La estructura de la hidrotalcita es similar a la de la brucita, $\text{Mg}(\text{OH})_2$, en la cual el magnesio se encuentra coordinado octaédricamente a seis grupos hidroxilo. Estos octaedros, al compartir sus orillas, forman láminas bidimensionales. Cuando algunos cationes Mg^{2+} se reemplazan por Al^{3+} , se forma la hidrotalcita y el arreglo laminar adquiere una carga residual positiva. Para compensar esta carga, se requiere de un anión que reside en la zona interlaminar, junto con moléculas de agua. El anión interlaminar puede ser intercambiado por muchos otros ya sea en medio acuoso u orgánico. Por lo tanto, la variedad de familias de materiales tipo hidrotalcita (HDTs) que se pueden preparar es enorme y la fórmula general que las representa es: $[\text{M}^{2+}_{1-x}\text{M}^{3+}_x(\text{OH})_2]((\text{A}^{n-})_{x/n})\cdot m\text{H}_2\text{O}$, ésta indica que es posible sintetizar compuestos con diferentes estequiometrías donde $\text{M}^{2+} = \text{Mg}^{2+}, \text{Zn}^{2+}, \text{Ni}^{2+}, \text{etc.}$, $\text{M}^{3+} = \text{Al}^{3+}, \text{Fe}^{3+}, \text{Ga}^{3+}, \text{etc.}$, $\text{A} = (\text{CO}_3)^{2-}, \text{Cl}^-, (\text{NO}_3)^-, (\text{SO}_4)^{2-}$, iso y heteropolianiones, carboxilatos, etc. (Figura 1.1).

Las estructuras tipo HDT's pueden obtenerse, con diferentes tipos de aniones y cationes di y trivalentes. Uno de los requisitos que deben cumplir los cationes empleados, es el de tener radios iónicos compatibles de manera que no exista una deformación de la red. Normalmente los radios están comprendidos entre 0.5 y 0.7 Å. Es posible preparar hidrotalcitas que posean más de dos cationes de naturaleza diferente.

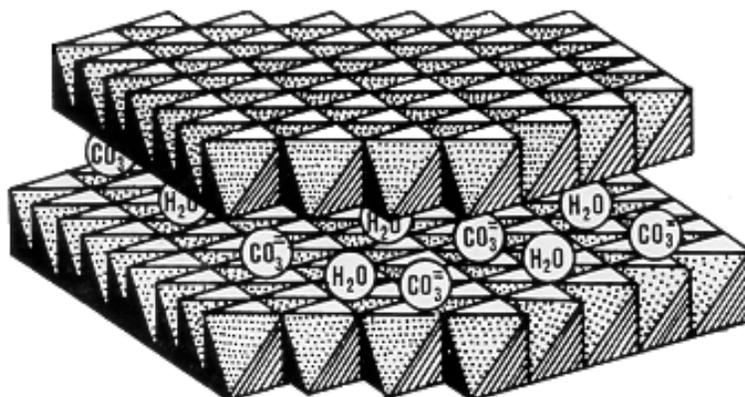


Figura 1.1 Estructura de la HDT.

Muchos compuestos que tienen aproximadamente la composición $M_6^{2+}M_2^{3+}(OH)_{16}CO_3 \cdot 4H_2O$ han sido encontrados en la naturaleza. El nombre, composición química y simetría (romboédrica o hexagonal) de los minerales conocidos más comunes están reportados en la Tabla 1. Éstos mantienen una relación molar $M^{2+}/M^{3+}=3/1$ (siendo $x \in [0.1, 0.5]$, $M^{3+}/(M^{2+} + M^{3+}) = 0.25$).

TABLA 1.- Minerales con fórmula aproximada $M_6^{2+}M_2^{3+}(OH)_{16}CO_3 \cdot 4H_2O$

Nombre	Composición Química	Simetría	Referencia
Hidrotalcita	$Mg_6Al_2(OH)_{16}CO_3 \cdot 4H_2O$	3R	3
Manasseita	$Mg_6Al_2(OH)_{16}CO_3 \cdot 4H_2O$	2H	4
Pyroaurita	$Mg_6Fe_2(OH)_{16}CO_3 \cdot 4.5H_2O$	3R	5
Sjögrenita	$Mg_6Fe_2(OH)_{16}CO_3 \cdot 4.5H_2O$	2H	5
Stichtita	$Mg_6Cr_2(OH)_{16}CO_3 \cdot 4H_2O$	3R	4, 6
Barbertonita	$Mg_6Cr_2(OH)_{16}CO_3 \cdot 4H_2O$	2H	4, 6
Takovita	$Ni_6Al_2(OH)_{16}CO_3 \cdot 4H_2O$	3R	7
Reevesita	$Ni_6Fe_2(OH)_{16}CO_3 \cdot 4H_2O$	3R	8, 9
Desautelsita	$Mg_6Mn_2(OH)_{16}CO_3 \cdot 4H_2O$	3R	10

A pesar de las diversas aserciones sobre la posibilidad de obtener sólidos con estructura HDT en un intervalo $x \in [0.1, 0.5]$, varios hechos demuestran que la fase HDT

pura es sólo obtenida para valores de $x \in [0.2, 0.33]$. Para valores fuera de estos límites, la formación de otras fases ha sido observada (11-15). Este intervalo de formación de HDT's es atribuido al hecho que los cationes M^{3+} situados en las láminas permanecen alejados unos de otros, ya que existe una repulsión entre las cargas positivas que ellos portan. La Tabla 2 muestra los valores óptimos de x para obtener sólidos con estructura de hidrotalcita pura, de acuerdo a lo logrado por diferentes autores.

La carga residual positiva de los cationes trivalentes, que siempre se encuentran en menor cantidad que los divalentes, causa que los primeros se distribuyan uniformemente entre los segundos y no puedan estar muy cerca entre sí, debido a la repulsión electrostática. En consecuencia, un material tipo HDT representa un buen precursor para formar óxidos mixtos binarios y terciarios, en donde se desea tener una mezcla homogénea de los componentes.

TABLA 2 Valores óptimos de x para la obtención de materiales del tipo hidrotalcita pura.

x	Compuesto	Referencia
0.25-0.44	MgAlOH-HDT's	Pausch et al. (15)
0.23-0.33	MgAlOH-HDT's	Mascolo et al., (13)
0.20-0.33	MgAlClO ₄ -HDT's	Brindley et al., (14)
0.17-0.33	MgAlCO ₃ -HDT	Gastuche et al., (11)
0.20-0.337	MgAlCO ₃ -HDT	Miyata., (12)
0.10-0.34	MgAlCO ₃ -HDT	Miyata., (16)
0.15-0.33	MgAlCO ₃ -HDT	Sato et al., (17)
0.17(0.2)-0.33	NiAlCO ₃ -HDT's	Brindley et al., (14)
0.25-0.34	NiAlCO ₃ -HDT's	Krussink et al., (18)
0.20-0.41	NiAlCO ₃ -HDT's	Sato et al., (17)
0.25-0.35	ZnCrCO ₃ -HDT's	Del Piero et al., (19).

La temperatura de calcinación tiene un efecto muy importante sobre las HDT's y provoca diversos cambios en sus propiedades fisicoquímicas. Por ejemplo, para el caso de una HDT tratada térmicamente: (i) a temperaturas menores de 250°C se expulsan las

moléculas de agua interlaminar, sin alterar la estructura; (ii) entre 250 y 450°C, tiene lugar la deshidroxilación de las láminas y descomposición del carbonato, lo que ocasiona el colapso del arreglo laminar; (iii) entre 450 y 600°C se forma una solución sólida de MgAlO; y (iv) a temperaturas superiores a 600°C se separan MgO y la fase espinela (MgAl₂O₄). Los productos de la calcinación de las HDT's tienen la capacidad de reconstruir la estructura laminar precursora cuando se ponen en contacto con soluciones acuosas que contengan aniones, esta propiedad de reconstrucción se conoce como “efecto memoria”. Descubrimientos recientes indican que la reconstrucción también puede llevarse a cabo en HDT's de Mg-Al o Mg-Ga calcinadas hasta 800°C, las cuales pueden reaccionar espontáneamente con vapor de agua y CO₂ del medio ambiente. La fuerza de los sitios básicos en las HDT's calcinadas superiores a 600°C es 4 veces mayor que la correspondiente al MgO puro calcinado a 600°C (20). Adicionalmente, no solo los valores de área específica de las hidrotalcitas calcinadas superiores a 600°C son de 3 a 4 veces mayores que el área superficial del MgO, sino que también la resistencia a la sinterización bajo condiciones de 50 % vapor de agua /50 % N₂ es asimismo entre 3 y 4 veces mayor la del MgO.

Las propiedades más interesantes de estos óxidos mixtos obtenidos después de calcinación, son las siguientes: 1) Áreas específicas grandes, 2) Propiedades básicas, 3) Formación de óxidos mixtos homogéneos, con tamaños de cristal pequeños, estables a los tratamientos térmicos, 4) Efecto memoria; por esto el gran interés de utilizar las hidrotalcitas calcinadas como precursores de materiales adsorbentes de gases ácidos, tales como el perjudicial SO_x.(20).

Aplicaciones

Las arcillas aniónicas basadas en materiales del tipo HDT han encontrado diversas aplicaciones prácticas (Fig. 1.2). Las HDTs han sido usadas con y sin tratamiento térmico.

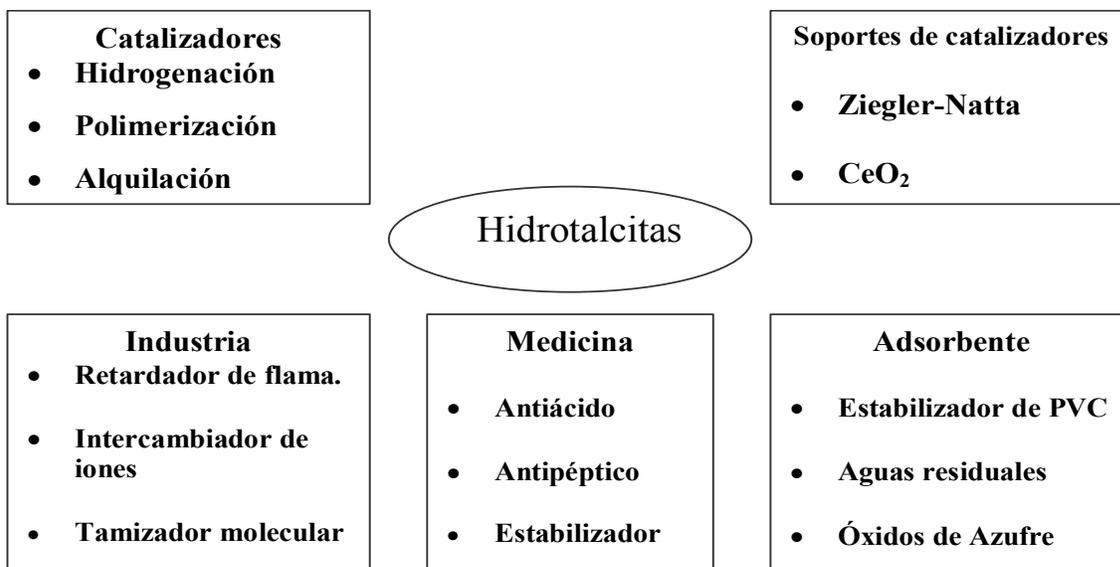


Figura 1.2 Aplicaciones principales de las HDT's

Aplicaciones farmacéuticas.

La aplicación principal de la HDT tipo MgAl es como agente para el tratamiento de las úlceras pépticas (21-24), y se espera una creciente demanda en el futuro. Un método efectivo para el tratamiento de úlceras gástricas es inhibir la acción del ácido clorhídrico y de la pepsina en el jugo gástrico. Un buen antiácido se caracteriza por: (i) un rápido efecto neutralizante; (ii) poder de amortiguamiento en el jugo gástrico en el intervalo de pH entre 3 y 5, esto para evitar que el pH se vuelva demasiado alcalino; (iii) actividad estable, aún en la presencia de otros componentes en el jugo gástrico. Por otro lado, un agente antipéptico tiene que eliminar la actividad de la pepsina, la cual es la principal responsable de la formación de la úlcera péptica, así como su desarrollo hacia una condición crónica.

Así también, la buena capacidad de absorción de las HDT's ha sido utilizada para:

- 1) producir anti-inflamatorios (reemplazando el carbonato con ácido salicílico),
- 2) para estabilizar derivados de isocarbostiril (usado en el tratamiento terapéutico de enfermedades cardiacas) al reducir fuertemente su degradación. Sin embargo, esta gran capacidad de absorción puede ser asociada con efectos negativos durante su uso en conjunto con agentes anticolinérgicos y/o citoprotectores.

Finalmente, ha sido reportada la utilización de materiales del tipo HDT que contienen hierro en el tratamiento de deficiencias de este elemento y también el uso de HDT's para la preparación de pomadas y cataplasmas para la protección de piel dañada.

Aplicación como intercambiadores aniónicos y como adsorbentes

Las HDT's pueden ser utilizadas como intercambiadores aniónicos tomando en cuenta que la accesibilidad hacia el interior de la región interlaminar depende de la naturaleza del anión en cuestión. Las HDT's muestran una capacidad de intercambio de 2-3 meq/g, la cual es similar a la que poseen las resinas comunes de intercambio iónico (25). Sin embargo las HDT's están caracterizadas por su más alta resistencia a la temperatura. Las HDT's son por lo tanto utilizadas como intercambiadores iónicos en algunas aplicaciones realizadas a altas temperaturas, tales como el tratamiento del agua de enfriamiento procedente de reactores nucleares (25). Debe hacerse notar que las HDT's pueden ser directamente aplicadas en el tratamiento de aguas residuales, tal como se ha reportado recientemente con respecto a la recuperación de aluminio en procesos industriales (26).

Un método para la introducción de aniones orgánicos dentro de la región interlaminar de las HDT's está asociado con el efecto memoria, ya que es sabido que la exposición de una hidrotalcita calcinada (HDTc) al agua carbonatada da origen a la regeneración de la estructura de la hidrotalcita original. En este proceso, el anión carbonato es absorbido dentro de la región interlaminar (27, 28). Similarmente, el tratamiento de hidrotalcitas sin calcinar (HDT'sc) con soluciones que posean iones compatibles a los de estos substratos pueden conducir a la inserción de aniones orgánicos, así como de moléculas fotoactivas (29) en la región interlaminar.

Las propiedades de adsorción de las HDT'sc han encontrado aplicaciones tales como: adsorción de óxidos de azufre, refinación del jugo de remolacha (30) por eliminación de impurezas, y la purificación de ciclohexanona obtenida a partir de ácidos orgánicos (31). Muchas patentes han sido otorgadas con respecto a las aplicaciones de las HDT'sc en dichos campos (32, 33).

Las HTD'c despliegan una marcada capacidad para la eliminación de pequeñas cantidades de impurezas ácidas, las cuales no pueden ser removidas por otros adsorbentes convencionales. Este es el caso de las trazas de impurezas que están presentes en aceites lubricantes y en plastificantes sintéticos. Las HDT'c pueden ser utilizadas para adsorber el HCl generado durante la descomposición térmica del cloruro de vinilo, actuando así como estabilizador en contra de su degradación por calor o luz UV (34). Una gran cantidad de patentes ha sido desarrollada para la utilización de los materiales tipo hidrotalcita en la purificación y estabilización de polímeros (35-38).

Otras aplicaciones

En esta sección se revisarán algunos ejemplos relacionados con las aplicaciones de HDT'sc, principalmente en el campo del estudio de propiedades de estos materiales. Desde este punto de vista, una de las principales aplicaciones de las HDT'sc es su uso como retardadores de flama (39). La retardación de flama es un proceso por el cual la degradación normal o procesos de combustión de polímeros son alterados por la adición de ciertas sustancias. Estos últimos materiales deben ser formulados de forma que sean resistentes a la ignición o para que tengan velocidades de difusión de flama muy lentas, incluso dentro de un fuego muy grande.

Las HTD'sc actúan principalmente como retardadores de flama a través de dos modos de acción: por dilución o por generación de gases no-combustibles (CO_2 y H_2O), generados durante la descomposición térmica de la HDT'sc. Estos gases disminuyen la concentración de oxígeno en el frente de la flama, lo cual conlleva a la extinción de la misma. Además, el producto de la descomposición de la HDT'sc actúa como diluyente, reduciendo así la concentración de combustible y por tanto mejorando su efecto retardador. Adicionalmente, la HDT'sc desprende agua por la pérdida de su agua interlaminar y por la descomposición de los grupos $(\text{OH})^-$ localizados la capa del tipo brucita. Por esta razón, las HDT'sc son preferidas sobre otros retardadores de flama, tales como la alúmina hidratada, y se emplean como aditivos de polímeros que trabajan a altas temperaturas.

Estructura del niobio

Desde la década pasada se ha tenido un interés creciente en los materiales que contienen niobio y como se pueden utilizar en diversos campos (40), uno de estos siendo el de la catálisis heterogénea. Los compuestos de niobio muestran propiedades que no despliegan sus elementos vecinos en la tabla periódica, tales como la de lograr una gran estabilidad térmica del sistema formado entre el metal y el soporte, derivando esto en aplicaciones *ad hoc* de la actividad catalítica de materiales dopados con niobio.

Los valores de las propiedades texturales, tal como el área específica de los óxidos de niobio, son muy importantes. En el pentóxido de niobio se encuentran áreas específicas que oscilan entre 27-132 m²/g, dependiendo de las condiciones de preparación; además este sólido posee una estructura del tipo mesoporosa (41, 42). Propiedades texturales como las anteriores pueden permitir una apropiada interacción entre fases orgánicas reactivas con la superficie del catalizador. En el caso de catalizadores con óxido de niobio, lo anterior puede redundar en la formación de estructuras hexagonales, cúbicas o laminares de este último compuesto, dependiendo de su interacción con las fases orgánicas o inorgánicas existentes en el soporte. Las mezclas de óxidos que contienen niobio se usan actualmente para aplicaciones catalíticas que requieren propiedades tipo redox o acidez de tipo Lewis.

Propiedades del niobio

La deshidrogenación oxidativa (ODH por sus siglas en Inglés) de alcanos ligeros es una ruta energética atractiva para la producción de alquenos y particularmente propileno (42). Entre los diferentes catalizadores propuestos en la literatura para efectuar este proceso, se pueden encontrar materiales constituidos por mezclas de óxidos que contengan vanadio. Sin embargo el niobio, al encontrarse en el mismo grupo del vanadio, y siendo mucho más inerte y pudiéndose reducir más fácilmente que el V, ofrece ventajas indudables. Muchos estudios ya realizados muestran que los catalizadores que se basan en el Nb, son eficientes para la conversión selectiva (oxidativa) de alcanos ligeros (C3, C4) (43). En estas instancias se utiliza el Nb₂O₅, el cual proporciona la posibilidad de tener una selectividad catalítica adecuada hacia ciertos hidrocarburos durante la ODH de propano (44).

CAPITULO I

GENERALIDADES

1.1.- CATALISIS

En los procesos catalíticos heterogéneos el catalizador es el corazón del sistema reaccionante. Por su importancia, se estima conveniente dedicar una breve introducción a este tema.

Se entiende por catalizador, a una sustancia o ente químico que puede retardar o aumentar la velocidad de una reacción sin aparecer en los productos finales. Esta definición excluye el caso de las reacciones autocatalíticas, donde uno de los productos actúa a su vez como catalizador. Estas reacciones generalmente implican rupturas o uniones de alta energía y juegan un papel muy importante en muchos procesos industriales, como la producción de metanol, amoníaco, ácido sulfúrico, polímeros, el control de la contaminación ambiental, y los procesos de refinación y de producción petroquímica (45).

En diversos estudios realizados acerca de catalizadores, se ha encontrado que un catalizador de hidrogenación, lo será también de deshidrogenación bajo las condiciones apropiadas(51). En efecto, se sabe que la hidrogenación es una reacción exotérmica, por lo tanto es favorecida a bajas temperaturas. A medida que la temperatura aumenta, la rapidez de hidrogenación (r_H) llega a un punto máximo y comienza a disminuir cuando la rapidez de deshidrogenación se ve favorecida por el incremento de temperatura. A este máximo se le denomina punto de inversión. Esta propiedad nos permite medir la actividad de un catalizador para una reacción dada estudiando su actividad sobre la reacción inversa que podría ser más fácil de evaluar.

A continuación se muestra cualitativamente la variación de r_H con la temperatura, hasta llegar al punto máximo de inversión:

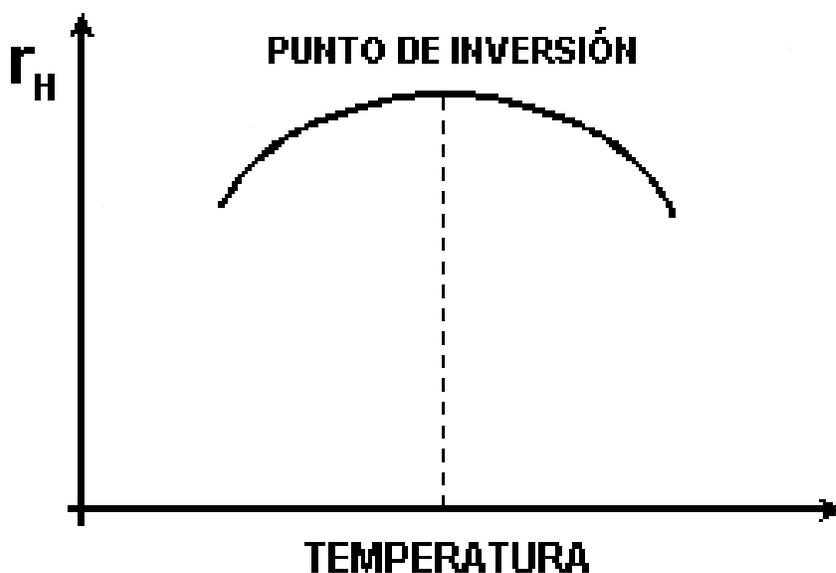


Figura 1.3 Variación de la rapidez de deshidrogenación con la temperatura.

Evaluación de la actividad catalítica a partir de datos cromatográficos

La actividad de un catalizador involucra la rapidez de reacción observada bajo condiciones determinadas de presión y temperatura, con referencia a algún parámetro característico tal como la masa, el área específica, el contenido metálico y el número de sitios activos. La actividad catalítica es una medida empírica que permite la comparación entre dos o más catalizadores similares.

