



# UNIVERSIDAD TÉCNICA PARTICULAR DE LOJA

*La Universidad Católica de Loja*

## ÁREA BIOLÓGICA Y BIOMÉDICA

TÍTULO DE INGENIERO QUÍMICO

**Preparación, adaptación morfológica y evaluación de catalizadores a base de esmectitas de la región de Loja con alúmina y paladio para la hidrogenación de aromáticos.**

TRABAJO DE TITULACIÓN

**AUTORA:** Lima Quizhpe, Gabriela Silvana.

**DIRECTOR:** Luis García Berfón. PhD.

**COTUTOR:** Guaya Caraguay, Diana Elizabeth. M.Sc.

LOJA – ECUADOR

2016



*Esta versión digital, ha sido acreditada bajo la licencia Creative Commons 4.0, CC BY-NY-SA: Reconocimiento-No comercial-Compartir igual; la cual permite copiar, distribuir y comunicar públicamente la obra, mientras se reconozca la autoría original, no se utilice con fines comerciales y se permiten obras derivadas, siempre que mantenga la misma licencia al ser divulgada. <http://creativecommons.org/licenses/by-nc-sa/4.0/deed.es>*

2016

## APROBACIÓN DEL DIRECTOR DEL TRABAJO DE TITULACIÓN

Doctor.

Luis García Berfón. PhD.

**DOCENTE DE LA TITULACIÓN**

De mi consideración:

El presente trabajo de titulación **Preparación, adaptación morfológica y evaluación de catalizadores a base de esmectitas de la región de Loja con alúmina y paladio para la hidrogenación de aromáticos**, realizado por **Lima Quizhpe Gabriela Silvana** ha sido orientado y revisado durante su ejecución, se aprueba la presentación del mismo.

Loja, 23 septiembre de 2016

f) .....

Luis García Berfón. PhD.

**DOCENTE DE LA TITULACIÓN**

## DECLARACIÓN DE AUTORÍA Y CESIÓN DE DERECHOS

“Yo **Lima Quizhpe Gabriela Silvana** declaro ser autora del presente trabajo de titulación: Preparación, adaptación morfológica y evaluación de catalizadores a base de esmectitas de la región de Loja con alúmina y paladio para la hidrogenación de aromáticos, de la Titulación Ingeniería Química, siendo..... director (a) del presente trabajo; y eximo expresamente a la Universidad Técnica Particular de Loja y a sus representantes legales de posibles reclamos o acciones legales. Además certifico que las ideas, conceptos, procedimientos y resultados vertidos en el presente trabajo investigativo, son mi exclusiva responsabilidad.

Adicionalmente declaro conocer y aceptar la disposición del Art. 88 del Estatuto Orgánico de la Universidad Técnica Particular de Loja que en su parte pertinente textualmente dice: “Forman parte del patrimonio de la Universidad la propiedad intelectual de investigaciones, trabajos científicos o técnicos y tesis de grado o trabajos de titulación que se realicen con el apoyo financiero, académico o institucional (operativo) de la Universidad”

f. ....  
Autor: Gabriela Silvana Lima Quizhpe  
Cédula: 1105660425

## DEDICATORIA

A Dios quien es el amigo que nunca falla, mi gran fortaleza, lo he sentido junto a mí, en cada paso que he dado aunque muchas veces lo olvido, él jamás me abandona.

A mis padres: Dora y Francisco que desde que nací velan por mi bienestar apoyándome en las buenas y en las malas, inculcándome valores éticos y morales, depositando su entera confianza en cada reto que se me presenta sin dudar ni un solo momento en mi inteligencia y capacidad, quienes me han enseñado que con trabajo, esfuerzo y sacrificio la persona progresa y ayuda a que surja una nueva sociedad. Ellos son lo más valioso que tengo, los amo.

A mi tía Noemí que ha sido como mi segunda madre, confidente y amiga que estuvo compartiendo los momentos más significativos de mi vida, dándome palabras de aliento para no desmayar en mi propósito.

A mi hermana y amiga, quien con sus ocurrencias me saca sonrisas en instantes de desesperación y tristeza.

## **AGRADECIMIENTOS**

En primer lugar a Dios por estar presente en mi vida y colmarme de muchas bendiciones poniendo en mi camino personas maravillosas. En segundo lugar a cada uno de los que son parte de mi familia a mi PADRE Francisco, mi MADRE Dorita, mi segunda madre tía Noemí y mi hermana Cristina, ellos han sido el pilar fundamental en mi vida.

A todos mis tíos; especialmente a mis tías Rita, Lucía, María por siempre haberme dado su fuerza y apoyo incondicional que me ayudaron a cumplir con mi objetivo.

A mis queridas primas, Jhomita y Johannita por siempre apoyarme y compartir momentos únicos.