Para el cálculo del grado de conversión y de la selectividad de una reacción a partir de datos cromatográficos, es necesario realizar la calibración del detector del instrumento. Esto se hace inyectando a la columna cromatográfica diferentes cantidades conocidas de los reactantes y productos de reacción. Con estos datos se gráfica el número de moles inyectados contra la respectiva área cromatográfica determinada por el integrador de picos; la pendiente de la zona recta de esta gráfica representa la constante cromatográfica del compuesto en cuestión, lográndose de esta forma una familia de rectas del tipo:

$$(A_i) = (K_i)(N_i) \quad (1.1)$$

Donde:

(A_i) = Área correspondiente al pico cromatográfico del componente i (u.a.)

(K_i) = Constante cromatográfica del componente i (u.a. / mol i)

(N_i) = Número de moles del componente i

1.2.-CARACTERISTICAS DEL CATALIZADOR

Un buen catalizador debe reunir varias propiedades para ser útil en un proceso químico o petroquímico. Dentro de las propiedades más importantes están: la actividad, la selectividad y la estabilidad del catalizador.

- La actividad puede definirse como la propiedad de aumentar la velocidad de la reacción con respecto a la manifestada sin catalizador, en las mismas condiciones de temperatura, presión, concentración, etc. En términos prácticos: la actividad, es la capacidad de generar en un tiempo razonable una cantidad comercialmente importante de productos por unidad de catalizador. Naturalmente, la conversión de los reactantes está limitada por las características termodinámicas de las especies reaccionantes expresadas mediante la constante de equilibrio de la reacción. El catalizador solo cambia la velocidad de la reacción, sin modificar las concentraciones correspondientes al equilibrio.
- La selectividad es la propiedad del catalizador de favorecer el mayor rendimiento de determinada especie entre el conjunto de productos de la reacción. Un catalizador de alta selectividad proporciona un buen rendimiento del producto de interés y reduce la formación de especies secundarias.
- Por último, la estabilidad es la propiedad del catalizador de mantener sus cualidades, en especial la actividad y la selectividad durante un tiempo de reacción suficiente para

aplicarlo industrialmente. En general, el catalizador pierde eficacia con el tiempo debido a cambios físicos o químicos ocurridos durante la reacción. La estabilidad puede expresarse también como el tiempo de vida útil del catalizador. Un buen catalizador debe mantenerse inalterable por un largo tiempo de funcionamiento.

- En términos más específicos, la pérdida de estabilidad se debe a tres factores:

A.- Envejecimiento.- Es originado por la disminución de la porosidad y la superficie específica a causa de la cristalización o fusión mutua, generalmente debido al uso de altas temperaturas.

B).- Ensuciamiento.- Se debe al depósito de sustancias ajenas a la reacción que bloquean los centros activos del catalizador.

C.- Envenenamiento.- Consiste en la adsorción intensa de sustancias extrañas a la reacción que están presentes como impurezas en los reactivos y bloquean los sitios activos del catalizador. El proceso de envenenamiento anula la vida útil del catalizador y debe renovarse éste con nueva carga de material o mediante un proceso de regeneración finito.

1.3.- GRADO DE CONVERSION

El grado de conversión (X_A) se define mediante la relación entre el número de moles transformados y el número de moles alimentados, es decir, para un cierto compuesto reaccionante A se tendría:

$$(X_A) = \frac{NA_o - NA}{NA_o} \quad (1.2)$$

Dónde:

NA_o = Número de moles de A en la entrada del reactor

NA = Número de moles de A en la salida del reactor.

1.4.-SELECTIVIDAD

Esta interviene cuando el sistema a transformar puede evolucionar hacia muchas direcciones termodinámicamente posibles de acuerdo a las condiciones de operación que se empleen. El catalizador favorece una de estas reacciones, la selección del mismo permite orientar a voluntad la transformación. Así la selectividad, es una de las propiedades más importantes de los catalizadores y debido a las propiedades de los sitios activos del catalizador será la orientación que se tenga hacia tal o cual producto. Este efecto de selectividad se puede ver claramente durante la descomposición térmica del etanol a 600 °C. En esta reacción se origina una mezcla de agua, aldehído, etileno e hidrógeno; mientras que en presencia de alúmina se obtiene una selectividad casi total de solamente etileno y agua.

La selectividad de una reacción hacia un producto determinado $S(x)$ está dada por la relación de moles de producto obtenido (NA), entre el número de moles del reactivo limitante que se transforman. Así, la selectividad hacia cierto producto $S(x)$, con respecto a un reactivo (A), S , está definido(51):

$$S = \frac{Nx}{NA_o - NA} \quad (1.3)$$

1.5- COMPOSICION DEL CATALIZADOR

Aunque algunos catalizadores se usan en estado puro, la gran mayoría de ellos están formados por varios componentes. Entre estos componentes los más importantes son:

A) El agente activo.- Es propiamente la sustancia catalítica y la que produce la aceleración de la reacción química.

B) El soporte.- Es una sustancia, generalmente muy poco activa en la reacción e incluso inactivo, de gran superficie específica y porosidad, cuyo objetivo principal es el de extender el área en la que se deposita el agente activo.

Los metales y la mayoría de los óxidos tienen poca superficie por unidad de masa, debido a que la actividad depende directamente de la magnitud de la superficie activa es necesario aumentar esta propiedad. La solución más apropiada a este problema ha consistido en cubrir una sustancia de gran área específica llamada soporte con una delgada capa del agente activo. Por ejemplo, un gramo de metal, cuya superficie es de unos pocos cm^2 en estado puro, al extenderse sobre las caras de un material altamente poroso con un espesor de 10 nm, alcanza una superficie de 100 m^2 aproximadamente. Además de aumentar la superficie activa del catalizador, el soporte puede tener otras características valiosas, entre las cuales cabe destacar las siguientes:

-Mejorar la estabilidad del catalizador evitando la unión o sinterización de los gránulos activos por efecto de la alta temperatura.

- Facilitar la transferencia de calor en reacciones fuertemente exotérmicas, facilitando así la difusión de calor.

1.6.-SOPORTES

Se ha reconocido que en los catalizadores soportados, el soporte del tipo óxido metálico (simple o mixto) no es solamente un portador inerte sobre el cual se dispersa el componente activo, sino que aunado a ello, las propiedades intrínsecas de la superficie del soporte determinan las interacciones metal-soporte. Éstas a su vez, determinan el grado de dispersión de la fase activa sobre la superficie del material y consecuentemente, se modifica la actividad catalítica de los sitios activos (46), contribuyendo a incrementar la actividad del catalizador (47).

Los óxidos metálicos simples o mixtos como lo son las alúminas, la sílice y los silico-aluminatos, (46), entre otros, son materiales sólidos que han jugado un papel

sumamente importante en el desarrollo de la catálisis heterogénea dentro de la industria química, formando parte prácticamente de todos los catalizadores industriales.

1.7.-POROSIDAD DEL CATALIZADOR

En general, los sólidos usados en catálisis poseen en el interior de las partículas constituyentes cavidades o túneles que reciben el nombre de poros, tales huecos aumentan enormemente la superficie específica. La estructura porosa de un sólido es irregular y de geometría variada, pero en muchos casos puede identificarse hacia una forma geométrica simple, ya sea cilíndrica, esférica, o de placas paralelas, lo que facilita su estudio.

En general la porosidad es heterogénea. Cuando el tamaño de los poros varía dentro de un amplio intervalo, la determinación de la porosidad tiene por objeto principal conocer la distribución del tamaño o volumen de los poros en función de su radio. Esto puede lograrse en varias formas entre las cuales destacan la adsorción-desorción y la intrusión-extrusión de fluidos.

Los poros se clasifican por tamaño en tres grupos(52):

- a) Poros de diámetro superior a 50 nm, que se denominan macroporos.
- b) Poros de diámetro inferior a 2 nm, denominados microporos.
- c) Poros de diámetro intermedio (2-50 nm) se conocen como mesoporos.

El área superficial de un sólido depende en gran medida del tamaño de los poros y de la porosidad del mismo, entre más pequeñas sean las partículas que constituyen un sólido poroso más grande será su área superficial específica.

La porosidad es una propiedad textural muy importante, porque la superficie de contacto en los sólidos porosos está constituida por sus paredes internas. Normalmente, el área externa de un sólido poroso es despreciable con relación a su área interna, además, el tamaño promedio de sus poros predetermina la forma del transporte de masa entre las fases fluida y absorbida.

Se pueden preparar soportes catalíticos de alta área específica, tal es el caso de las alúminas, carbones y aluminatos sintetizados por diversas técnicas.

1.8.-PREPARACION DE CATALIZADORES

La preparación de los catalizadores soportados se efectúa por tres métodos:

- a) Impregnación.- Consiste en impregnar el soporte con la solución de algún compuesto o especie activa. Se prepara primero una solución del compuesto a impregnar de acuerdo a una concentración apropiada para lograr granos o cristalitas del tamaño deseado en la superficie del soporte. El compuesto que genera la especie activa y el del agente precipitante uno de ellos debe ser fácil de descomponer a temperatura no muy elevada.
- b) Coprecipitación.- Consiste en producir la precipitación simultánea del agente activo o del compuesto que lo genere, del promotor y del soporte. Para ello se prepara una solución de dichas especies y, por modificación de alguna propiedad como el pH, se provoca la precipitación conjunta de los distintos componentes en las proporciones que interesen.
- c) Deposición o precipitación.- consiste en depositar o precipitar el agente activo sobre el soporte a partir de una solución. Primero se prepara una mezcla del componente activo y el promotor y a ella se agrega el soporte sólido para formar una suspensión; enseguida se adiciona una tercera sustancia para provocar la precipitación del agente activo sobre el soporte.

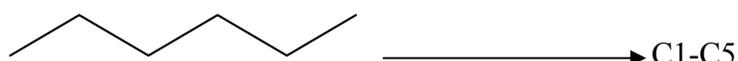
1.9.-Enlaces de tipo teórico que se requieren para la deshidrogenación.

En general las reacciones de desintegración catalítica ocasionadas por ácidos en superficies metálicas proceden vía ion carbonio o radicales libres intermedios. De esta manera, la deshidrogenación ocurre principalmente en superficies metálicas. Se ha reportado (48, 49), que la bifuncionalidad catalítica de los catalizadores tipo ácido-base es

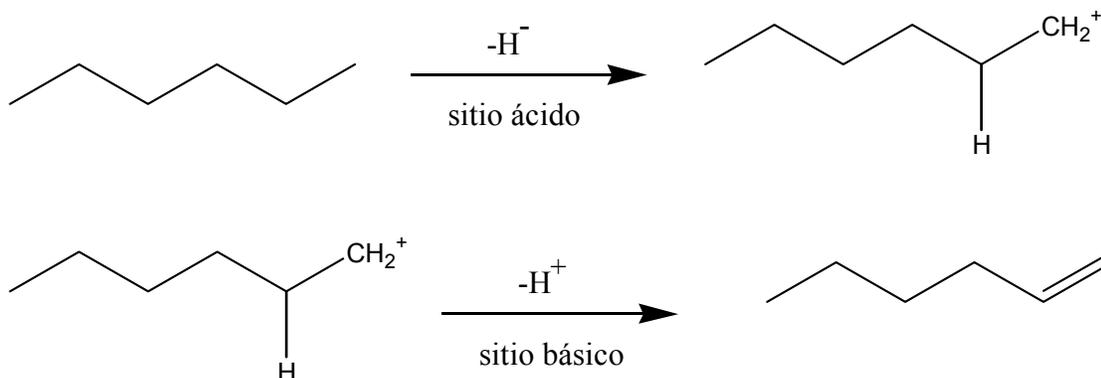
útil para la deshidrogenación de n-alcenos hacia alquenos, dependiendo esto de la cantidad de sitios ácidos o básicos presentes en la superficie del catalizador.

Por ejemplo, el mecanismo de deshidrogenación de n-hexano (50), mediante un catalizador bifuncional de tipo ácido-base, involucra dos pasos esenciales:

1.- El n-hexano es inicialmente adsorbido en un sitio. Si el sitio posee un fuerte carácter ácido ó básico, entonces puede ocurrir una reacción de desintegración catalítica hacia productos que tengan desde uno hasta cinco átomos de carbón:



2.- El n-hexano es adsorbido simultáneamente sobre un par de sitios vecinos, uno ácido y otro básico. El primer paso de la deshidrogenación es realizado a través de la abstracción de un ión H^- por el sitio ácido del catalizador lo cual es seguido por una abstracción de un protón por el sitio básico:



BIBLIOGRAFIA

- [1]. Manasse E., Atti. Soc. Toscana Sc. Nat. Proc. Verb., (1915),24, 92.
- [2]. Miyata S., Clays and Clay Minerals, (1975),23, 369.
- [3]. Allmann R., Jepsen H.P., N. Jhb. Miner. Mh., (1969), 12, 544.
- [4.] Taylor H.F.W., Miner. Mag., (1973), 39, 377.
- [5]. Allmann R., Chimia, (1970), 24, 99.
- [6] Frondel C., Amer. Min., (1941), 26, 295.
- [7]. Bish D.L., Brindley G.W., Amer. Min., (1977), 62, 458.
- [8]. De Waal S.A., Viljoen E.A., Amer. Min., (1971), 56, 1007.
- [9]. Bish D.L., Livingstone A., Miner. Mag., (1981), 44, 339.
- [10]. Dunn J., Peacor D.R., Palmer T.D., Amer. Min., (1979), 64, 127.
- [11]. Gastuche M.C., Brown D., Mortland M., Clay Minerals, (1967), 7, 177.
- [12]. Miyata S., Clays and Clay Minerals, (1980), 28, 50.
- [13]. Mascolo G., Marino O., Mineralogical Magazine, (1980), 43, 619-627.
- [14]. Brindley G.W., Kikkawa S., Amer. Min., (1979), 64, 836.
- [15]. Pausch I., Lohse H.H., Schürmann K., Clays and Clay Minerals, (1986), 34, 507.
- [16]. Miyata S., Kumura T., Hattori H., Tanabe K., Nippon Kagaku Zasshi, (1991), 92, 514.
- [17]. Sato T., Fujita H., EndoT., Shimada M., React. of Solids, (1988), 5, 219.
- [18]. Brindley G.W., Kikkawa S., Amer. Min., (1979), 64, 836.
- [19]. Del Piero G., Di Conca M., Trifiró F., Vaccari A., en P Barret y L.C. Dufour (Editors), Reactivity of Solids, Elsevier, Amsterdam, (1985), p.1029.
- [20]. Miyata S., Kagaku G. MOL, (1977), 15, 31.
- [21]. Buehler J.D., Grim W.M., Luber J.R., Can. Patent 1,198,674-5 (1982),
- [22]. Miyata S., Eur. Patent 40,634 (1981), to Kyowa Chem. Ind. Co.
- [23]. Miyata S., US Patent 4,514,389 (1985), to Kyowa Chem. Ind.
- [24]. Linke S., German Patent D.E. 3,346,943 (1985).
- [25]. Miyata S., Eur. Patent 152,010 (1985) to Kyowa Chem. Ind. Co.
- [26].Ulmgren P., Nordic Pulp and Paper Research J., (1987), 1, 4.
- [27].Miyata S., Okada A., Clays and Clay Minerals, (1977), 25, 14.
- [28]. Sato T., Kato T., EndoT., Shimada M., React. of Solids, (1986), 2, 253.

- [29].Chibwe K., Valim J.B., Jones W., en Proc. Symp. on New Catalytic Materials and Techniques, ACS Meeting, Div. on Petroleum Chem., Miami (EUA) (1989), 34, 507.
- [30]. Shinbori K., Sugimoto Y., US Patent 4,264,373 (1981), to Kyowa Chem. Ind. Ltd.
- [31]. Miyata S., Eur. Patent 133,696 (1984), to Kyowa Chem. Ind. Co.
- [32]. Miyata S., Kumura T., Shimada M., German Patent 2, 061, 114 and 2,061,156 (1970), to Kyowa Chem. Ind. Co.
- [33]. Chanakya M., US Patent 4,656,156 (1987), to Aluminium Co. of America.
- [34]. Miyata S., Kuroda M., US Patent 4, 299, 759 (1981), to Kyowa Chem. Ind. Ltd.
- [35]. Miyata S., Kuroda M., German Patent 2, 950, 489 (1980), to Kyowa Chem. Ind. Ltd.
- [36]. Jpn. Kokkai Tokkyo Koho JP 59 11, 308 (1984) to Mitsui Toatsu Chem. Inc.; C.A. 101 (1984) 175,546t.
- [37]. Miyata S., Iizima N., Eur. Patent 118, 092 (1984), to Kyowa Chem. Ind. Co.; C.A. 102 (1985) 185,677c.
- [38]. Sutker B.J., en Gerhartz W., Yamamoto Y.S., Elvers B., Rounsaville J.F., Schulz G (Editors), Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, VCH, Weinheim, Vol A11, p.123, 1987.
- [39]. Nakashio S., Takemura T., Ota K., German Patent 2,061,115 (1969)
- [40]. Nowak I., Ziolk M., Chem. Rev. (1999), 99, 3603.
- [41].Antonelli D. M., Ying J. Y., Angew. Chem. Int. Ed. Engl., (1996), 35, 426.
- [42].Antonelli D.M., Nakahira A., Ying J.Y., Inorg. Chem., (1996), 35, 3126.
- [43]. Smits R.H.H., Seshan K., Joster.R.H., Ross J., J. Phys. Chem. (1999), 99, 9169.
- [44]. Bish, D. L., Bull. Miner. (1980), 103, 170.
- [45].-Leach, B. L.; "Applied Industrial Catalysis", Academic Press, Vol. II, (1983).
- [46].-Cavani F., Trifiro F., Vaccari A., Catal Today, (1980),11,173.
- [47].-Pausch I. Lohse H.H., Schurmann K., Allmann R., Clays Clay Miner ., (1986),34,507.
- [48].Tanabe, K., Yamahuchi, T., Catal Today (1994),20, 185.
- [49].Tanabe, K., Appl. Catal. A: General (1994)113, 147.
- [50].Fung, J., Wang, I., J. Catal. (1991),130, 577.
- [51].-J. G. Salmones Blásquez, Gabriel Aguilar, Fundamentos de Catálisis, I.P.N. 2005.
- [52]. Gregg, S. J.; Sing, K.S.W.; "Adsorption Surface Area and Porosity", Segunda Edición, (1995), 111-190.

CAPITULO II

2.-DESARROLLO EXPERIMENTAL

2.1.-Síntesis de materiales

Para coprecipitar dos o más cationes es necesario efectuar las precipitaciones en condiciones de sobresaturación de los mismos. Estas condiciones son alcanzadas normalmente por métodos físicos (evaporación) o químicos (variación del pH, etc.) En el caso de las HDT's, la variación del pH es el más empleado. Las síntesis de compuestos tipo HDT se realizaron por el método de coprecipitación a alta y baja sobresaturación. Este método es el más utilizado para la preparación de diversos tipos de arcillas aniónicas. En éste se necesita controlar la velocidad de adición de la solución que contiene las sales metálicas y la solución alcalina empleada como agente de precipitación, así también se requiere controlar tanto la temperatura de reacción como el pH de precipitación. Particularmente, es necesario precipitar a un pH igual o más alto al cual el más soluble de los hidróxidos precipita.

En la Tabla 2.1 se indican los valores del pH de precipitación correspondientes a los hidróxidos de los metales más comunes que forman materiales del tipo hidrotalcita. Se muestra que a un pH de 8-10 prácticamente todos los hidróxidos metálicos que forman hidrotalcitas precipitan; a un pH mayor ocurre en un principio la disolución del Al, seguido por la de otros metales.

TABLA 2.1 pH de precipitación de algunos hidróxidos M^{2+} y M^{3+} .

Catión	pH a $[10^{-2}]$ M	pH a $[10^{-4}]$ M	pH de redisolución
Al^{3+}	3.9	8	9-12
Cr^{3+}	5	9.5	12.5
Cu^{2+}	5	6.5	-
Zn^{2+}	6.5	8	14
Ni^{2+}	7	8.5	-
Fe^{2+}	7.5	9.0	-
Co^{2+}	7.5	9	-
Mn^{2+}	8.5	10	-

Diferentes métodos permiten obtener arcillas del tipo HDT. Como se ha mencionado, el método más simple es aquel que emplea la precipitación de sales solubles de los cationes bivalentes y trivalentes en una solución alcalina. La formación del hidróxido laminar resulta entonces de una coprecipitación, la cual se efectúa a un pH de precipitación característico a cada uno de los hidróxidos catiónicos que constituyen la red.

A fin de obtener sólidos homogéneos tipo HDT, en este trabajo hemos establecido el controlar la velocidad de adición de las soluciones de las sales catiónicas y de la solución alcalina, la temperatura de reacción y el pH de precipitación (1).

2.2. Método de Coprecipitación.

Existen 2 métodos para coprecipitar:

a) Coprecipitación a sobresaturación baja.

La coprecipitación a sobresaturación baja, a pH constante, es el método más utilizado en la preparación de HDT's. Las condiciones comúnmente usadas son las siguientes: intervalo de pH de 7 a 10, temperatura 333-353 K, baja concentración de reactivos y una velocidad lenta de adición de la solución de cationes y de la solución alcalina. Al precipitado obtenido se le da un tiempo de envejecimiento bajo las mismas condiciones de coprecipitación, lo cual induce la disolución de los cristales más pequeños y el crecimiento de los grandes. Posteriormente el sólido obtenido es lavado con agua destilada caliente y finalmente secado a una temperatura que generalmente no excede los 393 K. Las condiciones de sobresaturación baja originan generalmente precipitados muy cristalinos.

b) Coprecipitación a sobresaturación alta.

La principal diferencia entre este método y el precedente, es que en éste la solución de los metales es adicionada a la solución alcalina en un tiempo relativamente corto (únicamente el pH final de precipitación es controlado). Este método, habitualmente origina materiales menos cristalinos que los obtenidos por el método de sobresaturación

baja, debido a que en este caso la velocidad de nucleación es comparable con la velocidad de crecimiento de los cristales. La elección de un método u otro estará determinada, en algunos casos, por la naturaleza de los cationes a precipitar. Las optimizaciones del pH y del tiempo de envejecimiento de los sólidos permiten obtener sólidos bien cristalizados.

Los sólidos tipo HDT empleados en este trabajo se prepararon mediante coprecipitación a sobresaturación baja utilizando soluciones acuosas de los nitratos metálicos M^{2+} ($Mg(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$) y M^{3+} ($Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$) en una relación molar $M^{2+}/M^{3+} = 3.0$. La solución precipitante consistió en una solución de NaOH y Na_2CO_3 . Al variar las concentraciones de las sales metálicas se puede obtener una variedad de sólidos con diferentes porcentajes en peso de los metales deseados de acuerdo a la siguiente fórmula estequiométrica: $[M^{2+}_{1-x}M^{3+}_x(OH)_2]((A^{n-})_{x/n}) \cdot mH_2O$.

Este procedimiento de síntesis se presenta en el la Figura 2.1..

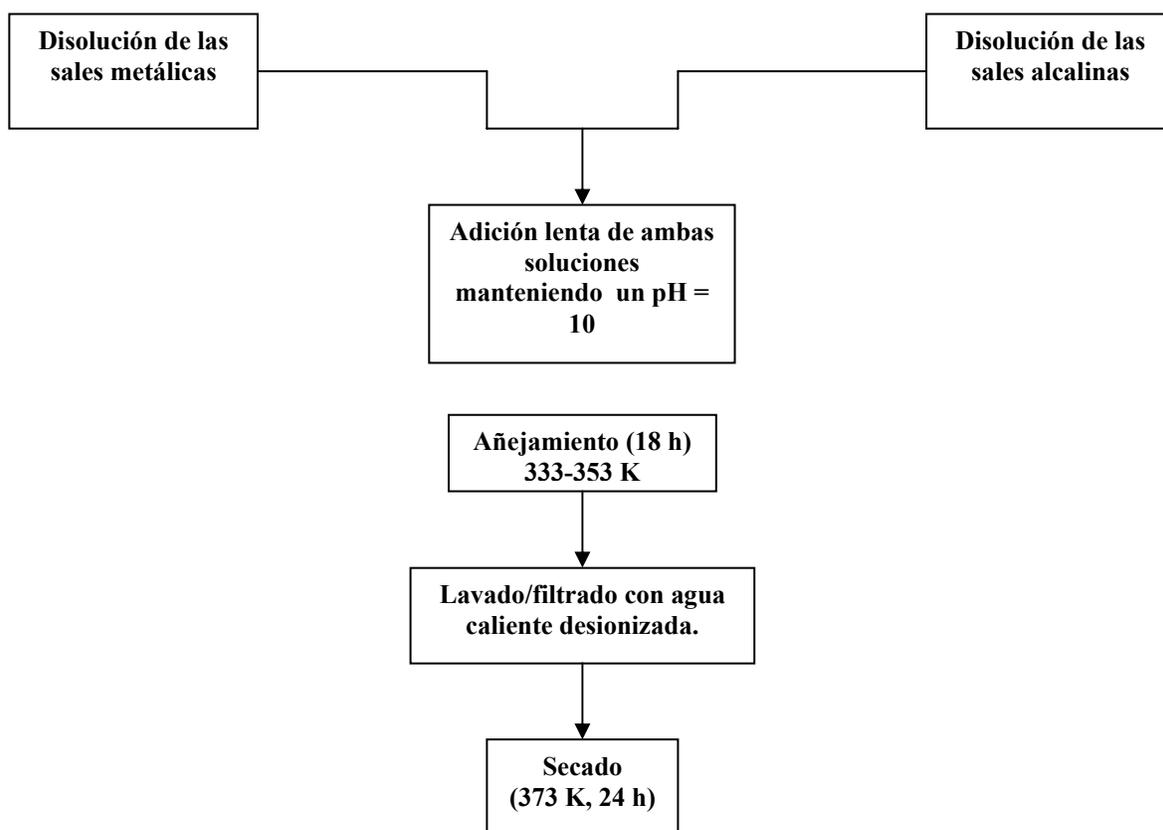


Figura 2.1. Procedimiento de síntesis de HDT's por el método de coprecipitación a baja sobresaturación.

2.3.- Síntesis de hidrotalcita Ht-Compuesta a partir de Al(OH)₃

En este método de coprecipitación se utilizaron dos agentes precipitantes para observar el efecto de éstos en las propiedades texturales y composición química del soporte. Los agentes precipitantes fueron: 14 g de NaOH (Bayer, 98.4% de pureza) y 5 g de Na₂CO₃ (Baker, 96% de pureza), los cuales se mezclaron con agua desionizada en un vaso de precipitados de 2 L que se encontraba dentro de una caja de guantes por la que circulaba N₂ seco, para evitar posibles contaminaciones, de CO₂ del ambiente. La adición de los reactivos de 3 g de Mg(NO₃)₂ 6H₂O (Aldrich, 99% de pureza) y 8 g de Al(OH)₃ (Merck, 98.5% de pureza) se efectuó sobre la solución de NaOH y Na₂CO₃, por medio de dos embudos de separación. La adición de las soluciones anteriores se realizó bajo una agitación continua y a una temperatura de 30 °C, cuidando que el pH se mantuviera constante en un valor de 10.

2.3.1.- Síntesis del óxido Nb₂O₅ a impregnar en la hidrotalcita

Se colocan 5 g de NbCl₅ en un vaso de precipitados y se diluyen en 10 mL de etanol (EtOH) para obtener una solución NbCl₅-EtOH. A ésta se le adiciona 200 mL de NH₄OH, para formar una suspensión coloidal de ácido niobico (Nb₂O₅•nH₂O), la cual se separa del exceso de NH₄OH por medio de un centrifugado (3000 r.p.m., 10 min.). Subsecuentemente, la suspensión de ácido nióbico fue lavada varias veces con agua destilada para eliminar impurezas y centrifugada para eliminar el exceso de H₂O.

2.3.2.-Impregnación de Nb₂O₅ en la HDT normal y compuesta

La impregnación de una HDT (obtenida por el método de coprecipitación a baja sobresaturación) con niobio se realizó por un método especial que se describe a continuación. Primeramente, soluciones acuosas de 22 g de Mg(NO₃)₂•6H₂O (Aldrich, 99% de pureza) y 15 g de Al(NO₃)₃•9H₂O (Merck, 98.5% de pureza) o para la hidrotalcita compuesta 8 g de Al(OH)₃ (Merck, 98.5% de pureza) se efectuaron sobre una solución de

14g de NaOH y 5 g de Na₂CO₃. Simultáneamente a esto se añadió, a partir de un tercer embudo, la suspensión coloidal de Nb₂O₅*nH₂O. Todo el procedimiento de síntesis e impregnación de HDT se realizaron dentro de una caja de guantes a 30 °C. El pH se mantuvo en 10 durante todo el tiempo que duró la síntesis, después se seco a 120°C.

CANTIDADES PARA LAS DIFERENTES SINTESIS DE MATERIALES

muestra	Mg(NO ₃) ₂ • 6H ₂ O	Al(NO ₃) ₃ • 9H ₂ O	NaOH	Na ₂ CO ₃	Nb ₂ O ₅ *nH ₂ O	Al(OH) ₃
Ht-Normal	22 g	15 g	14 g	5g		
Ht- Compuesta	3 g		14 g	5 g		8 g
Ht-Nb	22 g	15 g	14 g	5 g	26 mL	
Ht-CNb	3 g		14 g	5 g	26 mL	8 g

2.4.- Métodos de caracterización

La caracterización de un adsorbente o catalizador provee información vía tres rutas (2):

1.- Composición química y estructura cristalográfica. Este aspecto se refiere a la composición elemental (composición, estructura, fases presentes), y composición de la superficie (naturaleza de los grupos funcionales de la superficie).

2.- Textura y propiedades mecánicas. Abarca las propiedades texturales de los substratos (tamaño de poro, numero de poros, diámetro de poro).

3.-Actividad Catalítica. Es una medida de la capacidad de un catalizador para llevar a cabo una reacción química bajo condiciones específicas.

Para la caracterización de los adsorbentes y catalizadores tipo hidrotalcita se emplearon técnicas como difracción de rayos X, análisis térmicos tales como TGA/DTA, y microscopía electrónica de barrido (MEB). A continuación se describirá brevemente cada

una de estas técnicas de caracterización así como las características de los equipos empleados.

2.4.1.- Area superficial específica

Los materiales que se usan como adsorbentes o catalizadores requieren tener un área superficial grande para lograr una exposición adecuada hacia los adsorbibles o reactantes. Por lo general, lo anterior permite el lograr una adsorción apreciable de sustancias y una distribución adecuada de los reactantes hacia los centros catalíticos y también una evacuación satisfactoria de los productos de reacción al exterior. La actividad catalítica de una superficie sólida, depende de muchos factores tales como la concentración de sitios activos, la adsorción de moléculas reactantes (3), la difusión de éstas, etc.

Para determinar el área específica se utiliza un adsorbible, generalmente nitrógeno y la técnica BET (conocida así por las iniciales de los apellidos de los investigadores que lo desarrollaron, i.e. Brunauer, Emmet y Teller). El área específica se determina mediante una isoterma de adsorción de nitrógeno a 77 K, de la cual se obtiene el volumen de la monocapa al utilizar la ecuación de BET en la región que generalmente se encuentra en el intervalo de 0.04 a 0.3 de la presión relativa. Así, el área específica se calcula a partir el volumen de la monocapa completa y conociendo el área transversal de la molécula de N₂ absorbida (3).

2.4.2.- Función de distribución de tamaño de poro

El área específica de un adsorbente está determinada por las regiones que existen al interior de éste. Debido a que es aquí en donde se lleva a cabo el proceso de difusión de reactivos y productos durante el proceso de adsorción o catalítico es importante determinar la distribución de estos poros en el sustrato. Cuando el proceso de adsorción ha concluido, se puede desorber paulatinamente el adsorbato si la presión relativa del adsorbible decrece paulatinamente, los procesos de adsorción y desorción dan origen a la curva de histéresis. Clásicamente, la función de distribución de tamaño de poros se calcula mediante la ecuación de Kelvin (3):

$$\ln \left(\frac{P_0}{p} \right) = \left(\frac{2\gamma V_L}{RT} \right) \left(\frac{1}{R_m} \right) \quad (2.1)$$

Donde (13):

γ = tensión interfacial de la interfase líquido-vapor.

(V_L) = Volumen molar del líquido

(P_0) = Presión de saturación del adsorbible

(R_m) = radio medio de curvatura de la interfase líquido-vapor

Las mediciones de las isothermas de adsorción a partir de las cuales se determinan el área específica y la distribución de tamaño de poros, así como de otros parámetros estructurales tal como el volumen total de poro, se realizaron en un aparato automático de adsorción Quantachrome Autosorb 1L-S (este instrumento corresponde a un tipo volumétrico).

2.5.- Difracción de rayos X (DRX)

La técnica DRX, es muy empleada para la caracterización de materiales, en particular, en el ámbito de la catálisis, debido a que proporciona valiosa información no solo de la estructura cristalina del material. Además se pueden conocer otros aspectos útiles tales como la identificación de compuestos químicos, su posible cuantificación y el tamaño del cristal. La cuantificación de compuestos puede realizarse por varios métodos químicos, pero solo por DRX es posible realizar la identificación de los compuestos cristalinos presentes (4).

Los rayos X utilizados en cristalografía son de longitud de onda larga (radiaciones blandas), por lo tanto, son fácilmente absorbibles. Los rayos X se producen al bombardear o chocar un haz de electrones contra un ánodo o anticátodo de algún metal duro. El tubo de rayos X tiene un vacío permanente, los electrones son suministrados por un filamento de cobre incandescente, que constituye el cátodo, son acelerados contra el anticátodo por una diferencia de potencial de unos 20 a 100 Kv, entre el cátodo y el ánodo. La mayor parte de

la energía de los electrones se transforma en calor, por lo que es fundamental que el ánodo sea hecho de un material de alta conductividad térmica y sea enfriado por flujo de agua.

En 1914, Bragg demostró que los rayos difractados por un cristal, pueden ser tratados como reflexiones de los planos atómicos en la estructura cristalina dependiendo del ángulo de difracción de acuerdo a la siguiente relación (4):

$$(n\lambda) = (2d \sin \theta) \quad (2.2)$$

Donde:

(n) = orden del haz difractado

(d) = distancia interplanar.

θ = ángulo de incidencia del haz de rayos X.

λ = longitud de onda de la radiación utilizada.

El diagrama de difracción de rayos X es característico para cada material, para identificar un compuesto, la lista de distancias reticulares se compara con las tarjetas clasificadas del Joint Committee of Power Diffraction Standards el cual contiene alrededor de 20,000 difractogramas.

Los patrones de difracción de rayos X, se obtuvieron en un goniómetro Siemens, modelo D-500, con radiación $K\alpha$ del cobre, el cual se operó bajo un voltaje de 35 kV, corriente de 25mA, la constante de tiempo fue de 4s., el intervalo angular de 10-80°, y velocidad angular de $0.2 \text{ }^\circ \text{ s}^{-1}$.

2.6- Análisis Térmicos

Un método de análisis térmico mide alguna propiedad de la material que se modifica apreciablemente a partir del cambio de temperatura. Para describir un proceso térmico se emplean habitualmente varios tipos de análisis térmicos (5, 6). La combinación más común es la de TGA/DTA; en la técnica de análisis térmico gravimétrico (TGA), (por sus siglas en Inglés) podemos identificar el cambio de masa del material con la temperatura, en tanto que

en la segunda técnica, análisis térmico diferencial (DTA), podemos identificar los cambios de energía que ocurren durante el tratamiento térmico del material.

2.6.1.- Análisis termogravimétrico (TGA)

En el TGA, se registra el cambio de peso de una muestra como función de la temperatura o el tiempo, mientras la muestra se somete a un programa de cambio de temperatura. El cambio de peso de la muestra bajo análisis puede ser continuo o intermitente, y se gráfica contra la temperatura para obtener la variación del peso en función de esta última. Los factores más importantes que influyen en el cambio de masa por cambio de temperatura son (7):

- 1.- Disminución de peso por evaporación de las moléculas de agua fisisorbidas en la superficie del material, de donde se puede determinar el grado de humedad o la cantidad de sustancias volátiles,
- 2.- Disminución de peso por pérdida de agua de cristalización, lo cual causa la descomposición de la muestra.
- 3.- Disminución de peso por descomposición térmica de los compuestos orgánicos; que al sufrir una pirólisis pueden provocar procesos de deshidrogenación y descarbonización.
- 4.- Aumento de peso por reacción con el medio ambiente, ocasionado por reacciones de oxidación.

A través de la muestra sólida, se pueden notar, las diferentes composiciones químicas, con el aumento gradual de la temperatura y el cambio de peso de la muestra.

El equipo para TGA (marca Netzsch, modelo STA 409 EP) es capaz de monitorear el peso de una muestra problema dentro de una cámara de atmósfera controlada dentro de la cual se realiza un cambio controlado de temperatura o un período isotérmico determinado. El peso de la muestra es determinado por una microbalanza de sensibilidad de al menos ± 2 mg, y la cámara de calentamiento puede trabajar a temperaturas entre 10 y 1500 °C (7).

2.6.2.-Análisis térmico diferencial (DTA)

En este método de análisis, los cambios sufridos por una muestra, durante un calentamiento o enfriamiento, se registran en función de la diferencia de temperatura que existe entre la muestra problema y un material de referencia (8). Cuando una muestra es sometida a un cambio de temperatura algunas de sus propiedades pueden cambiar o manifestarse en forma de cambios de fase (fusión, cambio de la estructura cristalina, evaporación, sublimación, etc.) o cambios químicos (reacciones de disociación, descomposición, oxidación, reducción). Estas transformaciones químicas están asociadas a cambios de entalpia caracterizados por la evolución o absorción de energía en forma de picos endotérmicos o exotérmicos que se observan en la curva de calentamiento. El propósito del análisis térmico es el determinar los perfiles de temperatura del material en cuanto a señales endotérmicas o exotérmicas (6).

2.7.- Microscopia electrónica de barrido (MEB)

En el estudio estructural de los adsorbentes o catalizadores tipo HDT, la MEB puede usarse de tres maneras (9):

- 1.- Cuando la muestra es de un tamaño microscópico tal que la penetración de los haces electrónicos es imposible, puede obtenerse información sobre la topología de la superficie examinando el espectro de emisión de la misma.

2.- Cuando se tiene un polvo o alguna otra clase de material en un estado de subdivisión que se sitúa más allá del alcance de la microscopia óptica, se puede realizar una observación directa de la morfología de una muestra

3.- Cuando se tienen muestras que originan diferentes clases de contrastes, extinción de contornos e imágenes de redes, entonces se pueden obtener imágenes que proporcionan información sobre la morfología de la muestra.

En MEB pueden obtenerse imágenes en campo claro u oscuro. En campo claro, la imagen se forma usando directamente el haz electrónico, el cual pasa a través de la apertura del microscopio, donde algunos haces dispersados son eliminados selectivamente. Los contrastes en la imagen surgen debido a la remoción de estos haces dispersados. Esta técnica es aplicable tanto a muestras cristalinas como amorfas, aunque los mecanismos de eliminación de haces dispersados son diferentes. En campo oscuro, la imagen se forma a partir de un haz difractado procedente de una muestra cristalina y el cual pasa a través de una apertura que puede inclinarse con respecto al eje del microscopio. A través de MEB se pueden observar especímenes mayores de 0.1 nm, además provee información sobre la distribución de tamaños de partícula, diámetro de poros y superficie recubierta con adsorbatos (10).

La determinación de la morfología de hidrotalcitas se realizó mediante un microscopio Jeol 100 CX-II. Las muestras fueron molidas y colocadas en una rejilla de cobre recubierta con una película de Colloidon, Formvar. Posteriormente, las muestras fueron cubiertas con carbón evaporado a 10^{-6} Torr, 50 A y amplificadas a 100,000X. Con el fin de apreciar más fácilmente detalles referentes a la superficie de las muestras las impresiones fotográficas se realizaron a 4X.

2.8.-Descripción del equipo cromatográfico utilizado para la evaluación catalítica de HDT

Los catalizadores preparados se evaluaron a través de la reacción de deshidrogenación de n-propano en una planta de microreacción, operada a presión atmosférica en régimen cinético diferencial continuo. Las condiciones de la evaluación catalítica se detallan en la Tabla 2.2.

Tabla 2.2 Condiciones de operación de la planta de microreacción para la evaluación de catalizadores de deshidrogenación tipo HDT

Flujo de n-propano/N ₂	40 mL/min.
Masa de catalizador	0.054-0.058 g
Relación volumétrica N ₂ /n-propano	80/20
Temperatura de reacción	125 hasta 450 °C
Tiempo de reacción	15 min por cada 25 °C

El flujo de n-propano mezclado en una proporción volumétrica 80/20 con N₂ se calibró y controló mediante válvulas de diafragma. El reactor utilizado es un tubo de vidrio en forma de U, el cual contiene en su interior una placa de vidrio poroso en la que se deposita el catalizador. La temperatura del reactor se controló a través de un horno eléctrico (West Instruments Modelo 2054) operando en condiciones isotérmicas en régimen diferencial.

Los productos de reacción se analizaron en línea mediante un cromatógrafo marca Gow Mac 750, con detector de ionización de flama, dotado con una columna cromatográfica empacada SE30 afalato de isodecilo en bentona. Una vez iniciada la reacción, se cuantificaron cada 15 minutos, los datos procedentes del cromatógrafo, los cuales fueron analizados por un integrador de picos marca Milton Roy 385. Las especificaciones de operación del cromatógrafo se dan a continuación.

TABLA 2.3 Condiciones de operación del cromatógrafo.

Diámetro interno de la columna	1/32 "
Longitud de la columna	5.30 m
Empaque de la columna	SE30 afalato de isodecilo en bentona
Detector	Ionización de flama
Temperatura del detector	100 °C
Temperatura de columna	60 °C isotérmica
Temperatura del inyector	150 °C
Flujo de la columna	40 cm ³ /min

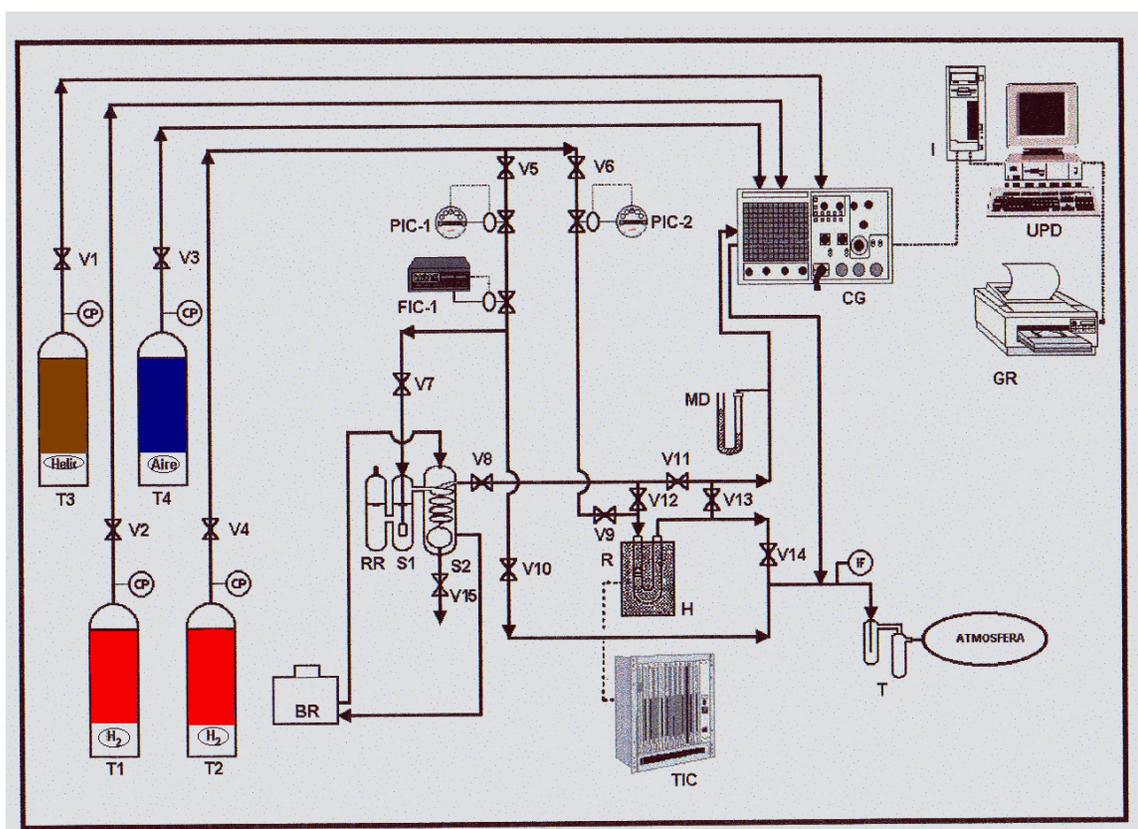


Figura 2.2 Diagrama de flujo de la planta de microactividad catalítica para deshidrogenación de n-propano para obtener propileno.