A Joe por estar junto a mí en mis alegrías, y tristezas convirtiéndose en amigo y confidente con su amor incondicional.

Este proyecto es el resultado del esfuerzo en conjunto de todos los que formamos el grupo de trabajo y quienes me ayudaron a cumplir con mi meta. Por esto agradezco al director de tesis, PhD. Luis García, a la M.Sc Diana Guaya, quienes con su paciencia y conocimiento me orientaron y perfilaron para poderme desarrollar en el campo profesional, a los miembros del tribunal M.Sc Víctor San Martín y M.Sc Javier Carrión, al PhD. Chabaco Armijos y PhD Eduardo Valarezo que me brindaron su apoyo en momentos difíciles que se me presentaron. Todos son mis queridos docentes, quienes a lo largo de este tiempo han sido mis guías en el camino del saber y aprendizaje y les estaré eternamente agradecida.

Por último a mis compañeras y amigas: Karina Tania, Eda y Stefany que a lo largo de la carrera hemos compartido momentos inolvidables y en circunstancias difíciles nos dimos valor para seguir adelante, porque en esta armonía grupal lo hemos logrado.

## TABLA DE CONTENIDOS

<b>CARÁTULA</b> .....	<b>i</b>
<b>APROBACIÓN DEL DIRECTOR DEL TRABAJO DE TITULACIÓN</b> .....	<b>ii</b>
<b>DECLARACIÓN DE AUTORÍA Y CESIÓN DE DERECHOS</b> .....	<b>iii</b>
<b>DEDICATORIA</b> .....	<b>iv</b>
<b>AGRADECIMIENTOS</b> .....	<b>v</b>
<b>TABLA DE CONTENIDOS</b> .....	<b>vi</b>
<b>ÍNDICE DE FIGURAS</b> .....	<b>ix</b>
<b>ÍNDICE DE TABLAS</b> .....	<b>xi</b>
<b>NOMENCLATURA</b> .....	<b>xii</b>
<b>RESUMEN EJECUTIVO</b> .....	<b>1</b>
<b>ABSTRACT</b> .....	<b>2</b>
<b>INTRODUCCIÓN</b> .....	<b>3</b>
<b>OBJETIVOS</b> .....	<b>5</b>
OBJETIVO GENERAL.....	5
OBJETIVOS ESPECÍFICOS.....	5
HIPÓTESIS.....	5
<b>CAPITULO I</b> .....	<b>6</b>
<b>MARCO TEORICO</b> .....	<b>6</b>
1.1 Hidrogenación.....	7
1.2 Hidrogenación de aromáticos.....	7
1.2.1 Tolueno.....	9
1.3 Procesos catalíticos.....	10
1.3.1 Catálisis heterogénea y homogénea.....	11
1.3.2 Catalizadores bifuncionales para hidro - deshidrogenación.....	12
1.3.3 Propiedades de catalizadores hidro-deshidrogenantes.....	14
1.3.4 Componentes de los catalizadores hidro-deshidrogenantes.....	15
1.3.5 Metal hidro/deshidrogenante Paladio.....	18
1.4 Mecanismos que intervienen en el proceso de hidrogenación catalítica.....	18
1.4.1 Quimisorción.....	18
1.4.2 Fisisorción.....	19
<b>CAPITULO II</b> .....	<b>20</b>
<b>MATERIALES Y METODOLOGÍA</b> .....	<b>20</b>
2.1 Pretratamiento de esmectitas.....	21
2.1.1 Selección de la esmectita.....	21
2.1.2 Pretratamiento de mineral arcilloso.....	21
2.2 Elaboración de esponjas a partir de esmectita.....	22

2.2.1 Preparación de la suspensión de esmectita.....	22
2.2.2 Preparación de las esponjas para impregnar.....	22
2.2.3 Impregnación de las esponjas con la suspensión de esmectita. ....	23
2.2.4 Calcinación de las esponjas impregnadas con lodo de esmectita. ....	23
2.3 Caracterización de las esponjas cerámicas. ....	24
2.3.1 Resistencia mecánica.....	24
2.3.2 Caída de presión. ....	25
2.3.3 Difracción de rayos x. ....	26
2.4. Impregnación de las esponjas cerámica con una suspensión de paladio y alúmina.....	26
2.4.1 Preparación de la suspensión de paladio. ....	26
2.4.2 Impregnación de las esponjas cerámicas. ....	26
2.5 caracterización de las esponjas cerámicas modificadas con alúmina y paladio (catalizador de Pd/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> soportado en esmectita). ....	27
2.5.1 Reducción a temperatura programada (TPR). ....	28
2.5.2 Dispersión.....	29
2.5.3 Desorción del Hidrógeno. ....	29
2.5.4 Determinación de la superficie específica por adsorción de nitrógeno líquido (Método de un solo punto).....	30
2.6 Evaluación de la actividad catalítica de las esponjas cerámicas modificadas con alúmina y paladio (catalizador de Pd/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> soportado en esmectita). ....	30
2.6.1 Montaje de un sistema para la evaluación de la actividad catalítica de las esponjas funcionalizadas con paladio y alúmina. ....	31
<b>CAPITULO III</b> .....	<b>35</b>
<b>DISCUSIÓN DE RESULTADOS</b> .....	<b>35</b>
3.1 Elaboración de esponjas a partir de esmectita.....	36
3.1.1 Preparación de la suspensión de esmectita.....	36
3.1.2 Optimización de condiciones de trabajo.....	36
3.2 Caracterización de las esponjas cerámicas. ....	39
3.2.1 Resistencia mecánica.....	39
3.2.2 Caída de presión. ....	39
3.2.3 Fluorescencia. ....	40
3.2.4 Difracción de rayos x. ....	40
3.3 Impregnación de las esponjas cerámica con suspensiones de paladio y alúmina.....	43
3.4 Caracterización de las esponjas cerámicas modificadas con alúmina y paladio (catalizador de Pd/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> soportado en esmectita). ....	44
3.4.1 Reducción a temperatura programada (TPR). ....	44
3.4.2 Dispersión.....	45