T1 Tanque de hidrógeno para analizador de gases.

T2 Tanque de N₂ /n-propano mezcla volumétrica 80/20 para reacción de catálisis

T3 Tanque de He para el analizador de gases.

T4 Tanque de aire para sistema neumático del analizador de gases.

RR Contenedor de reactivo.
V Válvulas de paso.
PIC Controlador e indicador de presión.
FIC Controlador e indicador de flujo.
S1 Saturador (Etapa 1).
S2 Saturador-Condensador (Etapa 2).
BR Baño recirculador.
R Reactor.
H Horno.
TIC Controlador indicador de temperatura.
T Trampas de gases de reacción.
FI Indicador de flujo.
CG Cromatógrafo de gases.
UPD Unidad de procesamiento de datos.
GR Graficador de resultados.
MD Manómetro diferencial en U.
I Integrador de áreas cromatográficas.

2.9.- Determinación del régimen de operación del micro-reactor

La operación del reactor se puede efectuar en régimen diferencial. El régimen diferencial se establece cuando se considera que la velocidad de la reacción es constante en todos los puntos del reactor, ya que esta velocidad depende de la concentración promedio y no de la concentración puntual. Esta condición se cumple cuando las conversiones son pequeñas y poco profundas ó superficiales (11). El régimen integral, se establece cuando la velocidad de reacción es grande. Debido a que las velocidades dependen de la concentración, las variaciones en la velocidad del fluido reactante cambian significativamente a su paso por el reactor (11), y es necesario utilizar la ecuación de diseño de un reactor tubular continuo (12).

Las evaluaciones cinéticas se realizan en régimen diferencial principalmente porque (12):

1.- Se minimizan los efectos de transporte de materia y energía.

2.- Dado que la conversión es baja, se considera que la concentración en el lecho catalítico permanece constante, comportándose el reactor como tipo continuo de mezcla completa (CSTR), lo que nos permite conocer fácilmente la velocidad de reacción.

Para establecer en cual de los dos regímenes de operación anteriores nos encontramos, se realiza un barrido de temperatura-tiempo. Éste consiste en variar la temperatura y su incremento con el tiempo con el fin de medir el grado de conversión (X_A) alcanzado. A partir de los valores anteriores, se realiza una gráfica de conversión contra temperatura para definir el equilibrio termodinámico correspondiente.

La velocidad de reacción, r_A , se obtiene de la ecuación de diseño del reactor CSTR

$$(-r_A) = \frac{1}{m}(F_{A0}x_A) \quad (2.3)$$

Dónde(13):

m = masa del catalizador (g)

F_{A0} = Flujo molar del reactivo (mol s^{-1})

$(-r_A)$ = velocidad específica de reacción ($\text{mol g}^{-1} \text{s}^{-1}$)

x_A = % conversión

Además :

$$F_{A0} = C_{A0}V_o$$

Dónde(13):

C_{A0} = Concentración del reactivo a la entrada del reactor (gmol L^{-1}).

V_o = Flujo volumétrico total (L s^{-1}).

con las relaciones anteriores se tiene que:

$$X_A = \left(\frac{-r_A}{C_{A0}}\right)x\left(\frac{m}{V_o}\right) \quad (2.4)$$

expresión que describe el comportamiento del reactor en régimen diferencial.

BIBLIOGRAFIA

- [1].- Cavani F., Trifirò F., Vaccari A., *Catal. Today*, *11*, 1991, 173
- [2].- Willard, H., Merrit, L., Dean, J., Settle, F.; "Métodos Instrumentales de Análisis", CECSA, (1990), 155-205.
- [3].- Gregg, S. J.; Sing, K.S.W.; "Adsorption Surface Area and Porosity", Segunda Edición, 1995, 111-190.
- [4].- Cullity, B. D.; "Elements of X-Ray Diffraction", Addison-Wesley Publishing Company, Segunda Edición, (1978).
- [5].-Keatch, C. J., Dollimore, D.; "An Introduction a Thermogravimetry", Editorial Heyden, segunda edición, (1989), 101-113.
- [6].-Miyata S., *Clays Clay Miner.*, 1975, 23, 369.& 1980, 28,50. 7.- Bhattacharyya A., Yoo J. S., Radlowski C., *Ind. Eng. Chem. Res.*, 1994, 39 1444.
- [7].-Reichle W.T., *J. Catal.*, 1985, 94, 547; *Solid State Ionics*, 1986, 2,35.
- [8].- Cavani F., Trifiro F., Vaccari A., *Catal Today*, 1980, 11, 173.
- [9].-Pausch I. Lohse H.H., Schurmann K., Allmann R., *Clays Clay Miner .*, 1986,34,507.
- [10].-Sánchez-Valente J., Figueras F., Gravelle M., Kumbhar P., *J. Catal.*, 2004, 189, 370.
- [11].- Bosh, P.; Dominguez, J.L.; Zenith, J.; Rouffignac, E.; Guzman, O.; Tejada, J.; "Técnicas Experimentales de Caracterización", Series Científicas IMP, No.2, (1986).
- [12].- Satterfield, N.C., "Heterogeneous Catalysis in Practice", Edit. McGraw-Hill Book Company, Cap. 4, (1980).
- [13].- J. G. Salmones Blásquez, Gabriel Aguilar, *Fundamentos de Catálisis*, I.P.N. 2005.

CAPITULO III

3.-RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Para identificar fácilmente las diferentes HDT's sintetizadas en este trabajo se ideó la siguiente nomenclatura:

Ht-Normal.- Esta es una HDT prístina obtenida por medio del procedimiento señalado en la Sección 2.2

Ht- compuesta.- Esta es una HDT compuesta obtenida por medio del procedimiento señalado en la Sección 2.3

Ht-Nb.- Esta es una HDT con la impregnación del metal tipo niobio obtenida por medio del procedimiento señalado en la Sección 2.3.2

Ht-CNb.- Esta es una HDT del tipo compuesta con la impregnación del metal tipo niobio obtenida por medio del procedimiento señalado en la Sección 2.3.2

3.1.- Difracción de Rayos X

Para analizar las fases cristalinas de las muestras, se realizaron mediciones de DRX en un difractómetro Siemens D-5000 usando una radiación de Cu-K α en un intervalo de ángulo de difracción 2θ entre 5 y 80 °, usando un paso de medición de 0.02° y un tiempo de medición $t=0.5$ s. En la Figura 3.1 se presentan el difractograma del sólido fresco (recién preparado) de HDT pura Ht-Normal. El patrón de difracción confirma que este sólido posee una estructura tipo HDT.

Basándose en investigaciones a partir de rayos X, Aminoff y Broomé (1) reconocieron la existencia de dos politipos de HDT: la más común de simetría romboédrica y la de simetría hexagonal. Este último tipo fue llamado Manasseita en honor de Manasse. Las láminas del tipo brucita pueden sobreponerse una sobre otra en estas dos simetrías diferentes. Gracias a ésto es posible calcular la distancia interplanar d basándonos en el pico localizado en la posición 003, esta es la distancia que existe entre cada una de las láminas que conforman la estructura de la hidrotalcita y esto depende directamente del tipo

de anión que reside en esta región interlaminar. Así mientras más grande sea el anión de compensación, mayor será la distancia entre las láminas. Asimismo, el pico en la posición 110 proporciona la distancia que existe entre los cationes que se encuentran en los huecos dentro de la estructura laminar del tipo brucita (2).

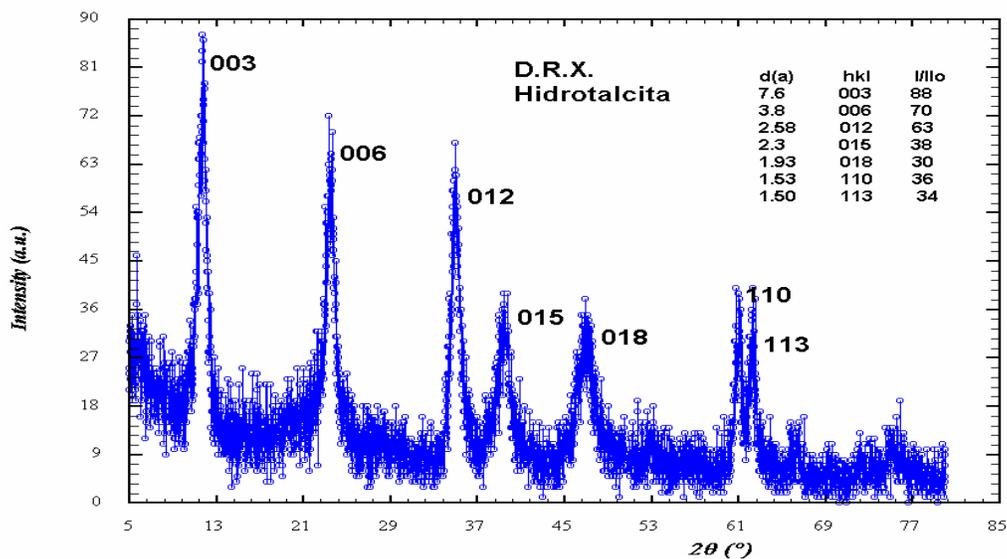


Figura 3.1 Difracción de rayos X de la muestra Ht-Normal (hidrotalcita prístina).

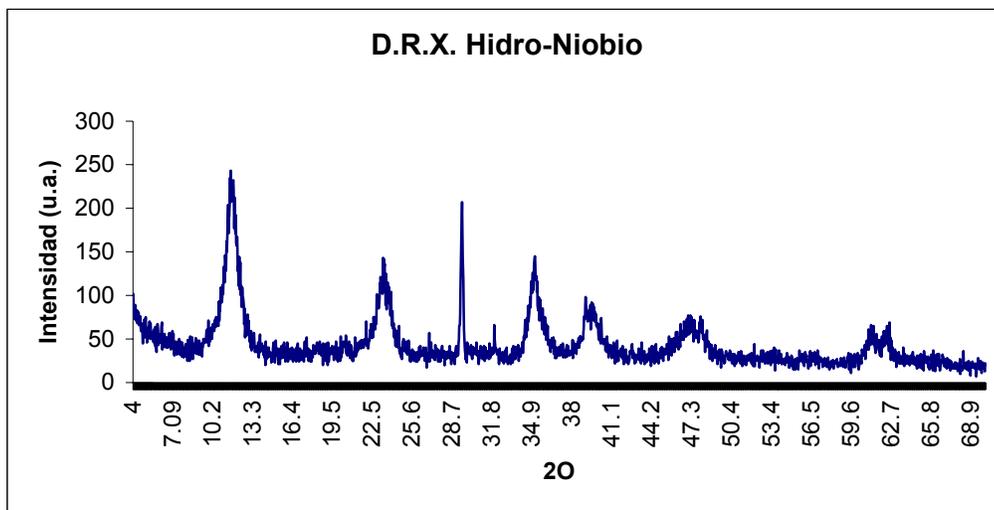


Figura 3.2 Difracción de rayos X, de la muestra Ht-Nb (hidrotalcita impregnada con niobio).

Al introducir el Nb_2O_5 en la estructura de la hidrotalcita (Figura 3.2, muestra denominada Ht-Nb) se observa, a partir del patrón de DRX, que no cambia la estructura de la misma por conservar los mismos picos característicos que posee la hidrotalcita pura; sin

embargo la existencia de algunos otros picos denotan la presencia del óxido de Nb. Estas señales aparecen en $2\theta=29^\circ$ y 46° , lo cual indica una estructura hexagonal para el Nb_2O_5 .

Cálculo de parámetros de red

Las distancias interplanares se calcularon a partir de los patrones de difracción utilizando los programas ConvX–XRD File Conversion y Win Plotr (herramienta gráfica para difracción de polvos).

Los parámetros cristalinos a y c de la celda unitaria se calcularon a través de la fórmula 3.1 al considerar que los compuestos tipo hidrotalcita poseen una geometría cristalina hexagonal y que la distancia interplanar d puede ser obtenida de la ecuación 2.2:

$$d = \frac{1}{\sqrt{[4/3(h^2 + hk + k^2)/a^2] + (l^2/c^2)}} \quad 3.1$$

Si se sustituyen los valores hkl para los picos (006) y (110) se llega (al resolver el sistema de ecuaciones) a:

$$d = c/6 \quad d = a/2$$

Por lo tanto:

$$c = 6 d \quad a = 2 d$$

Tabla 3.1.-Parámetros de red de HDT's

Muestra	Trat. térmico	a (Å)	c (Å)	d_{003} (Å)
Ht-Normal	120 °C	3.0413	22.7426	7.5808
Ht-Compuesta	120°C	3.0673	23.3019	7.7673
Ht-Nb	120°C	3.0356	21.9567	7.3189
Ht-CNb	120°C	3.0516	22.6926	7.5642

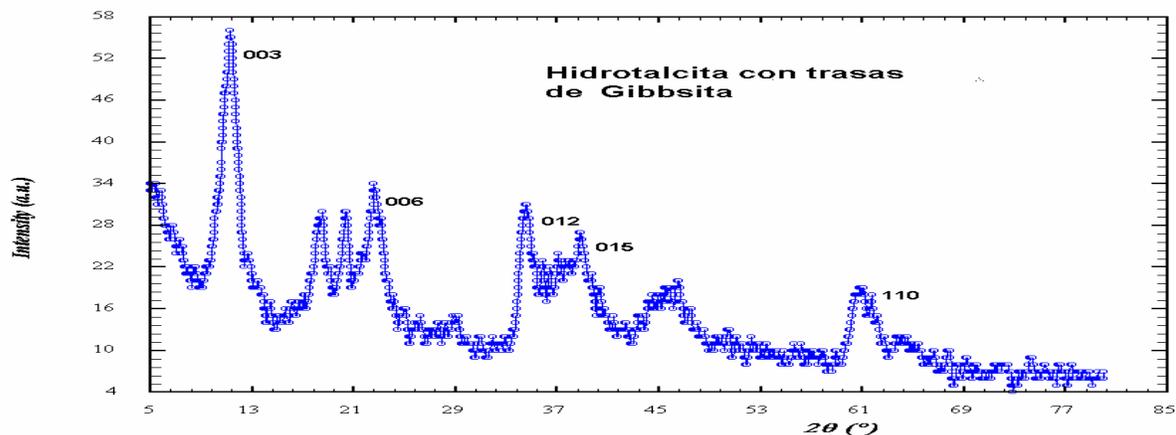


Figura 3.3 Difracción de rayos X, Ht-Compuesta, HDT con fase Gibbsita.

Al sintetizar la HDT a partir de $\text{Al}(\text{OH})_3$ (Sección 2.3) en lugar del $(\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O})$ se obtiene el patrón de difracción de rayos X de la Figura 3.3. Este difractograma muestra la presencia de dos fases cristalinas: HDT y Gibbsita. La presencia de esta última fase se denota por los picos que aparecen en $2\theta = 15^\circ$ y 19° . Esta fase es propiciada por el compuesto $\text{Al}(\text{OH})_3$, el cual se utilizó durante la síntesis de la HDT. Por lo tanto, nuestra HDT Ht-Compuesta posee pequeñas impurezas cristalinas de Gibbsita, lo cual durante una reacción catalítica puede o no favorecer a la misma.

Al agregar el compuesto de Nb_2O_5 , a la Ht-Compuesta (Fig. 3.3) (muestra denominada Ht-CNb) se obtienen los resultados DRX de la Figura 3.4. La presencia de Nb_2O_5 se verifica al ver el pico característico del Nb_2O_5 que se encuentra localizado en $2\theta=37^\circ$ y $2\theta=25^\circ$, lo cual es indicativo de un material amorfo y que posee trazas de Nb_2O_5 .

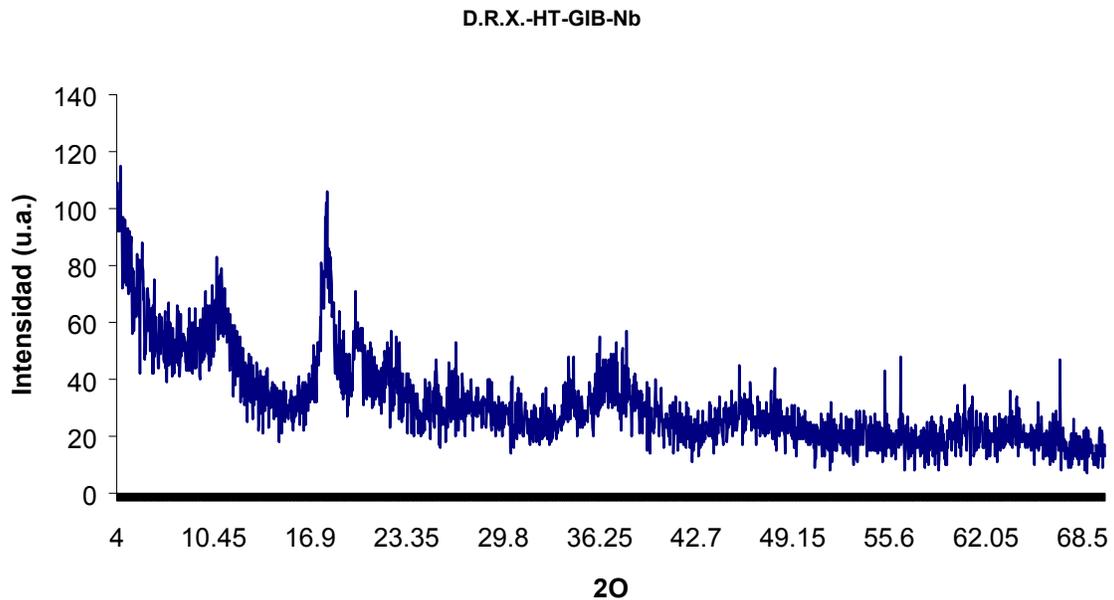


Figura 3.4 Difracción de rayos X,HtCNb, hidrotalcita compuesta impregnada con Niobio.

3.2.- ANÁLISIS TÉRMICOS

Estos materiales tipo HDt (ver termograma en la Figura 3.5), pierden aproximadamente de 25 a 30% en peso. La pérdida de peso se realiza inicialmente entre 25 y 250 °C y corresponde a la eliminación de agua superficial e interlaminar conjuntamente con el inicio de la deshidroxilación (salida de los iones OH⁻) de las muestras. Entre 250 y 420°C ocurren la deshidroxilación total y principalmente la descarbonatación (eliminación de algunos iones interlaminares en forma de CO₂). Al comparar los termogramas de la Ht-normal y de la Ht-Nb (Figura 3.6), se puede apreciar la mayor estabilidad térmica de la segunda frente a la primera. Esto se debe a la impregnación del compuesto de niobio en la HDT, lo que ocasiona la aparición de dos picos más entre los 500 y 700 °C los cuales están ligados a la presencia de compuestos inorgánicos tales como el Nb₂O₅·nH₂O (3 - 6)

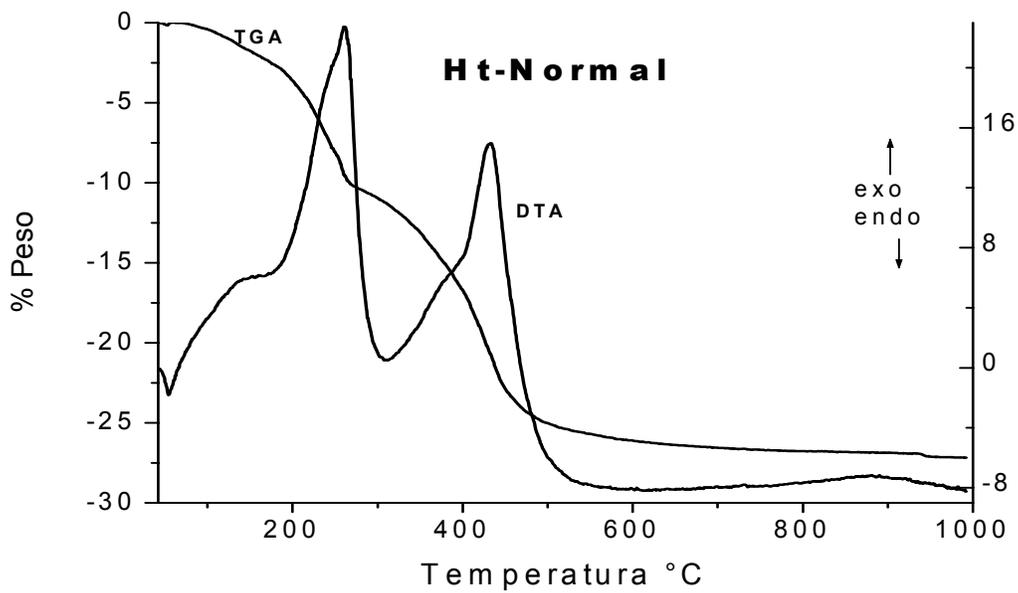


Figura 3.5. Termograma TGA-DTA, de la HDT pristina en este trabajo.

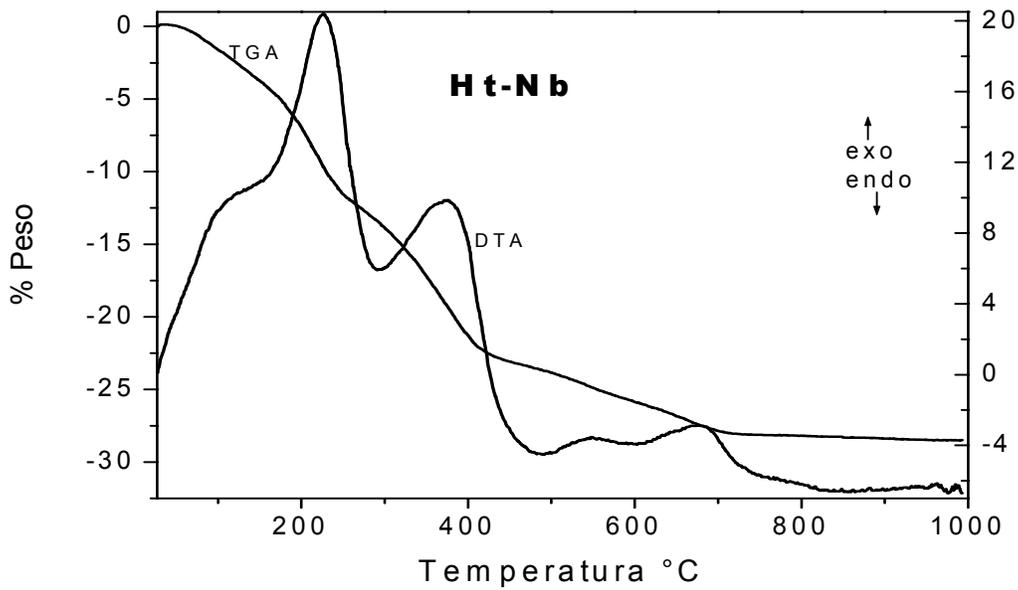


Figura 3.6.- Termograma TGA-DTA, Ht-Nb hidrotalcita impregnada con niobio.

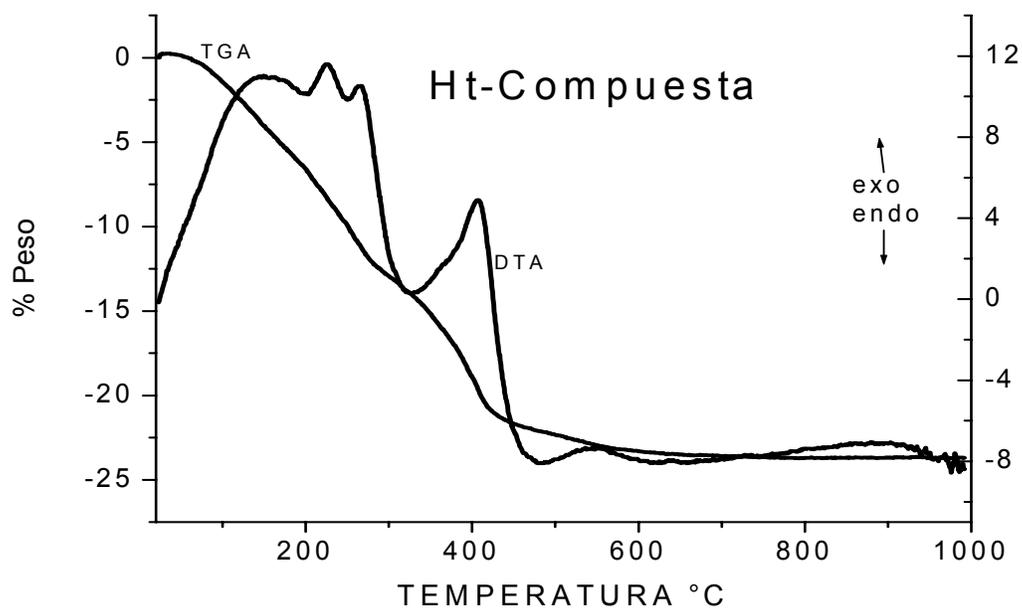


Figura 3.7. Termograma TGA-DTA, Ht-Compuesta hidrotalcita con fase Gibbsita

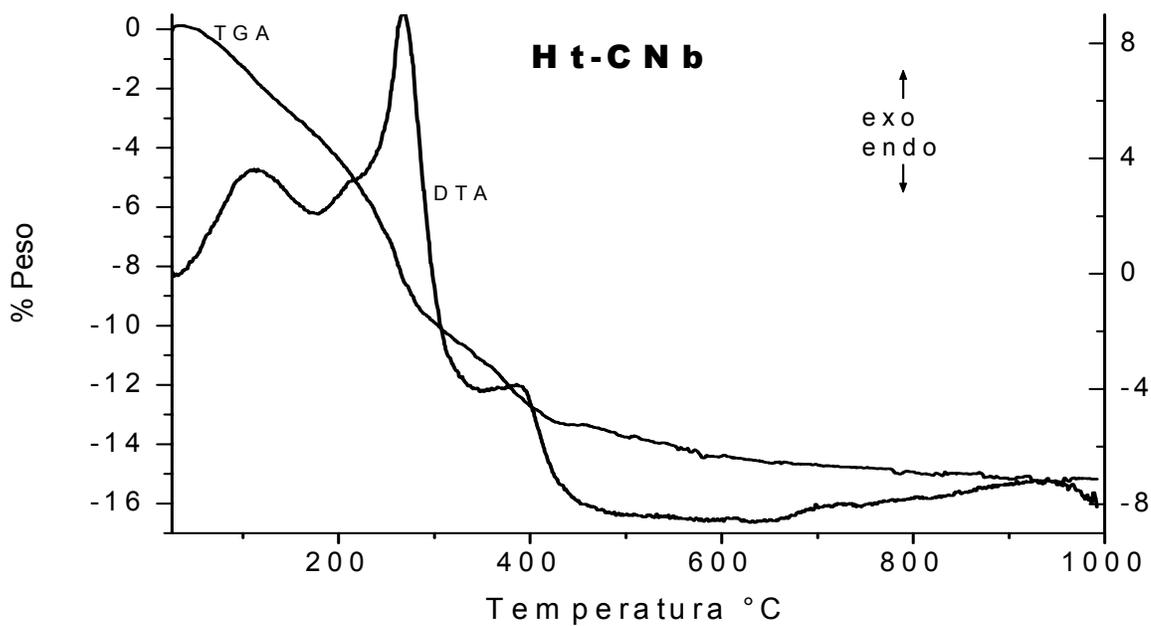


Figura 3.8.-Termograma TGA-DTA, muestra HT-CNb hidrotalcita compuesta impregnada con niobio

El termograma de la muestra Ht-Compuesta (Figura 3.7) muestra un pico intenso en el intervalo 100 a 200 °C, seguido de una pérdida de peso del 7.5 %, lo cual indica el desprendimiento de agua fisisorbida del catalizador. Posteriormente, se presentan dos picos más (no tan prominentes) entre 200 a 250 °C, lo que refleja la salida de agua intersticial de la HDT. Entre los 400 – 450 °C, se observa un cuarto pico el cual denota la eliminación de grupos OH así como de aniones CO_3^{2-} . Además de poseer una estabilidad térmica mayor que la Ht-Normal, el termograma correspondiente al Ht-CNb (Figura 3.8) muestra solamente tres picos característicos: a 125°C, con la pérdida de agua fisisorbida en la superficie y un descenso de peso del 8%; en el intervalo de 200-300°C, ocurre la pérdida de agua intersticial y de OH, en 415 °C, se presenta la emisión de CO_2 , acompañada de reducciones de 12% y 14% en peso, respectivamente.

3.3.-ANÁLISIS Y DISCUSIÓN DE RESULTADOS DE ADSORCIÓN DE N_2 .

Las isotermas de adsorción-desorción de nitrógeno a 76 K y sus correspondientes ciclos de histéresis sobre las diferentes muestras de hidrotalcitas fueron determinadas en un instrumento Quantachrome Autosorb-1L-C.

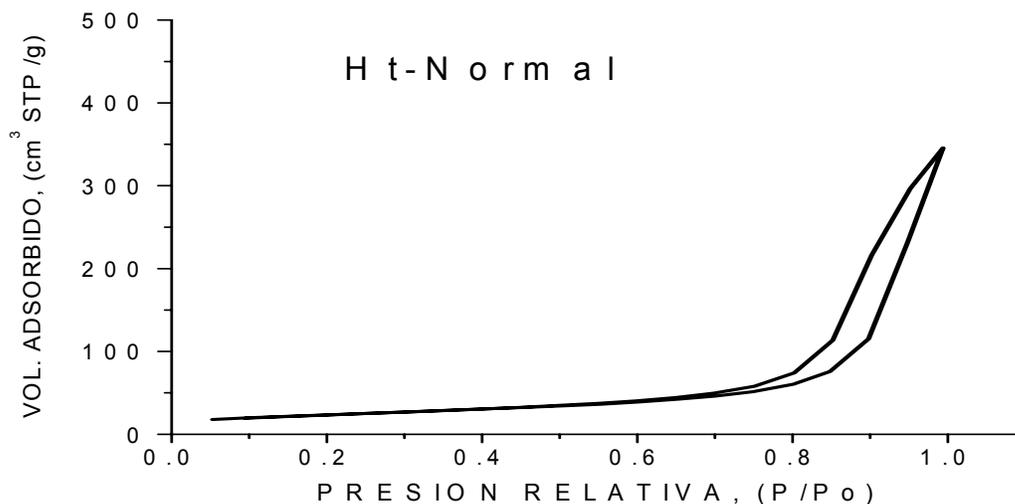


Figura 3.9.- Isoterma de adsorción-desorción de N_2 a 76 K sobre Ht-Normal.

La isoterma de sorción de N_2 de la Ht-Normal a 76 K se presenta en la Figura 3.9. La isoterma está asociada a un tipo IV de la IUPAC (11), y su ciclo de histéresis corresponde a un tipo H3, lo que indica que existe una estructura de tipo placas paralelas en este adsorbente. Este sólido presenta un área BET de $83.6 \text{ m}^2/\text{g}$ y se compone mayormente de mesoporos aunque existe un cantidad pequeña de microporos (esto ultimo se deduce de un gráfico t). Las curvas clásicas BJH de distribución de tamaño de poros, correspondientes a las ramas de adsorción y desorción de la isoterma, se presentan en la Figura 3.10. Recuérdese que el tratamiento clásico BJH supone poros cilíndricos y que la ecuación de Kelvin es aplicable. Estos aspectos se revisarán más tarde cuando se adopte un método de análisis más adecuado.

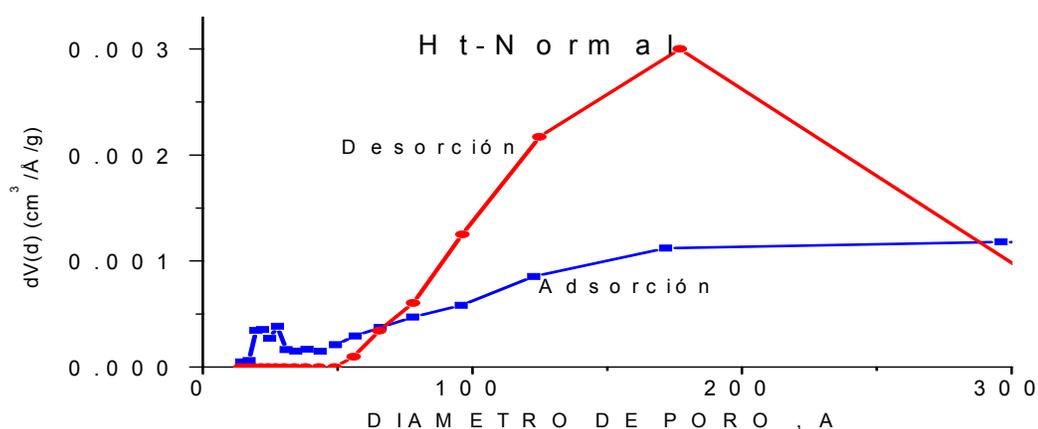


Figura 3.10 Distribución BJH de tamaño de poros de la hidrotalcita Ht-Normal.

La isoterma de adsorción-desorción de N_2 a 76K de la muestra de Ht-Nb se encuentra en la Figura 3.11. El sólido presenta un área BET de $103.2 \text{ m}^2/\text{g}$, lo que refleja la buena naturaleza porosa de esta muestra. En cuanto a la distribución BJH de tamaño de poros, ésta se muestra en la Figura 3.12, y se observó la presencia de mesoporos en su mayoría.

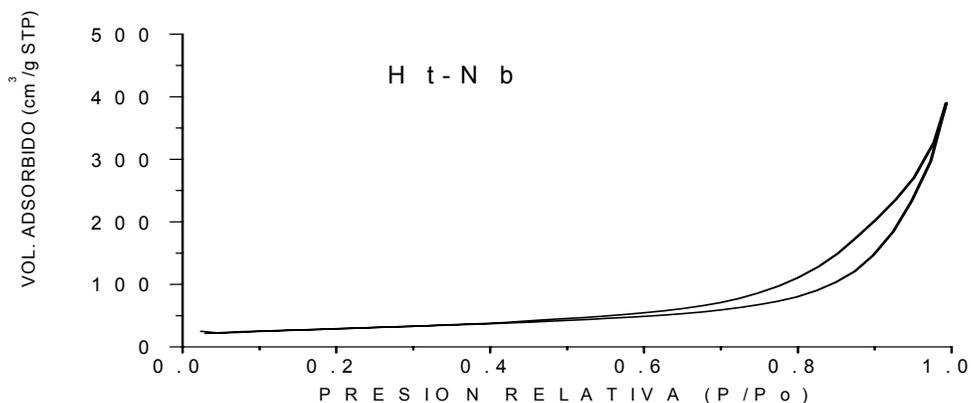


Figura 3.11. Isotherma de sorción de N_2 a 76K sobre la hidrotalcita Ht-Nb impregnada con Nb_2O_5 .

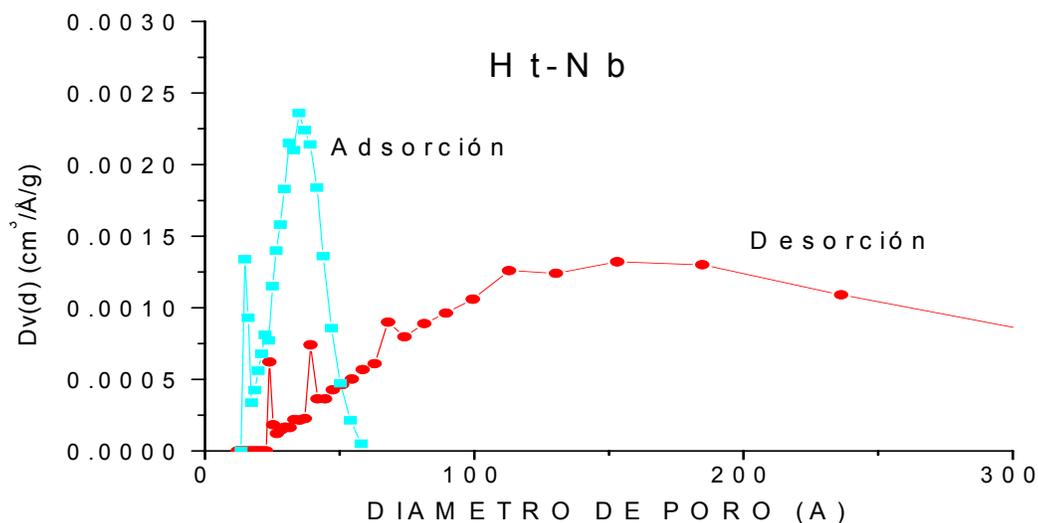


Figura 3.12 Distribución BJH de tamaño de poros de la muestra Ht-Nb.

La isoterma de adsorción-desorción de N_2 a 76 K, de la muestra Ht-Compuesta se presenta en la Figura 3.13. Esta isoterma denota una forma del tipo IV con un ciclo de histéresis del tipo H3, lo cual indica la presencia de placas en esta muestra. Este sólido tiene un área BET de $100.1 \text{ m}^2/\text{g}$, y está constituido mayoritariamente con mesoporos. La distribución BJH de tamaño de poros se encuentra en la Figura 3.14.

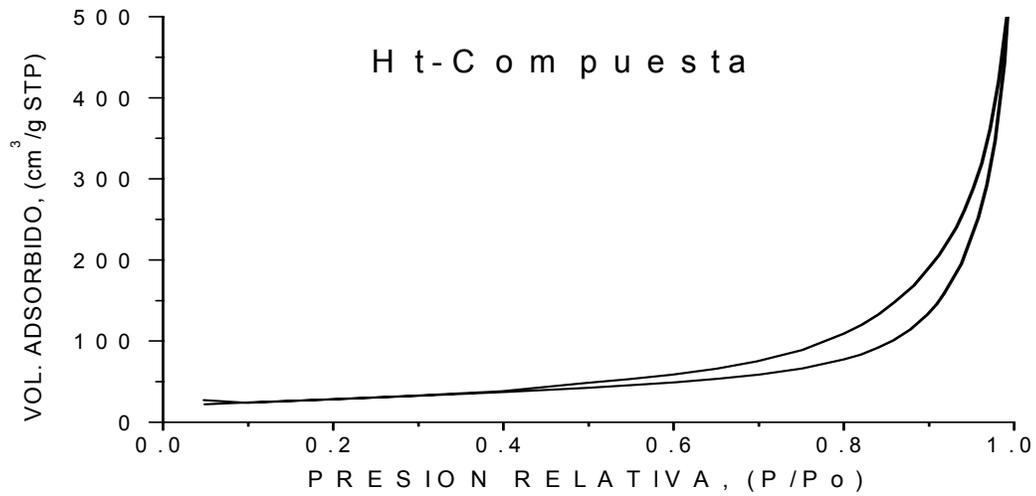


Figura 3.13 Isotherma de sorción de N_2 a 76 K sobre la muestra Ht-Compuesta (hidrotalcita + Gibbsita).

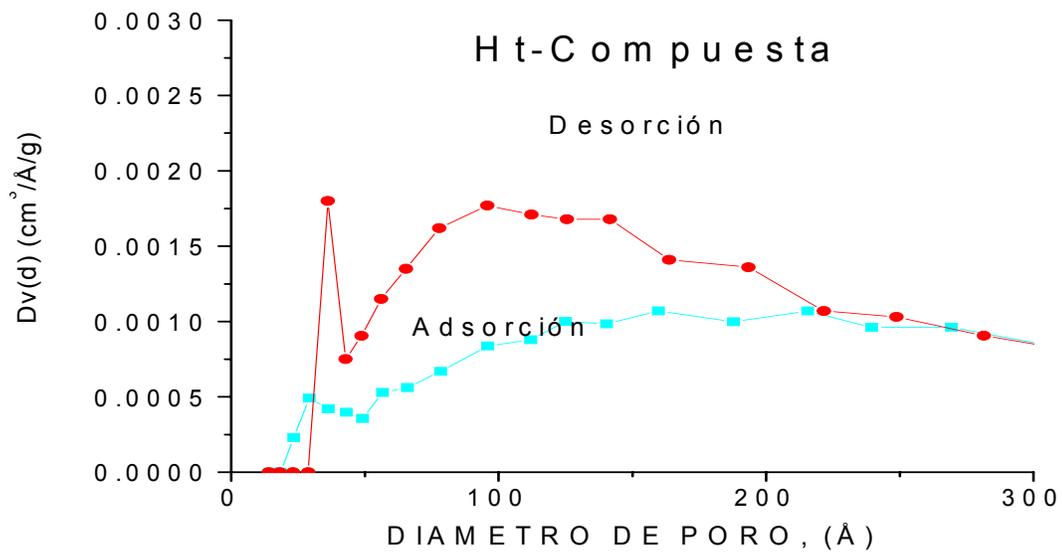


Figura 3.14 Distribución BJH de tamaño de poros de la muestra Ht-Compuesta.

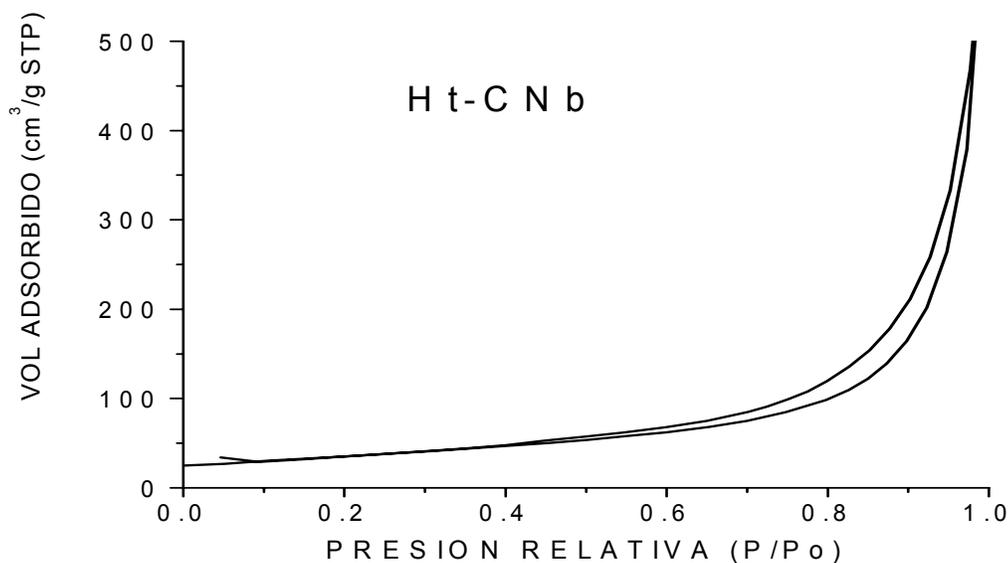


Figura 3.15 Isotherma de sorción de N₂ a 76K sobre la muestra HtCNb.

La isoterma de sorción de N₂ de la muestra Ht-CNb se presentan en la Figura 3.15. Este sólido tiene un área BET de 126.3 m²/g y se compone de mesoporos en su mayoría. La distribución BJH de tamaño de poros se encuentra en la Figura 3.16, la gran variación de estos valores puede ser atribuida a la composición híbrida de la muestra, lo cual explicaría el aumento de área de este sólido con respecto a la hidrotalcita Ht-Normal.

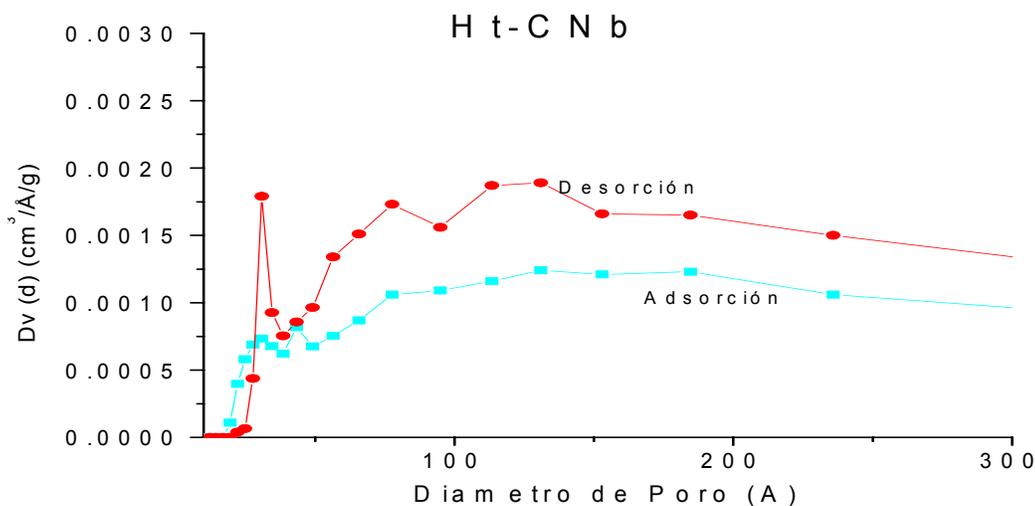


Figura 3.16 Distribución BJH de tamaño de poros de la muestra Ht-CNb.