3.4.3 Desorción del Hidrógeno. ....	47
3.4.4 Determinación de la superficie específica por adsorción de nitrógeno líquido (Método de un solo punto).....	48
3.5. Catalizadores evaluados en la planta de evaluación catalítica y analizada en el Cromatógrafo de gases. ....	50
<b>CONCLUSIONES.....</b>	<b>55</b>
<b>RECOMENDACIONES .....</b>	<b>56</b>
<b>REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS. ....</b>	<b>57</b>
<b>ANEXOS .....</b>	<b>61</b>
Anexo 1 Tablas de valores dadas por el equipo ChemiSorb en cuanto a dispersión.....	62
Anexo 2 Cálculos para montar el catalizador en la planta.....	63
Anexo 3 Perfiles de análisis realizados en el Cromatógrafo de Gases. ....	64
Anexo 4 Como calcular la conversión y tablas de valores de las áreas. ....	66

## ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1 Estructura ión carbonio.....	9
Figura 2 Estructura del tolueno.....	9
Figura 3 Zonas que conforman la acción catalítica global.....	10
Figura 4 Propiedades ideales de un catalizador. ....	14
Figura 5 Esquema de una montmorillonita TOT.....	16
Figura 6 Esquema de una esmectita.....	17
Figura 7 Estructura cristalina de una alúmina.....	18
Figura 8 Esquema de la fisisorción.....	19
Figura 9 Esponjas naturales y sintéticas.....	23
Figura 10 Esponja cerámica calcinada y rota por las masas de acero.....	25
Figura 11 Equipo para la medición de caída de presión.....	25
Figura 12 Suspensión de paladio/alúmina al 5%.....	26
Figura 13 Equipo TPx ChemiSorb 2720. ....	28
Figura 14 Planta de evaluación catalítica. ....	31
Figura 15 Gráfica de cubos (medias de los datos) para la resistencia.....	37
Figura 16 Análisis de la varianza gráficamente.....	37
Figura 17 Diferencia de la resistencia entre una esponja cerámica de <i>Luffa aegyptiaca</i> y de poliuretano.....	39
Figura 18 Difracción de rayos x (DRX) de la arcilla natural (esmectita). ...	41
Figura 19 Difracción de rayos x (DRX) de las esponja cerámica de <i>Luffa</i> calcinadas a 1100°C. ....	42
Figura 20 Difracción de rayos x (DRX) de las esponja cerámica de poliuretano calcinadas a 1100°C.....	42
Figura 21 Catalizador de paladio/alúmina soportado en esponjas cerámicas con moldes de <i>Luffa</i> y Poliuretano. ....	43
Figura 22 Perfil de reducción a temperatura programada (TPR) del catalizador de PdO/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> soportado en esponjas cerámicas de poliuretano (ECP). ....	44
Figura 23 Perfil de reducción a temperatura programada (TPR) del catalizador de PdO/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> soportado en esponjas cerámicas de <i>Luffa aegyptiaca</i> (ECL). ....	44
Figura 24 Perfil de dispersión del metal Pd sobre catalizador esponjas cerámicas de poliuretano ECP. ....	46
Figura 25 Perfil de dispersión del metal Pd sobre el catalizador de esponjas cerámicas de <i>Luffa aegyptiaca</i> ECL.....	46
Figura 26 Perfil de la desorción de H <sub>2</sub> en el catalizador de esponjas cerámicas de poliuretano (ECP).....	47
Figura 27 Perfil de la desorción de H <sub>2</sub> en los catalizadores esponjas cerámicas de <i>Luffa aegyptiaca</i> (ECL). ....	47
Figura 28 Perfil del área del catalizador de PdO/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> soportado en esponjas cerámicas de poliuretano (ECP).....	48
Figura 29 Perfil del área del catalizador de PdO/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> soportado en esponjas cerámicas de <i>Luffa aegyptiaca</i> (ECL). ....	49
Figura 30 Catalizador de paladio/alúmina soportado en esponjas cerámicas con moldes de <i>Luffa</i> y Poliuretano desactivados. ....	50

<b>Figura 31 Perfil de conversión del Tolueno en metil ciclohexano usando catalizador de esponjas cerámicas de <i>Luffa</i> (CECL). .....</b>	<b>51</b>
<b>Figura 32 Perfil de conversión del tolueno en metil ciclohexano usando catalizador de esponjas cerámicas de poliuretano (CECP).....</b>	<b>52</b>
<b>Figura 33 Perfil de conversión del tolueno en metil ciclohexano usando catalizador industrial de platino sobre alúmina (Cl Pt/ Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>). .....</b>	<b>53</b>
<b>Figura 34 Gráfica de comparación de los catalizadores.....</b>	<b>54</b>
<b>Figura 35 Perfil del cromatograma del análisis de catalizador soportado en esponjas de poliuretano. ....</b>	<b>64</b>
<b>Figura 36 Perfil del cromatograma del análisis de catalizador soportado en esponjas de <i>Luffa</i>. .....</b>	<b>65</b>

## ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 1 Comparación entre los dos sistemas de catálisis homogénea y heterogénea.....	12
Tabla 2. Tipos de catalizadores.....	12
Tabla 3. Superficie específica de diferentes tipos de arcilla.....	16
Tabla 4. Experimentos para obtener una suspensión homogénea.....	22
Tabla 5 Diseño 2 <sup>2</sup> para la optimización de variables (temperatura y material). .....	24
Tabla 6 Número de tratamientos térmicos con diferente tipo de material.	24
Tabla 7 Pesos de las cantidades de paladio absorbidas en las esponjas de Poliuretano.....	27
Tabla 8 Pesos de las cantidades de paladio absorbidas en las esponjas de <i>Luffa</i> . .....	27
Tabla 9 Resultados optimizados de las condiciones de trabajo.....	36
Tabla 10 Análisis de varianza para la resistencia de las esponjas cerámicas. .....	38
Tabla 11. Caída de presión de las esponjas cerámicas.....	39
Tabla 12 Análisis por fluorescencia de la arcilla natural y las esponjas cerámicas por porcentaje en óxidos.....	40
Tabla 13 Superficie específica de los catalizadores. ....	49
Tabla 14 Cantidades adsorbidas y acumulación total de H <sub>2</sub> en el catalizador de esponjas cerámicas de poliuretano (ECP). ....	62
Tabla 15 Cantidades adsorbidas y acumulación total de H <sub>2</sub> en el catalizador de esponjas cerámicas de <i>Luffa aegyptiaca</i> (ECL). ....	62
Tabla 16 Valores de conversión del catalizador de esponjas cerámicas de poliuretano.....	64
Tabla 17 Valores de conversión del catalizador de esponjas cerámicas de <i>Luffa</i> . .....	65

## NOMENCLATURA

<b>EC</b>	Esponjas cerámicas.
<b>ECL</b>	Esponjas cerámicas de Luffa.
<b>ECP</b>	Esponjas cerámicas de poliuretano.
<b>CECP</b>	Catalizador esponjas cerámicas a base de moldes de poliuretano.
<b>CECL</b>	Catalizador esponjas cerámicas a base de moldes de Luffa.
<b>TPR</b>	Temperatura a reducción programada.
<b>VEHP</b>	Velocidad espacial.
<b>m</b>	Flujo másico del tolueno.
<b>w</b>	Peso de catalizador.
<b>v tolueno</b>	Flujo volumétrico del tolueno.
<b>d tolueno</b>	Densidad del tolueno.
<b>n</b>	Moles de tolueno.
<b>wf</b>	Peso fórmula.
<b>n hidrógeno</b>	Moles de hidrógeno.
<b>P</b>	Presión del ambiente.
<b>V</b>	Volumen de Tolueno.
<b>N</b>	Moles totales.
<b>T</b>	Temperatura del ambiente.
<b>R</b>	Constante de los gases ideales.
<b>%X</b>	Porcentaje de conversión.
<b>Ai</b>	Área.
<b>DRX</b>	Difracción de rayos x.
<b>N</b>	Newton.
<b>Ax</b>	Área relativa.