Tabla 3.2.- Parámetros texturales procedentes de la adsorción de N₂ sobre hidrotalcitas

Muestra	A_{BET} (m ² /g)	A_{BJH} (m ² /g)	\bar{D}_{BJH} (Å)	σ (Å)	V^{p*} (cm ³ /g)	\bar{D}
Ht-Normal	83.6	108.2	175	52.13	0.535	0.025
Ht- Compuesta	100.1	150.8	150	48.36	0.793	0.031
Ht-Nb	103.2	137.9	105	45.62	0.604	0.023
Ht-CNb	126.3	159.4	130	42.15	0.971	0.030

A_{BET} = Área superficial específica BET; A_{BJH} = Área BJH calculada de la curva de desorción; \bar{D}_{BJH} = diámetro promedio de poros calculado de la distribución BJH (curva de desorción); V^p = volumen total de poros calculado a una $p/p^0 = 0.995$; σ = desviación estándar de la distribución BJH de tamaños (curva de desorción); \bar{D} = diámetro promedio de poros calculado de la fórmula $\bar{D} = 4V^p / A_{BET}$.

3.4.- CURVAS DE BARRIDO PRIMARIO DE DESORCION

Al observar el efecto que produce el poner en contacto cierta cantidad de un gas con un sólido poroso en un recipiente cerrado a temperatura constante, muchas veces se observa una considerable variación (disminución) de la presión ejercida por dicho gas; tal pareciera que el gas está escapando. Sin embargo; si se tiene la certeza de que no existe fuga alguna al exterior del recipiente, la causa de ese cambio en la presión se debe a un fenómeno que ocurre al interior del mismo; y es debido a que las moléculas del gas han invadido las cavidades y se han adherido a la superficie del sólido, provocando lo que se conoce como adsorción. En cambio si se provoca un vacío sobre el mismo recipiente a temperatura constante de manera que algunas de las moléculas de gas adsorbidas a la superficie del sólido la abandonen, se está llevando a cabo la desorción. Ambos fenómenos descritos conforman lo que McBain en 1909 denominó el proceso de sorción. Un proceso típico de sorción puede incluir la curva límite ascendente (adsorción), la curva límite descendente (desorción) y las curvas de barrido de desorción, ubicadas entre los puntos de conclusión e inyección, que forman el ciclo de histéresis. (7 - 8)

Cuando se tiene una distribución amplia con diferentes aperturas entre las placas paralelas que constituyen un sólido poroso, tal como la HDT, el llenado ocurre desde presiones relativas pequeñas hasta un valor cercano a la unidad. El vaciado de condensado de tales estructuras ocurre a través de una gama de valores de presión; estos valores están relacionados con las diferentes dimensiones de la apertura entre las placas que constituyen el sólido poroso.

Las distribuciones de tamaño de poro mostradas en las Figuras 3.10, 3.12, 3.14 y 3.16 se calcularon de acuerdo al método clásico BJH, el cual utiliza la ecuación clásica de Kelvin sin ninguna corrección (salvo el considerar la capa adsorbida) para obtener los tamaños de poro. En cambio, las distribuciones que se mostrarán en los siguientes párrafos se han calculado más precisamente por medio de una ecuación de Kelvin corregida por Broekhoff y de Boer (BdB) (9). Esta expresión considera tanto el espesor de la capa adsorbida como el potencial de adsorción. La ecuación BdB permite predecir la presión relativa a la cual un poro de cierta geometría es invadido por condensado capilar (curva límite ascendente) o por vapor (curva límite descendente). Para obtener la distribución de tamaños se utiliza la ecuación BdB, la cual es similar a la obtenida por Derjaguin (10). Además las distribuciones de tamaño de poro que se calcularán en este trabajo provendrán del análisis de la curva límite descendente, la cual proporciona la siguiente expresión analítica:

$$\frac{d}{2} - t = \frac{2.02^5 + 16.11\left(\frac{1}{t} - 2d\right) + 1.483[\exp(-0.5685d) - \exp(-0.1137t)]}{\log\left(\frac{p^0}{p}\right)} \quad (3.2)$$

d = distancia entre placas, t = espesor de la capa adsorbida a la presión p/p^0 , p^0 = presión de saturación del adsorbible, p = presión de desorción.

La ecuación anterior es igualmente válida para las curvas de barrido de desorción que se efectúen sobre materiales hechos de placas paralelas como las HDT's sintetizadas en este trabajo.

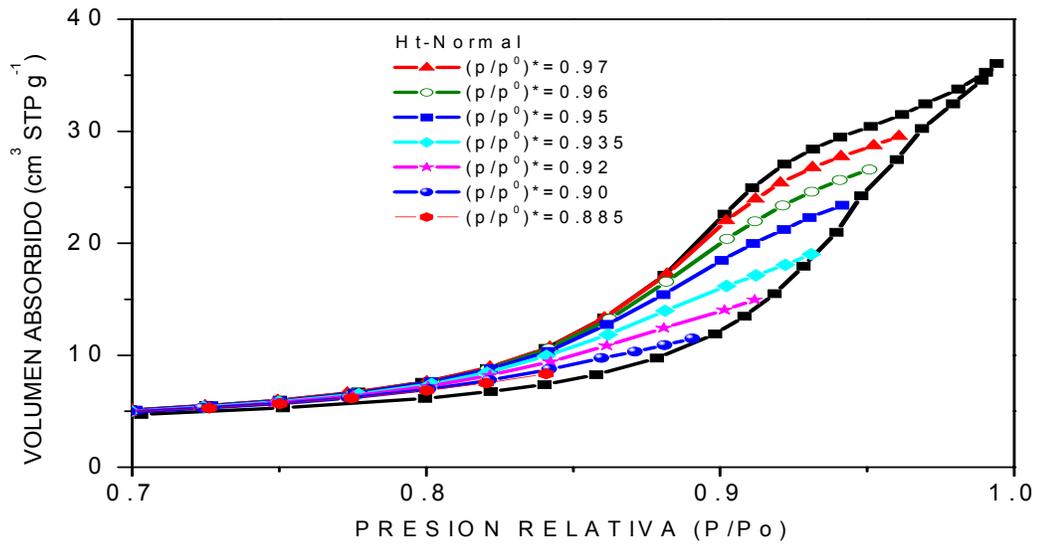


Figura 3.17 Curvas de barrido primario de desorción de N_2 a 76K sobre Ht-Normal. La serie de valores $(p/p^0)^*$ representan los puntos de inversión de cada curva de barrido.

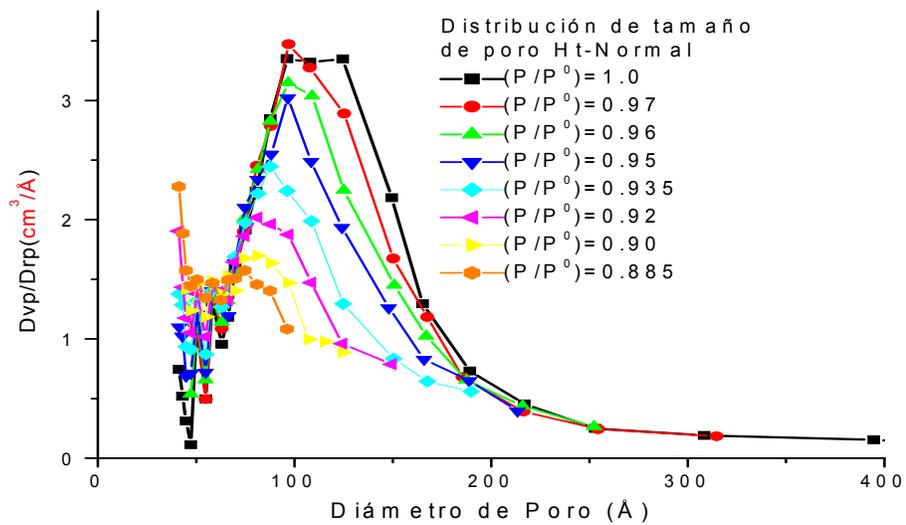


Figura 3.18 Distribución BdB de tamaño de poros de la muestra Ht-Normal calculadas a partir de la curva límite de desorción y de las curvas de barrido primario descendentes.

En cada una de las isothermas correspondientes a los barridos primarios de desorción de la Ht-Normal (Figura 3.17) se puede apreciar, por la forma de la isoterma

la presencia de placas, lo cual nos demuestra que existen diferentes distancias entre las placas que constituyen el substrato. Se tiene también la posibilidad de que aparezcan distensiones entre las mismas láminas (aumento de la distancia interlaminar), debido a la inserción de moléculas de adsorbato entre las placas de la hidrotalcita. La amplitud de la distribución de tamaño de poros de la Figura 3.18 puede ser un reflejo de estas distensiones.

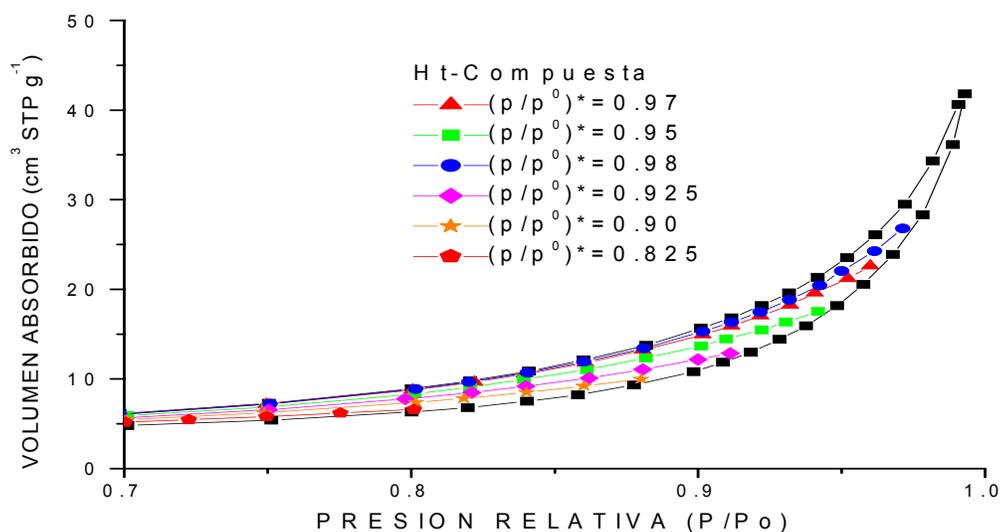


Figura 3.19 Curvas de barrido primario de desorción de N₂ a 76K sobre Ht-Compuesta calculadas a partir de la curva límite de desorción y de las curvas de barrido primario descendentes.

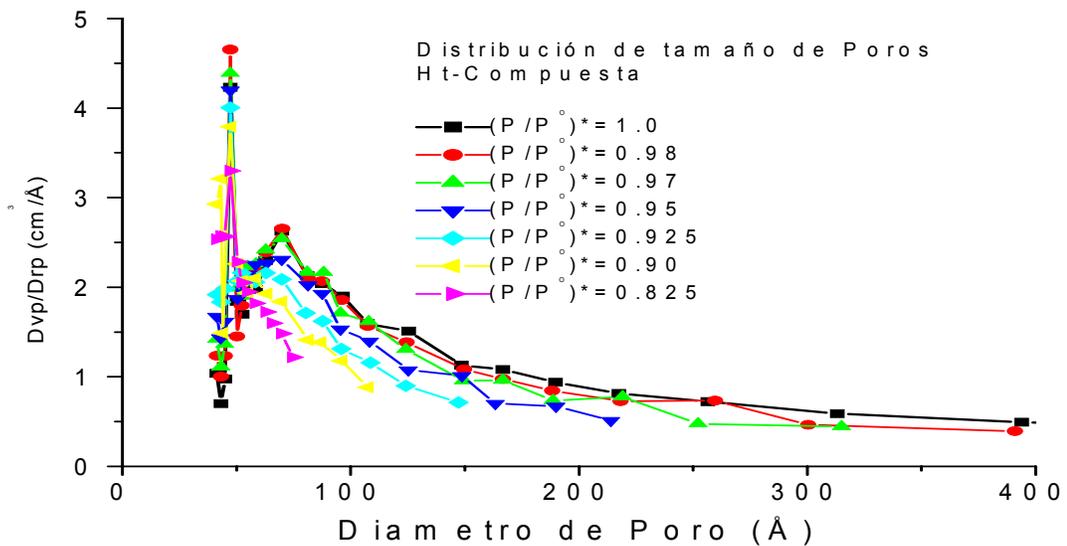


Figura 3.20 Distribución BdB de tamaño de poros de la muestra Ht-Compuesta calculadas a partir de la curva límite de desorción y de las curvas de barrido primario descendentes.

En las curvas de barrido primario de desorción de la Ht-Compuesta, (Figura 3.19) se aprecia un ciclo de histéresis más estrecho que el correspondiente a la muestra Ht-Normal; sin embargo se obtiene el mismo tipo H3 de histéresis. Esto se puede atribuir a la formación estructural tipo laminar que ocurre durante la síntesis de los substratos Ht utilizados en este trabajo. Se puede apreciar (Figura 3.20) una dispersión relativamente amplia de la distribución de tamaño de poros de la Ht-Compuesta, la cual es un poco más extensa que la obtenida para la distribución de tamaño de poros de la Ht-Pura, lo que reflejaría en cierto modo la existencia de la fase Gibbsita.

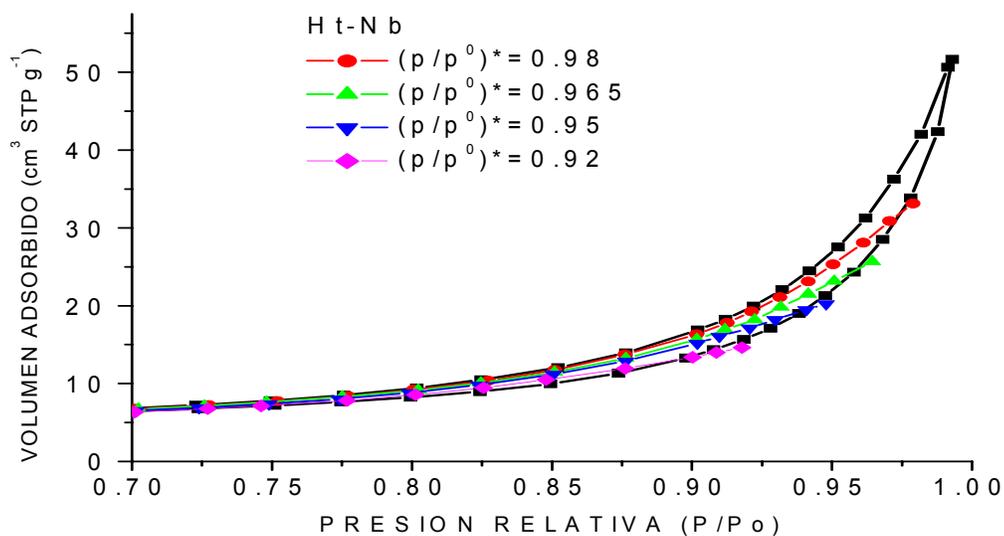


Figura 3.21 Curvas de barrido primario de desorción de N_2 a 76 K sobre Ht-Nb calculadas a partir de la curva límite de desorción y de las curvas de barrido primario descendentes.

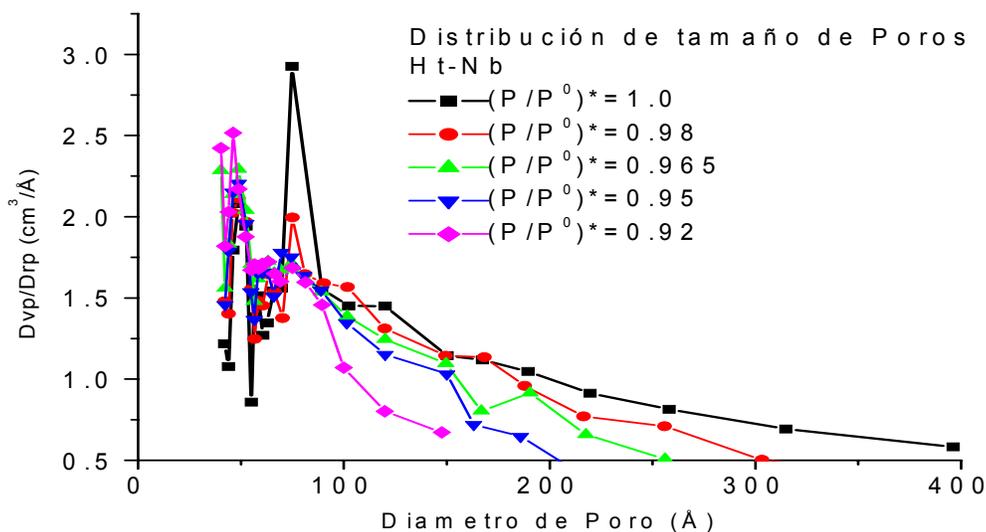


Figura 3.22 Distribución BdB de tamaño de poros de la muestra Ht-Nb calculadas a partir de la curva límite descendente y de las curvas de barrido primario descendentes.

En las curvas de barrido de desorción de la Ht-Nb (Figura 3.21), se puede observar de nuevo un ciclo de histéresis más estrecho que el procedente de la Ht-Normal; la forma de la isoterma denota la presencia de placas, así como las diferentes distancias que existen entre

ellas y también la posible presencia de distensiones entre láminas (Figura 3.22). La moda de la distribución de tamaño de poro en esta muestra con respecto a la Ht-Normal (75 Å versus 110 Å) se puede atribuir a la presencia del metal dopante. Esto también se puede observar a partir de la mayor estrechez del ciclo de histéresis del sólido Ht-Nb (respecto a Ht-normal), la cual se podría deber a algún tipo de rigidez en la estructura de la muestra dopada con Nb que se produce al introducir el Nb₂O₅.

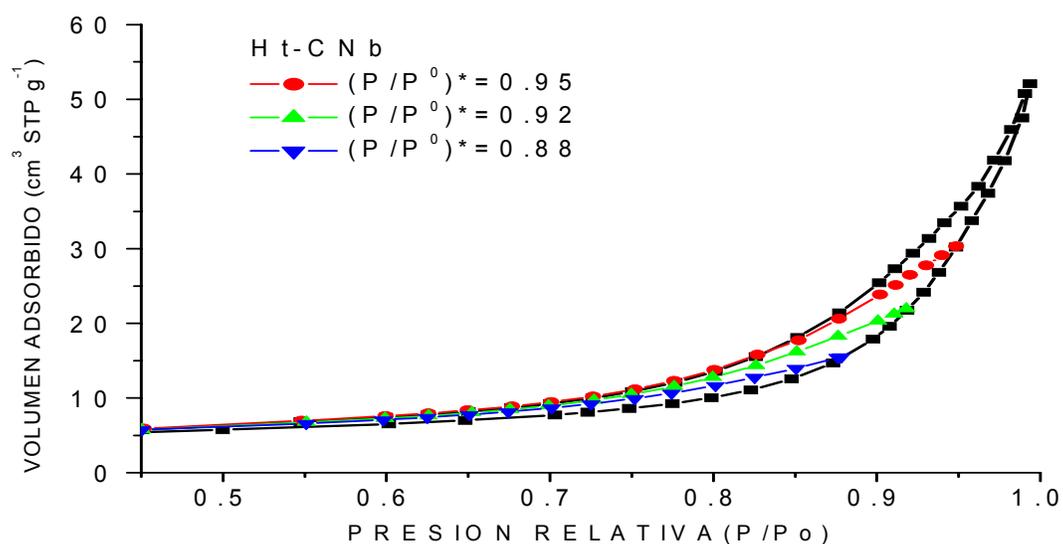


Figura 3.23 Curvas de barrido primario de desorción de N₂ a 76K sobre Ht-CNb calculadas a partir de la curva límite de desorción y de las curvas de barrido primario descendentes.

En la Tablas 3.3- 3.6 se enlistan algunas los diámetros promedio de poro y sus correspondientes desviaciones estándar de las hidrotalcitas preparadas en este trabajo y que fueron calculadas por la el método de Broekhoff y de Boer (10). De acuerdo a los resultados de distribución de tamaño de poros obtenidos por este método, existe una notable diferencia con los resultados de la Tabla 3.2 (y que fueron calculados a partir del método clásico BJH). Para resaltar estas diferencias se ha incluido en cada una de las Tablas 3.3 - 3.6, una última columna en la que se indica el diámetro promedio obtenido del método BJH al analizar la curva límite de desorción. Las diferencias encontradas entre los métodos BdB

y BJH pueden deberse a las siguientes razones: (i) La geometría de los poros es considerada como cilíndrica en el método BJH y laminar en el procedimiento BdB; (ii) En el método BdB se considera tanto el efecto del espesor de la capa adsorbida como la influencia del potencial de adsorción, en cambio en el procedimiento BJH sólo se considera el primero de estos aspectos.

Tabla 3.3 - Distribución BdB de tamaño de poros a partir de curvas límites y de barrido primario de desorción para la muestra Ht-Normal

(P/Po)*	\bar{D}_{BdB} (Å)	σ (Å)	\bar{D}_{BJH} (Å)
1.0	114	43.26	175
0.97	97	57.38	
0.96	97	39.66	
0.95	97	50.77	
0.935	88	44.10	
0.92	82	44.94	
0.90	81	28.31	
0.885	75	32.01	

\bar{D}_{BdB} = diámetro promedio de poros calculado de la distribución BdB (curva de desorción),
 σ = desviación estándar de la distribución BdB.