## RESUMEN EJECUTIVO

El presente trabajo de investigación tiene como finalidad aportar al desarrollo de tecnología y conocimiento en el campo industrial, como la refinación de productos derivados del petróleo en Ecuador, para lo cual se utilizó materia prima existente en la Zona Sur de la provincia de Loja. Se trabajó con esmectitas naturales adaptadas morfológicamente a esponjas cerámicas, utilizando como molde esponja de poliuretano y esponja natural *Luffa aegyptiaca* impregnadas en una suspensión de esmectita, seguidamente fueron calcinadas a 1100°C, presentando una resistencia mecánica de 89.05 y 77.88 N y baja caída de presión. Posteriormente fueron funcionalizadas como catalizadores y analizadas en un equipo ChemiSorb mostrando moderada área superficial, buena dispersión metálica de 83.1% ECL y 57.7% ECP. Los resultados obtenidos de la evaluación catalítica con la reacción de hidrogenación de tolueno fueron llevados al CG mostrando una conversión del 33% y 23% para los catalizadores soportados en la ECL y ECP respectivamente. Se obtuvo como único producto el metil ciclohexano. El catalizador ECL presenta mejores condiciones es altamente selectivo, activo, estable en el tiempo además de ser amigable con el medioambiente.

**PALABRAS CLAVES:** *Suspensión, esmectita, Luffa, esponjas cerámicas de esmectita, catalizador.*

## ABSTRACT

This research aims adopt to development of technology and knowledge of industrial field such as refinement of petroleum products in Ecuador, in which abundant raw material in the Southern Zone in the province of Loja was used. Natural smectite morphologically adapted ceramic sponges was employed using as template polyurethane sponge and *Luffa aegyptiaca* natural sponge impregnated in a suspension of smectite. Then, they were calcined to 1100°C showing a mechanical strength of 89.05 and 77.88 N and low pressure drop. After that, they were functionalized as catalysts and analyzed by ChemiSorb equipment showing moderate surface area, good metal dispersion of 83.1% ECL and 57.7% ECP. The results of the catalytic evaluation with the hydrogenation reaction of toluene were brought to CG showing a conversion of 33% and 23% for catalysts supported on the ECL and ECP respectively. The catalyst ECL shows better conditions due to it is highly selective, active, and stable over time as well as being environmentally friendly.

**Keys words:** *Suspension, smectite, Luffa, sponges smectite ceramics, catalyst.*

## INTRODUCCIÓN.

Ecuador es un país petrolero que cuenta con varias refinerías en las que se transforma el petróleo crudo en productos terminados y refinados.

Entre los principales procesos para la transformación del crudo se encuentra la destilación atmosférica, mediante la cual se obtiene GLP, nafta liviana, nafta pesada, querosén, gas-oíl liviano, que se usa para la producción del diésel, gasoil pesado y residual atmosférico. El procesamiento de estas fracciones en productos terminados, se da mediante una secuencia de transformaciones físicas y químicas.

El gasoil liviano es transformado en diésel a través de procesos de hidrotratamiento. El HDT está constituido por una serie de procesos entre los cuales se puede citar hidrodesaromatización, hidrodesulfuración (HDS), hidrodesoxigenación (HDO), hidrodesmetalización (HDM). Así la hidrodesaromatización consiste en la hidrogenación de compuestos aromáticos presentes en el gasoil los cuales son considerados cancerígenos. Por otro lado estos compuestos no contribuyen con el índice de cetano del diésel, y cuando se encuentran presentes en la combustión generan particulados (hollín) que promueven la formación de coque y del smog fotoquímico que es sumamente perjudicial para la salud del ser humano.

Los catalizadores empleados en el hidrotratamiento de gas-oíl en las refinerías son fabricados por grandes empresas transnacionales, que son dueñas de las patentes y comercializan tanto el catalizador como la tecnología necesaria para su funcionamiento, lo cual produce gran dependencia tecnológica.

Así la hidrogenación de compuestos aromáticos ha sido estudiada extensamente a lo largo de los años, por ser un proceso catalítico utilizado ampliamente por la industria química y petroquímica. Este proceso que se define como la reacción de adición de hidrógeno a un enlace insaturado  $C=C$ ,  $C\equiv O$  o  $C=N$ , en presencia de un catalizador. Mismo que ofrece una alternativa económica y viable para la modificación y síntesis de compuestos saturados.

Ante esta problemática surge la necesidad de generar conocimiento en el área de preparación, caracterización y evaluación de catalizadores. Así en primera instancia se pretende contribuir a la mejora de la capacidad tecnológica del estado ecuatoriano, proyectándose en mediano plazo la fabricación de catalizadores en Ecuador, que se empleen en la industria de refinación,

empleando en lo posible materia prima nacional, lo cual permitirá a futuro contar con condiciones más favorables a los intereses del país, y de la mano con el medio ambiente para avanzar hacia la soberanía tecnológica. Lo cual se enfoca en reducir la venta de petróleo como materia prima e incrementar la venta de productos refinados, cuyos precios son más estables a lo largo del tiempo.

Con estos antecedentes, se plantea el desarrollo de catalizadores con alúmina y paladio impregnados en esponjas cerámicas a base de esmectitas adaptadas morfológicamente. A fin de emplear en la hidrogenación del tolueno ( $C_6H_5CH_3$ ), con la cual comprobaremos la actividad del catalizador de acuerdo al porcentaje de conversión del tolueno.

Por lo tanto, se contempla el uso de arcillas de tipo esmectitas, que son minerales arcillosos formados láminas cargadas negativamente, y unidas por la interacción electrostática con cationes intercambiables localizados en el espacio interlaminar. Las cuales presentan gran superficie específica, capacidad de adsorción y homogeneidad en la distribución de centros superficiales.

Por su parte, el paladio constituye la función metálica del catalizador que permite realizar selectivamente las reacciones de hidro / deshidrogenación. Mientras que la alúmina ( $Al_2O_3$ ) aporta la función ácida y por su elevada superficie específica permite una elevada dispersión del paladio. De manera que al introducir cationes metálicos como el paladio en la estructura de las esmectitas se genera nuevas propiedades de textura y estructura que difieren con respecto a las esmectitas de partida, lo cual permite ajustar las propiedades ácidas y básicas de estos materiales. Finalmente, la adaptación morfológica a esponjas porosas, mediante calcinación conlleva a transformaciones de fase que les otorgan gran resistencia a la compresión y una baja caída de presión, cuya actividad catalítica será evaluada en la planta de reformado catalítico diseñada y puesta en marcha por el Investigador Prometeo de la UTPL Ph.D. Luis García.

## **OBJETIVOS.**

### **OBJETIVO GENERAL.**

Evaluar la actividad catalítica de esponjas cerámicas a base de esmectita, impregnadas con alúmina y paladio utilizando como reacción modelo la hidrogenación de tolueno.

### **OBJETIVOS ESPECÍFICOS.**

Tratar previamente las esmecticas naturales para eliminar arenas y limos.

Impregnar las esponjas de poliuretano y de *Luffa aegyptiaca*, con una suspensión de esmectita, utilizando el método de réplica.

Preparar esponjas cerámicas mediante tratamiento térmico a temperaturas comprendidas entre 1000 y 1100°C.

Determinar la resistencia mecánica y la caída de presión de las esponjas cerámicas preparadas a diferentes temperaturas.

Impregnar las esponjas cerámicas con una mezcla de alúmina y paladio para la preparación de los catalizadores de hidrogenación.

Caracterizar los catalizadores preparados mediante una serie de técnicas, con la finalidad de correlacionar las propiedades, físicas, químicas, texturales de los materiales obtenidos con su comportamiento catalítico.

Evaluar la actividad catalítica de las esponjas cerámicas preparadas utilizando como reacción modelo, la hidrogenación de tolueno.

## **HIPÓTESIS.**

Ho: La resistencia de las esponjas cerámicas no se ve afectada por su temperatura de calcinación.

Hi: La resistencia de las esponjas cerámicas si se ve afectada por su temperatura de calcinación.

Ho: La resistencia de las esponjas cerámicas no se ve afectada por el material natural (*Luffa aegyptiaca*) y sintético (poliuretano).

Hi: La resistencia de las esponjas cerámicas si se ve afectada por el material natural (*Luffa aegyptiaca*) y sintético (poliuretano).

**CAPITULO I**  
**MARCO TEORICO**

## 1.1 Hidrogenación.

El proceso de hidrogenación ha sido definido como la reacción de adición de hidrógeno a un enlace insaturado C=C, C≡O o C=N<sup>1, 2</sup>. Según Allen (1982) las reacciones de hidrogenación se pueden considerar de primer orden e irreversibles<sup>3</sup>, debido a sus condiciones de operación que permiten presiones hasta 200 atmósferas, y una temperatura máxima de 500°C. Es decir, en estos sistemas el aumento de la temperatura suele estar asociado con la presión de trabajo, donde el objeto es equilibrar favorablemente la reacción. Sin embargo, la mayoría de las reducciones no requieren presiones superiores a las 100 atmósferas, ni temperaturas por encima de 200°C. Cuando la reacción tiene lugar a temperaturas inferiores a 100°C, ésta suele ser irreversible y fuertemente exotérmicas<sup>4</sup>.

Desde el punto de vista termodinámico la hidrogenación del grupo C=C (Energía de enlace: 147 kcal/mol) está más favorecido que el grupo C=O (Energía de enlace: 170 kcal/mol)<sup>5</sup>.

La hidrogenación es ampliamente utilizada en el proceso de hidrotratamiento de crudos pesados. Es una transformación catalítica, en la cual podemos encontrar subprocesos tales como hidrodesulfuración (HDS), hidrodesoxigenación, hidrodesnitrogenación (HDN), y hidrodesaromatización (HDA)<sup>6</sup>.