Tabla 3.4 - Distribución BdB de tamaño de poros a partir de curvas límites y de barrido primario de desorción para la muestra Ht-Compuesta

(P/Po)*	\bar{D}_{BdB} (Å)	σ (Å)	\bar{D}_{BJH} (Å)
1.0	75	43.01	150
0.98	70	82.46	
0.97	68	59.77	
0.95	70	48.82	
0.925	63	48.27	
0.90	50	45.27	
0.825	45	25.17	

Tabla 3.5 - Distribución BdB de tamaño de poros a partir de curvas límites y de barrido primario de desorción para la muestra Ht-Nb

(P/Po)*	\bar{D}_{BdB} (Å)	σ (Å)	\bar{D}_{BJH} (Å)
1.0	90	72.11	105
0.98	75	83.12	
0.965	48	77.05	
0.95	49	90.15	
0.92	46	54.33	

Tabla 3.6 - Distribución BdB de tamaño de poros a partir de curvas límites y de barrido primario de desorción para la muestra HtCNb

(P/Po)*	\bar{D}_{BdB} (Å)	σ (Å)	\bar{D}_{BJH} (Å)
1.0	75	46.09	130
0.98	46	29.61	
0.95	48	42.75	
0.92	45	58.22	

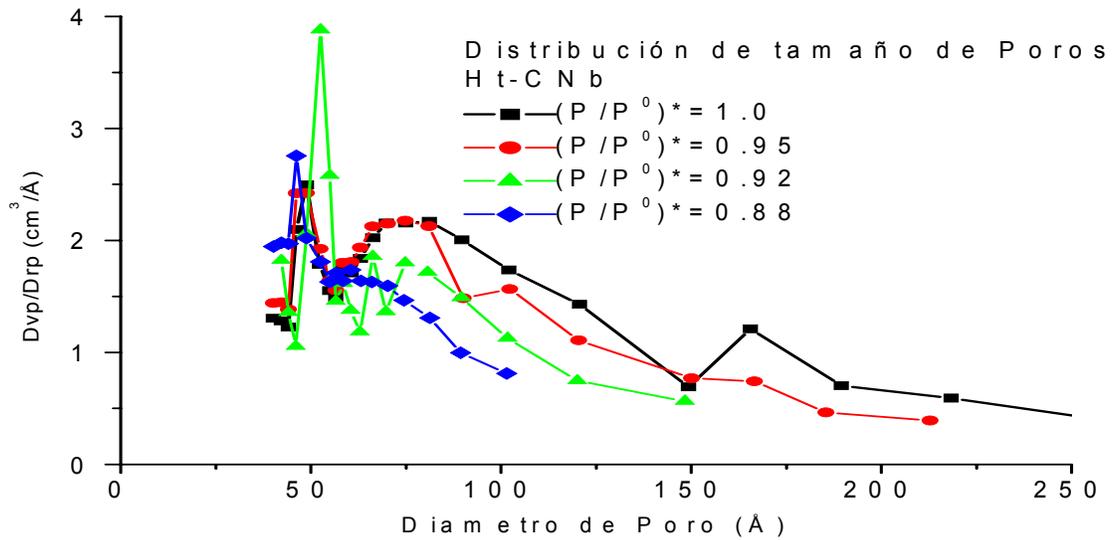


Figura 3.24 Distribuciones BdB de tamaño de poros de la muestra Ht-CNb calculadas a partir de la curva límite de desorción y de las curvas de barrido primario descendentes.

En las curvas de barrido de desorción de la Ht-CNb (Figura 3.23), se aprecia el aumento en la amplitud del ciclo de histéresis con respecto a la Ht-Compuesta, pero el mismo tipo de isoterma (Figura 3.19). Esto podría deberse a la presencia del material dopante, el cual pudiera estar ocasionando un efecto de repulsión entre los cationes que conforman a la muestra Ht-CNb.

- [1]. Aminoff G., Broomé B., Kungl. Sven. Vetensk. Handl., (1930), 23, 3-9.
- [2]. Martin K.J., Pinnavaia T.K., J. Am Chem Soc., 108, (1986), 108, 541.
- [3] Bosh, G. Pedro., Dominguez, J. Manuel., “Técnicas Experimentales en la Caracterización de Catalizadores”, Series Científicas IMP, (1986), 2, 26-30.
- [4] Rives, V., Kannan, S., J. Mater. Chem. (2000), 5, 489-495.
- [5] López, T., Ramos, E., Bosch, P., Asomoza, M., Gómez, R., Materials Letters, (1997), 31, 315-316.
- [6] Carpentier, J., Lamonier, J. F., Siffert, S., Zhilinkaya, E. A., Aboukais, A., Applied catalysis, A. General (2002) 91-101.
- [7]. Brunauer, S, Demming, L. S., Demming, W. E., and Teller, E. “On The Theory of Van der Waals Adsorption of Gases”, J. Am. Chem. Soc. (1940), 62, 1723-1732
- [8]. -Gregg, S. J. Sing, K. S. W., Adsorption Surface Area and Porosity, Academic Press, Londres (1967).
- [9] Mayagoitia V., Kornhauser I., Potencial de adsorción y capilaridad. Memorias del VI Congreso de la Academia Nacional de Ingeniería, 225-229, México, 1980.
- [10]. Broekhoff J.C.P.,; Boer J.C.: Journal of Catalysis (1968), 10, 391-400
- [11] Llano-Ponte R., Pordomingo E., Gañan P., Mujika F., Mondragón I., Gandia VIII Congreso Nacional de Propiedades Mecánicas de Sólidos, (2002) 349-350.

CAPITULO IV

4.-ESTUDIOS MORFÓLOGICOS Y -EVALUACION CATALITICA

4.1.-Microscopia Electrónica de Barrido

Para el estudio estructural topológico y morfológico de las muestras de los substratos, se obtuvieron fotomicrografías a partir de microscopia electrónica de barrido de las diferentes muestras de hidrotalcita. Este estudio se realizó utilizando un microscopio electrónico de barrido (MEB), marca JEOL, modelo 3600, y operando con aumentos de 50X hasta 2000X, con lo cuales se determinaron objetos mayores de 0.1 nm (11).

Ht-Normal

En este substrato se observan aglomerados porosos de tamaños variables de 3 μm a 0.5 mm formados por capas correspondientes a un arreglo laminar. Se observa también la superficie formada por láminas típicas de la HT (Figura 4.1).

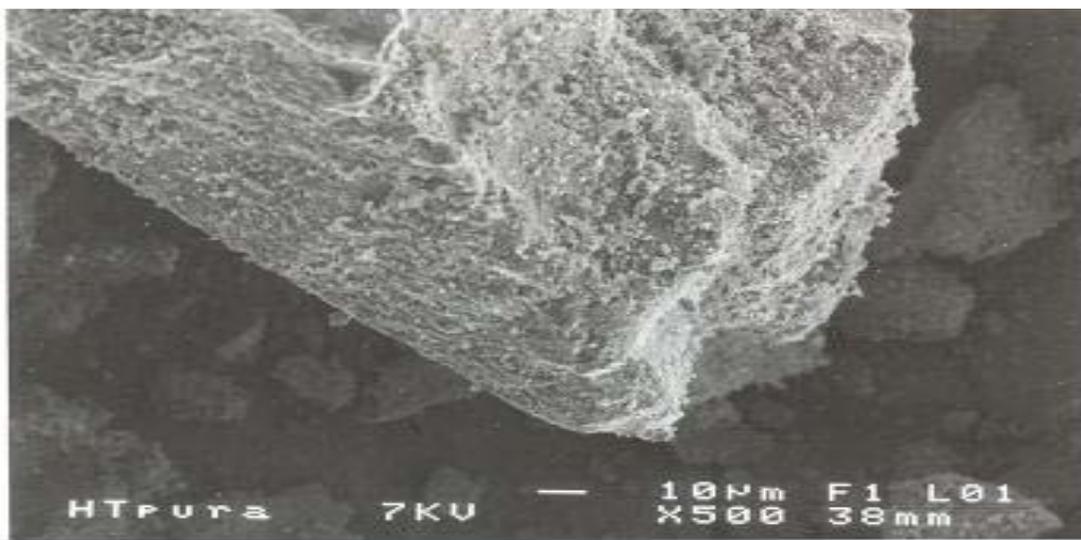


Figura 4.1 Fotomicrografía (MEB) Ht-Normal

Ht-Nb

Se muestran aglomerados porosos de tamaños irregulares desde 10 μm hasta 1mm, que poseen una morfología hecha de capas laminares (Figura 4.2).

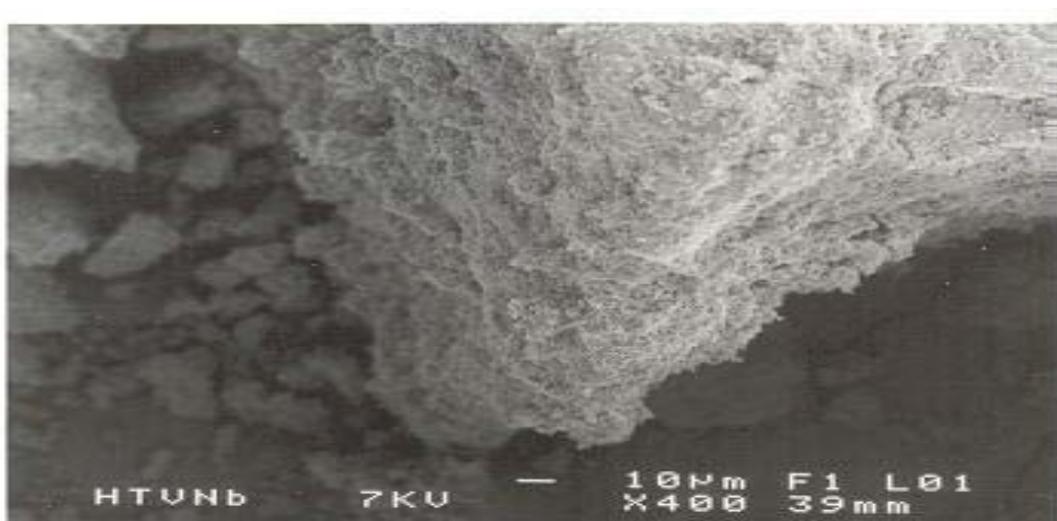


Figura 4.2 Fotomicrografía (MEB) Ht-Nb

Ht-Compuesta

Los aglomerados de esta muestra son porosos y están formados por hojuelas gruesas, con tamaños irregulares comprendidos entre los 6 y los 150 μm (Figura 4.3).



Figura 4.3 Fotomicrografía (MEB) Ht-Compuesta

Ht-CNb

Los aglomerados son porosos con morfología laminar, en forma de hojuelas estructuradas en capas. Esto se manifiesta en corpúsculos con tamaños entre 6 y 300 μm (Figura 4.4).

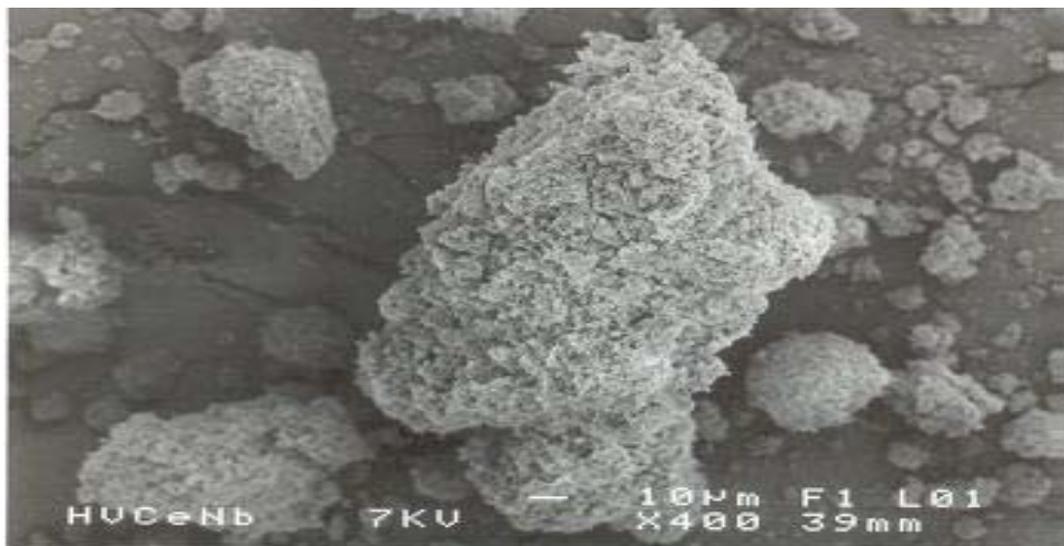


Figura 4.4 Fotomicrografía (MEB) Ht-CNb.

4.2.- Microanálisis Químico (EDS) Cuantitativo

Se realizó un microanálisis químico cuantitativo sobre las muestras de hidrotalcita utilizando un MEB JEOL, modelo 3600, el cual tenía acoplada una sonda EDS que utilizaba un sistema Noran Voyager II de análisis. Se hizo el estudio químico cuantitativo sobre una región de 10×500 micras, mediante la técnica de EDS (espectroscopia por dispersión de energía de rayos X característicos). Los elementos Pd y Au, provienen de la evaporación de éstos sobre la muestra como recubrimiento para hacerla conductora a la exposición de electrones del MEB.

Ht-Normal

El espectro EDS de esta muestra (Fig. 4.5) confirma la presencia de los siguientes elementos: Al, Mg, O, Au, Pd.

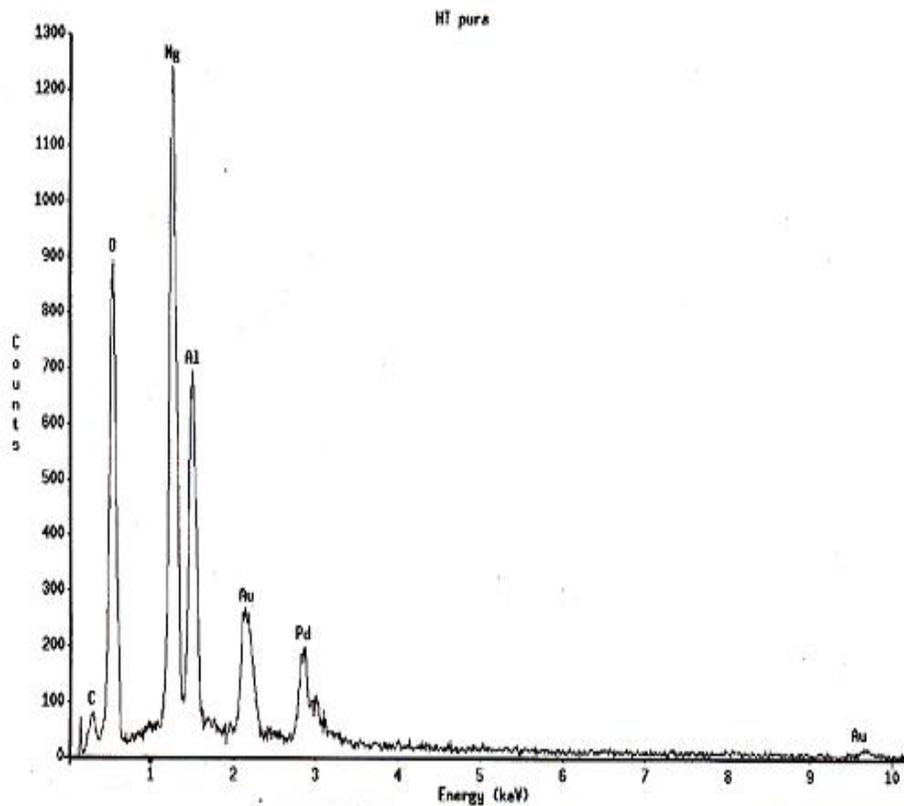


Figura 4.5 Diagrama (EDS) Ht-Normal

Los resultados del análisis químico cualitativo, realizado en diversas zonas de la muestra, sobre un área de 10×500 micras, indican la siguiente proporción (en % masa): 51.82% O, 29.22% Mg, 19.25% Al.

Ht-Compuesta.

El espectro EDS de esta muestra (Fig. 4,6) indica la presencia de los siguientes elementos: Al, Mg, O, Au, Pd.

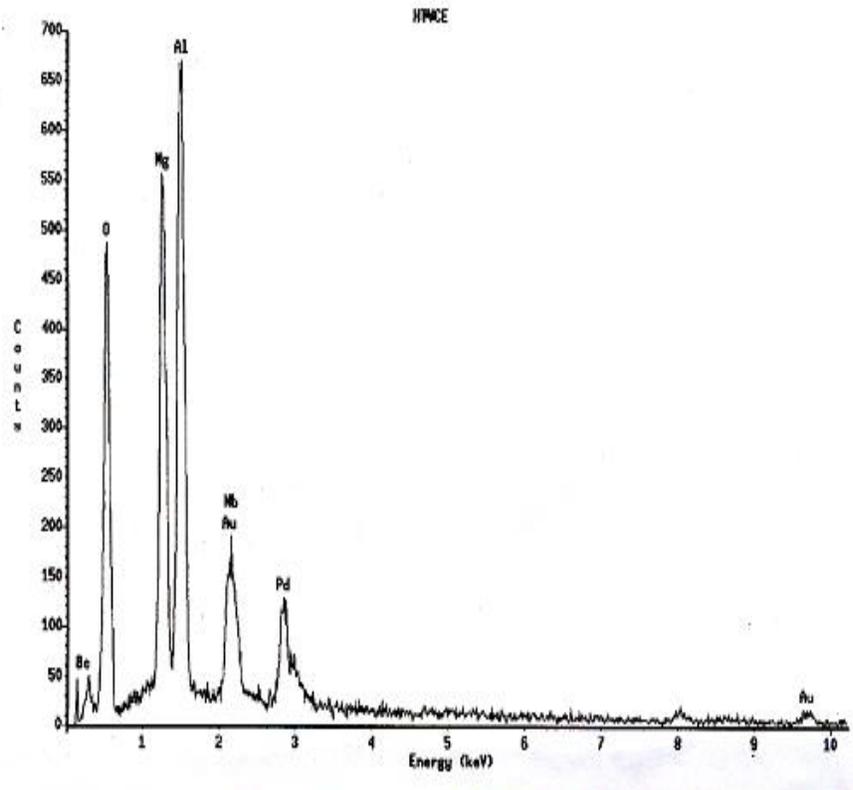


Figura 4.6 Diagrama (EDS) Ht-Compuesta

Los resultados del análisis químico cualitativo, realizado en diversas zonas de la muestra, sobre un área de 10×400 micras, indican la siguiente proporción (en % masa) de los elementos detectados en la muestra: 47.45% O, 20.66% Mg, 31.88% Al.

Ht-Nb

El espectro EDS indica la presencia de los siguientes elementos en la muestra bajo análisis: Al, Mg, O, Nb, Au, Pd.

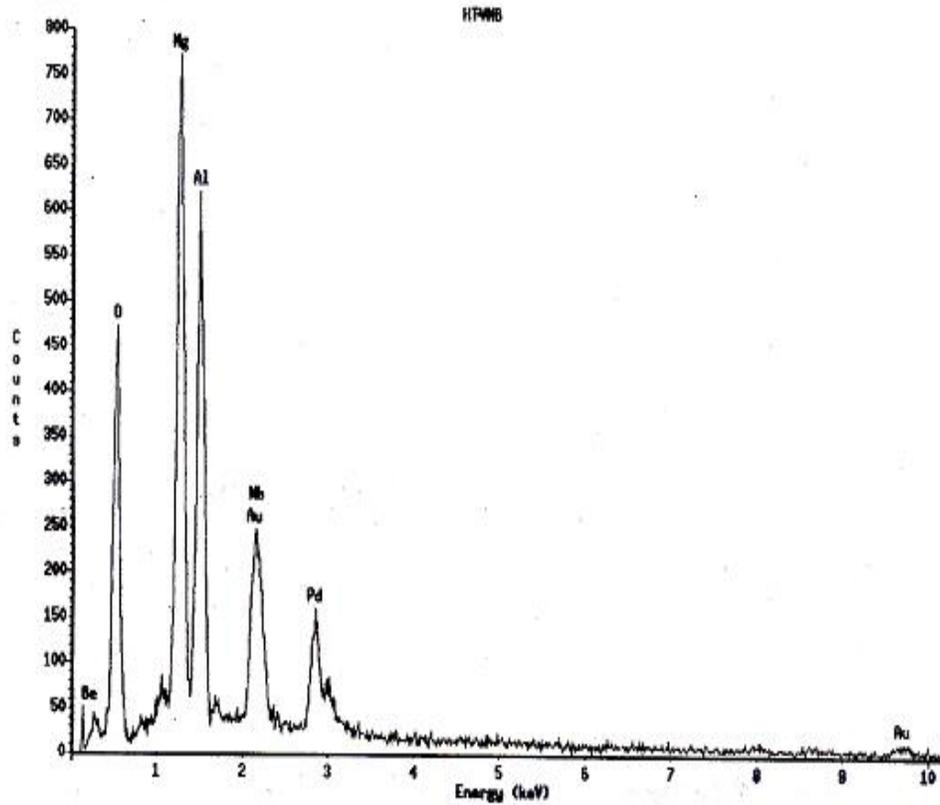


Figura 4.7 Diagrama (EDS) Ht-Nb

Los resultados del análisis químico cualitativo, realizado en diversas zonas de la muestra, en un área de 10×400 micras, indican la siguiente proporción (en % masa): 39.20% O, 19.98% Mg, 19.31% Al, 21.52% Nb

Ht-CNb

El espectro EDS (Fig. 4.8) indica la presencia de los siguientes elementos en la muestra: Al, Mg, O, Nb, Au, Pd..