El hidrógeno es un gas diatómico incoloro, insípido, inodoro, que a presión y temperatura ambiente, es inflamable, no metálico y se encuentra constituyendo el 75% de la materia visible del universo. Es muy utilizado en las operaciones de refinación de petróleo como hydrocracking, hidrodesulfuración, hidrodesaromatización, etc. Éste interviene en las reacciones de reducción de diversos óxidos y cloruros de muchos metales tales como plata, cobre, paladio, rutenio y rodio para la obtención de metales libres<sup>7</sup>.

## 1.2 Hidrogenación de aromáticos.

Las fuentes principales de compuestos aromáticos son el petróleo y el alquitrán de la hulla. De esta manera la hidrogenación de compuestos aromáticos ha sido muy estudiada a lo largo de los años, como un proceso catalítico utilizado por la industria química y petroquímica, que ofrece una alternativa económica y viable para la modificación y síntesis de compuestos saturados<sup>8, 9, 10</sup>.

La hidrogenación de aromáticos ayuda al mejoramiento de la calidad del kerosén y de combustibles de aviación. Por otra parte, se encuentra el diésel que es un derivado del destilado atmosférico del crudo, formado por cadenas lineales y que

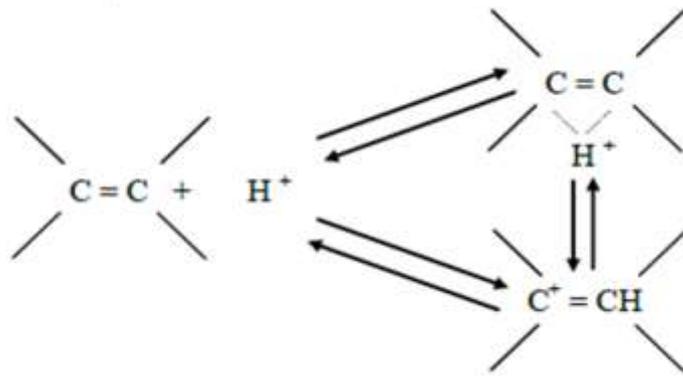
presenta ciertas fracciones de aromáticos que no contribuyen al índice de cetano, que es una medida de ignición. En nuestro país según la norma INEN 1489 el diésel debe tener un índice de cetano, superior o igual a 40 pero inferior o igual a 44<sup>11</sup>. De manera que para cumplir con estas especificaciones es necesario reducir el contenido de aromáticos mediante su hidrogenación elevando así el índice de cetano.

Así el tolueno es un compuesto aromático comúnmente presente en el diésel, que cumple con la regla del científico alemán Erich Hückel. En que una molécula es aromática si tiene un sistema monociclo planar, con un orbital p en cada átomo y solo si el sistema de orbitales p contiene  $4n + 2$  electrones Pi. Donde n es un numero entero (0, 1, 2, 3,4...), es decir las moléculas que contienen 6(n=1), 10(n=2),14(n=3),18(n=4)... electrones Pi pueden ser aromáticas. Las moléculas que contienen 4n electrones Pi (4, 8, 12,16...) no pueden ser aromáticas aunque sean cíclicas y conjugadas. Debido a que algunos ciclos a pesar de cumplir con la regla de Hückel son planos y los H impiden la coplanaria del anillo, por lo tanto los orbitales p no se superponen con eficiencia y la molécula aumenta su energía<sup>12</sup>.

Los hidrocarburos aromáticos y las olefinas son bases débiles que poseen cierta afinidad por los protones. Así mismo pueden actuar como ácidos débiles que presentan rupturas heteropolares en el enlace doble C-H, lo cual se hace evidentes en presencia de catalizadores ácidos o bases muy fuertes.

La adición de un protón a un doble enlace puede presentarse por la formación de un enlace  $\sigma$  o  $\pi$ . Así al formarse un enlace  $\pi$  se combina el orbital s vacío del hidrógeno con el enlace  $\pi$  del doble enlace lleno. Otro caso es si se combina un orbital lleno  $sp^3$  con la terminal negativa del doble enlace, formándose así un ión carbonio<sup>13</sup>.

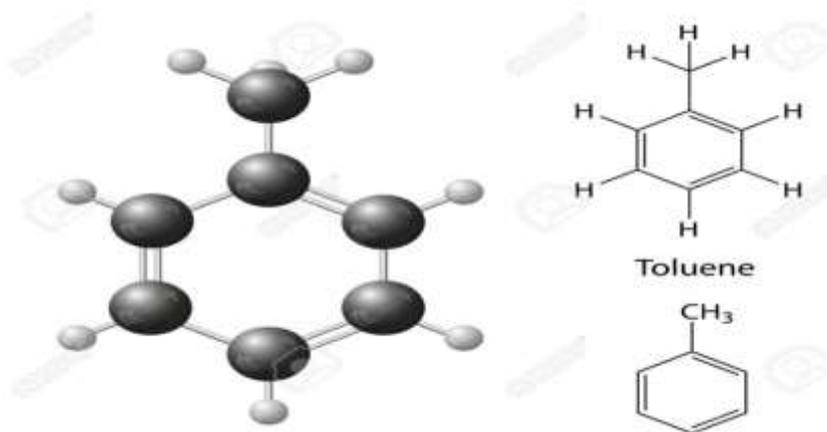
En la Figura 1 se muestra la formación del ión carbonio que permite llevar a cabo una serie de reacciones, tales como: hidrocraqueo, isomerización, ciclación, hidratación e hidrogenación de aromáticos.