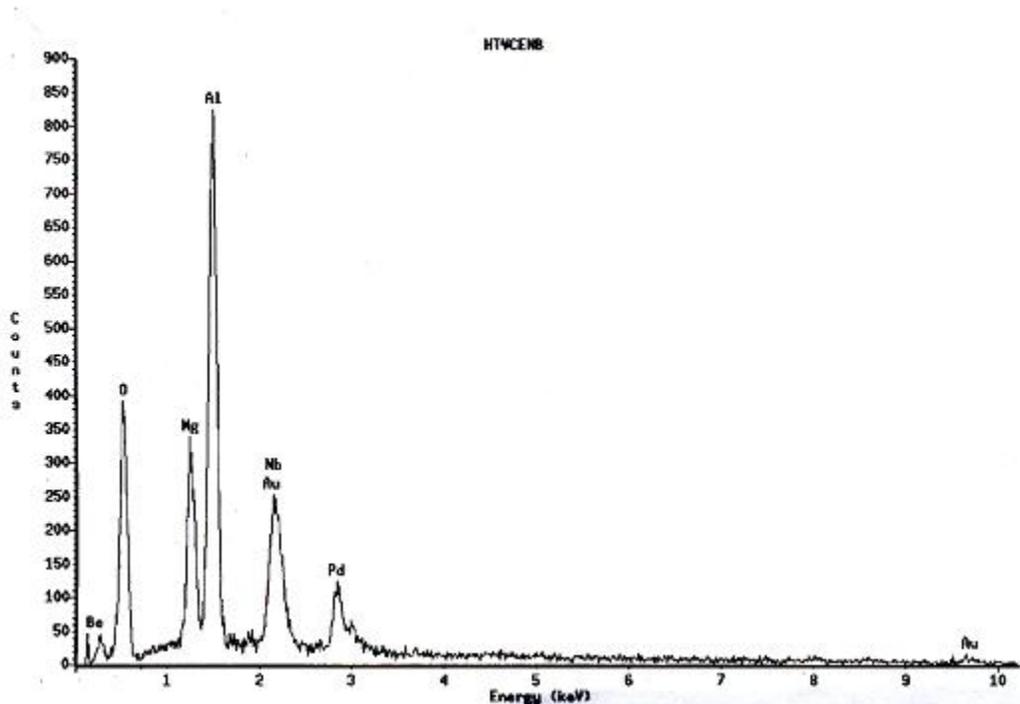


Figura 4.8 Diagrama (EDS) Ht-CNb

Los resultados del análisis químico cualitativo realizado en diversas zonas de la muestra, sobre un área de 10×X400 micras, indican la siguiente proporción (en % masa) de los elementos detectados en la muestra: 37.68% O, 7.97% Mg, 31.46% Al, 22.89% Nb

Tabla 4.1.- Composición en masa de las HDT's

MUESTRA	% masa O ₂	% masa Mg	% masa Al	% masa Nb
Ht- Normal	51.82	29.22	19.25	0
Ht-Nb	39.20	19.98	19.31	21.52
Ht- Compuesta	47.45	20.66	31.88	0
Ht-CNb	37.68	7.97	31.46	22.89

4.3- Evaluación Catalítica de los Materiales Tipo Hidrotalcita durante la Reacción de Deshidrogenación de n-Propano

Se realizaron evaluaciones de actividad de los substratos preparados en este trabajo durante la reacción de deshidrogenación de n-propano, Los catalizadores fueron evaluados entre 125 y 450°C. La presión parcial de propano, fue de 46 Torr, y los flujos de la mezcla reaccionante (n-propano + N₂) fueron mantenidos constantes a 40 cm³/min. Las determinaciones de las selectividades hacia productos fueron realizadas en función de la temperatura.

En cuanto al equipo utilizado para realizar las pruebas de actividad, se utilizó, como se mencionó en el Capítulo 3, una microplanta de actividad catalítica operando en régimen cinético diferencial continuo . La carga reactiva utilizada fue una mezcla volumétrica de nitrógeno/n-propano (INFRA) en una proporción 80/20 la cual fue arrastrada mediante una corriente de N₂ (INFRA) hacia el reactor en donde se sitúa el material a ser evaluado. El microreactor (de vidrio con geometría tubular) se introdujo dentro de un horno, el cual fue operado mediante una resistencia eléctrica y controlado por un programador West Modelo 2054 con un termopar de referencia cromo-alumel. Para velocidades de calentamiento comprendidas entre 1 y 10°C/min, la temperatura de reacción fue monitoreada con un termopar localizado dentro del lecho catalítico del reactor por medio de un medidor digital (Doric 402 A). Finalmente, con la ayuda de cintas de calentamiento se mantuvo una temperatura tal que evitó la condensación del n-propano a lo largo de toda la línea hacia el sistema de reacción y sistema de detección.(1)

Bajo las condiciones experimentales anteriores, tanto las composiciones de reactantes como de productos se analizaron en línea mediante un sistema de detección de cromatografía de gases (Gow Mac serie 750) equipado con un detector de ionización de flama y una columna SE30 unida a otra del tipo afalato de isodecilo en bentona para hidrocarburos con una longitud de 5.30 m. Las condiciones de operación incluyeron el mantener el inyector a 150 °C, las válvulas a 100°C y el horno isotérmico a 60 °C. La experimentación se llevo a cabo en un intervalo de temperaturas de 125-450 °C y el análisis

de los productos se realizó a intervalos de 15 minutos, manteniendo la temperatura constante del reactor. En seguida se modificó la temperatura mediante incrementos de 25 °C, procediendo a evaluar nuevamente el porcentaje de conversión del n-propano.(2)

4.4.-RESULTADOS DE LA EVALUACION CATALITICA.

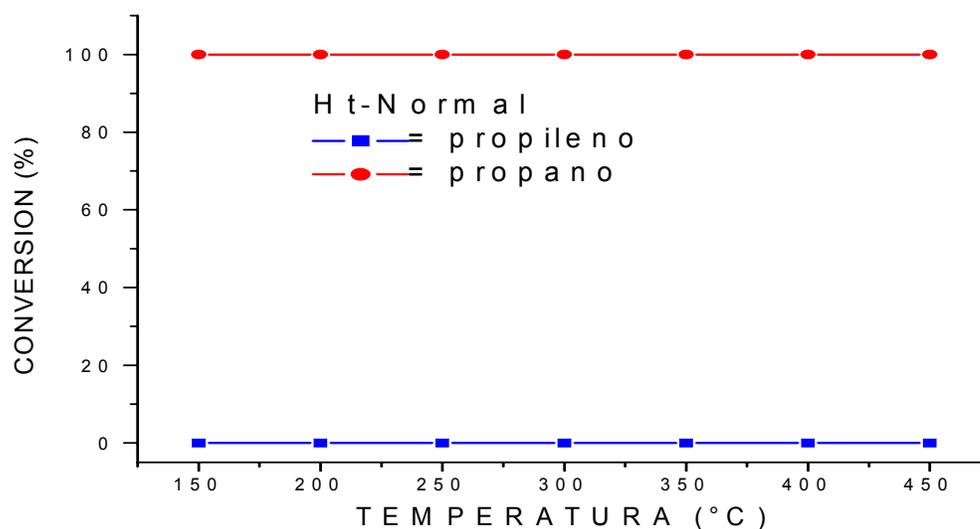


Figura 4.9 Evaluación de la actividad catalítica de Ht-Normal durante la deshidrogenación de n-propano.

En cuanto a la evaluación catalítica del substrato Ht-Normal de la reacción de deshidrogenación de n-propano (Figura 4.9), los resultados indican que la deshidrogenación de n-propano no se efectúa en la Ht-Normal. Esto hace suponer que el carácter básico de esta hidrotalcita impide que se rompa la unión carbono-hidrógeno del reactante no afectando por lo tanto la estructura del n-propano

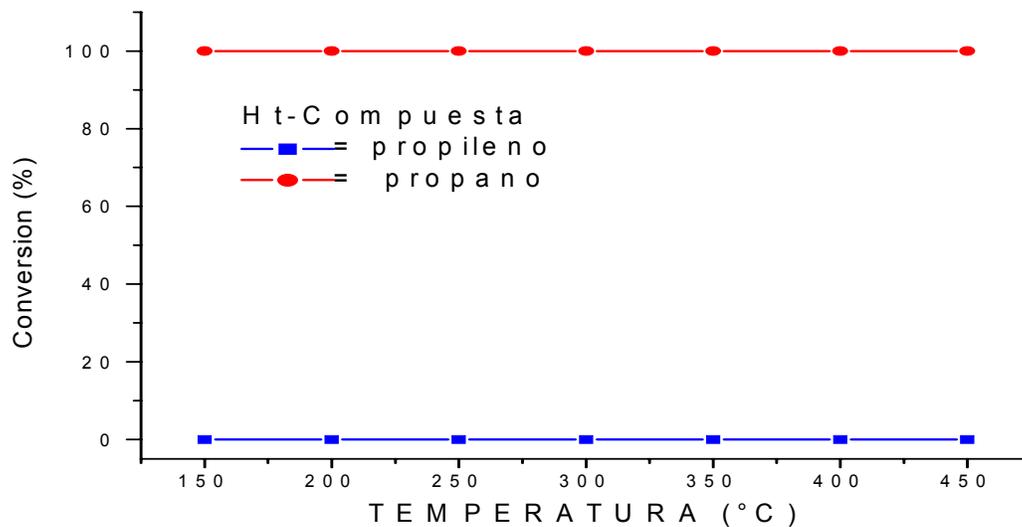


Figura 4.10 Evaluación de la actividad catalítica Ht-Compuesta durante la deshidrogenación de n-propano.

En cuanto a la evaluación de la actividad catalítica del substrato de Ht-Compuesta (Figura 4.10), los resultados indican que la deshidrogenación de propano tampoco se efectúa en este material. La estructuración de esta muestra, la cual se compone de dos fases una de HDT y otra de Gibbsita, hace que el catalizador sea prominentemente básico, lo cual interfiere con el rompimiento del enlace carbono-hidrógeno del n-propano y conlleva a no favorecer la deshidrogenación de esta molécula.

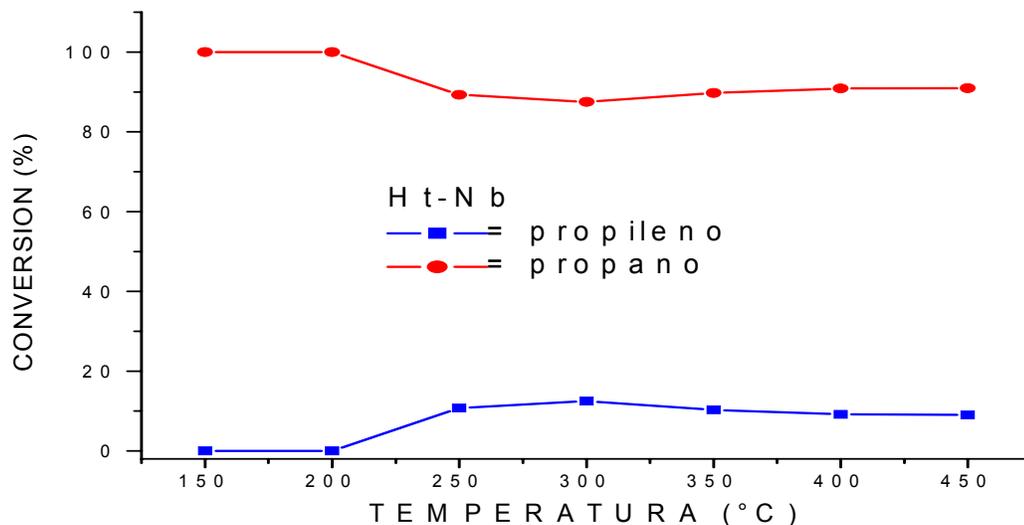


Figura 4.11 Evaluación de la actividad catalítica Ht-Nb durante la deshidrogenación de n-propano.

En cuanto a la evaluación catalítica el sólido Ht-Nb (Figura 4.11), los resultados indican que la deshidrogenación de n-propano si ocurre perceptiblemente en este sistema. La estructuración de este catalizador, al poseer un carácter tanto básico como ácido (por la presencia de Nb_2O_5), favorece la deshidrogenación del n-propano. Esta reacción se empieza a manifestar a los 250 °C, llegando a su mayor conversión a los 300 °C, para después ir disminuyendo conforme al incremento de temperatura hasta alcanzar los 450 °C. A esta temperatura tiene lugar la deshidroxilación de las láminas de hidrotalcita y la descomposición del carbonato. Si se aumentase más la temperatura, esto traería consigo el colapso del arreglo laminar dando así paso a una fase sólida de composición $\text{Mg}(\text{Al})\text{O}$ (3 - 4).

Los avances en este tipo de catalizadores con respecto a otros elaborados con el mismo metal a insertar en MCM-41 (Journal of Catalysis (2004), 224, 314-325) se observan en que en los dos se convierte la misma cantidad de Propileno, pero la diferencia de temperaturas a la cual se da dicha conversión no es la misma en MCM-41-Nb, es 550 °C, y en la Ht-Nb es de 300 °C.

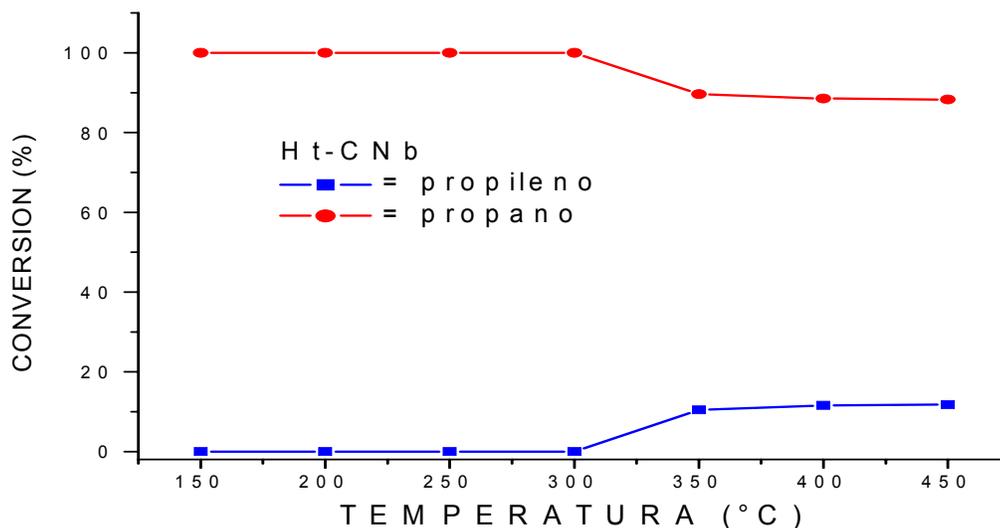


Figura 4.12 Evaluación de la actividad catalítica del sustrato Ht-CNb durante la deshidrogenación de n-propano.

En cuanto a la reacción realizada sobre Ht-CNb (Figura 4.12), los resultados indican que la deshidrogenación de n-propano ocurre hasta cierto grado sobre esta hidrotalcita que posee Gibbsita y Nb_2O_5 . La estructuración de este tipo de catalizador muestra una estabilidad hacia la conversión del n-propano a propileno, la cual comienza desde los 350 °C, y se mantiene constante durante el incremento de temperatura hasta los 450°C. Lo anterior hace suponer que la conversión a n-propano sólo depende de la cantidad de Nb_2O_5 impregnado en este catalizador, dado lo cual y al estar distribuido sobre la superficie de la HDT de manera homogénea (de acuerdo al análisis EDS) con respecto al aluminio que se encuentra en la hidrotalcita(5 - 6).

BIBLIOGRAFIA

- [1].- Bosh, P.; Dominguez, J.L.; Zenith, J.; Rouffignac, E.; Guzman, O.; Tejada, J.; "Técnicas Experimentales de Caracterización", Series Científicas IMP, No.2, (1986).
- [2].- Chibwe K., Valim J.B., Jones W., in Proc. Symp. On New Catalytic Materials and Techniques, ACS Meeting, Div. on Petroleum Chem., Miami (USA), (1989), 34, 507.
- [3].- Ziolk M., Lewandowska M., Grzybowska. B., Klisinska A., React. Kinet. Catal. Lett. (2003), 80, 199.
- [4].- Nowak. I., Kilos B., Ziolk M., Lewandowska .M., Catal. Today, (2003), 78, 487.
- [5].- Kilos B.,. Aouine M., Nowak I., Ziolk M., Volta.J.C., Journal of Catalysis, (2004),224, 314-325.
- [6].- Petre A.L., Perdigón-Melón J-A., Gervasini A., Auroux A., Catalysis Today, (2003), 78, 377-386.

CONCLUSIONES

1.- Se pudieron sintetizar hidrotalcitas puras o impregnadas con óxido de niobio. Se identificó mediante DRX, la formación de la fase HDT, así como la inserción de este material con Nb_2O_5 .

2.- Los análisis TGA-DTA, muestran tanto la pérdida de materiales durante el tratamiento térmico así como la inserción del soporte con Nb_2O_5 , además para un mejor estudio al respecto faltó hacer un análisis térmico de el metal a insertar para notar la diferencia con respecto de las hidrotalcitas.

3.- Se pudo comprobar mediante la adsorción de nitrógeno (dado que las isotermas obtenidas corresponden al Tipo IV y sus ciclos de histéresis a un Tipo H3) que las HDT's preparadas en este trabajo presentan una estructura de tipo placas paralelas, las cuales son características de las hidrotalcitas.

4.- Se obtuvieron (utilizando la ecuación de Kelvin corregida por Broekhoff y de Boer) las distribuciones de tamaño de poros de las diferentes HDT's a partir de las curvas límite de desorción del ciclo de histéresis y de las curvas de barrido primario descendentes. El modelo empleado fue el de placas paralelas, encontrándose una amplia variedad de distancias interlaminares. Atribuidas al elaborar la síntesis de las mismas.

5.-A partir de la MEB se pudo constatar la presencia de placas en los materiales, Ht-Normal y Ht-Nb. Estas placas se alternan con otras durante su síntesis; también se observa la presencia de hojuelas en cada tipo de material Ht-Compuesta y Ht-CNb.

6.- Por EDS se pudo notar la composición en masa de los elementos presentes en cada uno de los compuestos. De esta manera se pudo comprobar la impregnación de las hidrotalcitas con niobio en los diferentes tipos de catalizadores.

7.- La evaluación de la actividad catalítica nos demostró la efectividad del catalizador impregnado con una sal Nb con respecto al que no lo está. Con la presencia de Nb_2O_5 . Se requirió de una temperatura menor de reacción para lograr la deshidrogenación de n-propano, en las Ht-Nb y Ht-CNb con respecto a la que se utiliza en el tipo de catalizador MCM-41-Nb que son 200 °C superiores, lo cual nos ofrece un ahorro energético importante. Por otro lado, no fue posible realizar la reacción a una temperatura mayor a 450 °C debido a que el reactor de vidrio utilizado funde alrededor de esta temperatura además de que a una temperatura superior el arreglo laminar de la HDT se colapsa. Se piensa que los defectos superficiales de los catalizadores impregnados favorecen la actividad catalítica y la selectividad hacia el propileno.

PERSPECTIVAS

Muchos son los factores, que pueden influir en la creación de un catalizador y de los cuales dependen su posterior comportamiento, y cada uno de ellos afecta al mismo de una manera muy particular, como por ejemplo las concentraciones de los reactivos. Así que, se pueden obtener compuestos diferentes al deseado pero en menores proporciones. La temperatura a la que se crea el catalizador y el tiempo de añejamiento del mismo, son dos parámetros importantes en la síntesis que deriva en el incremento o decremento de los poros, en el diámetro, volumen y distribución. El secado y calentamiento afectan directamente a la estructura del catalizador, así que se deben cuidar los intervalos de calentamiento y calcinación, la técnica de impregnación influye en la composición y estructura del catalizador lo cual redundará en la evaluación catalítica.

Todo esto acierta en crear catalizadores con características específicas en su formulación y estructura para requerimientos de los procesos en los cuales se pretenden utilizar en la industria, para obtener mejores beneficios en los procesos en los cuales se pueden emplear.

GLOSARIO DE SIMBOLOS

BdB = Broekhoff y de Boer

BET= Brunauer-Emmett-Teller

BJH = Barret-Jura-Halenda

DRX = Difracción de Rayos X

DTA = Diferencial Análisis Térmico

EDS= Espectroscopia por Dispersión de Energía

HDT= Hidrotalcita

HDT's= Hidrotalcitas

HDT'c = Hidrotalcita Calcinada

HDT'sc = Hidrotalcita sin calcinar

Ht-Compuesta = Hidrotalcita compuesta o de dos fases

Ht-Normal = Hidrotalcita normal ó pura

Ht-CNb = Hidrotalcita compuesta impregnada con niobio.

Ht-Nb = Hidrotalcita Impregnada con Niobio

MEB= Microscopia de barrido electrónico

ODH = Deshidrogenación Oxidativa

pH = Potencial de Hidrógeno

PDH = Deshidrogenación de propano

rH = Rapidez de Hidrogenación

t = espesor

TGA = Análisis térmico gravimétrico

STP = Standard Temperature Presion por sus siglas en Ingles

APENDICE

SIMBOLOGIA y NOMENCLATURA

Co	Cobalto
Pt	Platino
Ni	Níquel
NO _x	x-Oxido de nitrógeno
[Mg ₆ Al ₂ (OH) ₁₆](CO ₃)•4H ₂ O	Fórmula de la hidrotalcita
Mg ²⁺	Catión magnesio divalente
Al ³⁺	Catión aluminio trivalente
[M ²⁺ _{1-x} M ³⁺ _x (OH) ₂](A ⁿ⁻) _{n/x} •mH ₂ O	Fórmula general del compuesto hidrotalcita
M ²⁺	Catión divalente
M ³⁺	Catión trivalente
Zn ²⁺	Catión zinc divalente
Fe ³⁺	Catión hierro trivalente
Ga ³⁺	Catión galio trivalente
A	Anión
(CO ₃) ²⁻	Anión carbonato divalente
Cl ⁻	Anión cloruro
(NO ₃) ⁻	Anión nitrato
(SO ₄) ²⁻	Anión sulfato
Å	Ángstrom
M ²⁺ ₆ M ³⁺ ₂ (OH) ₁₆ CO ₃ •4H ₂ O	Formula generalizada con diferentes cationes
°C	Grados Celsius
Mg(Al)O	Oxido mixto de magnesio-aluminio
MgO	Oxido de magnesio
MgAl ₂ O ₄	Espinela
SO _x	x-Oxido de azufre
pH	Potencial de hidrógeno
meq/gr	Mili equivalentes sobre gramo
HCl	Ácido clorhídrico
UV	Ultra violeta
H ₂ O	Agua
OH	Ión hidroxilo
m ² /g	Metros cuadrados sobre gramo
K	Kelvin
(Mg(NO ₃) ₂ •6H ₂ O)	Nitrato de magnesio hexahidratado
(Al(NO ₃) ₃ •9H ₂ O)	Nitrato de aluminio nona hidratado
NaOH	Hidróxido de sodio
Na ₂ CO ₃	Carbonato de sodio
Al(OH) ₃	Trióxido de aluminio
Nb₂O₅	Pentóxido de niobio
NbCl ₅	Pentacloruro de niobio
EtOH	Etanol
NH ₃	Amonio
(Nb ₂ O ₅ *nH ₂ O)	Ácido niobico

Kv
mA
mg
nm
N2
Nb
μm
Au
Pd
Torr

Kilovolts
Mili amperes
Miligramos
Nanometro

Niobio
Micrómetros
Oro
Paladio
Torricelli

Nitrógeno