**Figura 1** Estructura ión carbonio  
**Fuente:** Gil, M. (2001)

### 1.2.1 Tolueno.

El tolueno es un compuesto aromático y el alto contenido de estos compuestos en las fracciones de destilados intermedios disminuye su calidad. En el caso del diésel no contribuye al índice de cetano, pero contribuye significativamente a la formación de emisiones dañinas<sup>14</sup>. En la Figura 2 se puede apreciar la estructura del tolueno, que está formado por siete átomos de carbono y ocho de hidrógeno, además consta de un anillo que es característico de los compuestos aromáticos.



**Figura 2** Estructura del tolueno.  
**Fuente:** Leveland. (2008)  
**Fórmula semidesarrollada:** C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>CH<sub>3</sub>

El tolueno es un líquido incoloro a temperatura y presión al ambiente, muy volátil e inflamable que al hacer contacto con el aire forman mezclas explosivas, posee un olor dulce e irritante esto es característico de los compuestos aromáticos que presentan en sus cadenas anillos bencénicos. Es un compuesto que se encuentra en los destilados del petróleo, el tolueno no reacciona con ácidos o bases diluidos y no es corrosivo, sin embargo es muy perjudicial para la salud humana debido a sus vapores<sup>7</sup>.

### 1.3 Procesos catalíticos.

Para llevar a cabo un proceso catalítico se debe considerar al menos tres zonas interactuando entre sí, las cuales forman el sistema catalítico global, según lo ilustra la Figura 3. La primera zona es la correspondiente al material sólido que debe presentar elevada área superficial que generen sitios activos denominado catalizador. Una segunda zona es la interface sólido - fluido donde ocurre la transformación química, y la tercera zona donde se suministran los reactantes y se generan los productos<sup>15</sup>.

El catalizador es un medio añadido, para acelerar una reacción química y a la vez disminuir la energía de activación, sin modificar los reactivos y productos<sup>16</sup>.



**Figura 3** Zonas que conforman la acción catalítica global.

**Fuente:** Suárez, L. (2002)

Como ocurre una reacción de catálisis dentro de un reactor, primero el hidrogeno molecular se absorbe en la superficie molecular y se disocia en átomos de hidrógeno, los dobles enlaces del tolueno se absorben en el catalizador mediante sus enlaces  $\pi$  formando un complejo con los átomos metálicos, se transfieren los átomos de hidrogeno del metal a los átomos de los dobles enlaces del tolueno formando intermediarios parcialmente reducidos C-H y un enlace  $\pi$  carbono-metal finalmente se transfieren los segundos átomos de hidrogeno del metal al segundo carbono dando un alcano como producto<sup>17</sup>.

Este proceso catalítico tiene una amplia importancia en los procesos petroquímicos de la refinación del crudo, de manera que la catálisis se constituye en un actor fundamental del desarrollo de nuestra sociedad, tanto en el presente como para futuras generaciones. Esta ciencia se encuentra inmersa en el estudio de la velocidad con la que se dan las reacciones químicas, dentro de lo cual se

encuentran sustancias denominadas catalizadores, cuya función es disminuir su energía de activación y formar productos<sup>18</sup>.

### **1.3.1 Catálisis heterogénea y homogénea.**

Dependiendo del tipo de catalizador se puede dar dirección a las reacciones químicas para una determinada finalidad, reduciendo así la formación de subproductos no deseados en un proceso industrial.

Las reacciones catalíticas se clasifican según las fases del catalizador y el sustrato en:

#### **Heterogénea.**

El catalizador se encuentra en una fase distinta al sustrato, donde en la catálisis heterogénea implican la adsorción de los reactivos. Así la reacción tiene lugar en la superficie del catalizador y la desorción de los productos de la reacción hacia el medio reaccionante. Industrialmente en la catálisis heterogénea se usa metales soportados para disminuir la energía de activación favoreciendo la rapidez de una reacción química. De acuerdo al tipo de catalizador y a los fenómenos asociados a éste, se puede obtener de manera selectiva productos específicos, por lo general de mayor valor agregado y que son aplicados en la industria química<sup>5</sup>.

#### **Homogénea.**

El catalizador se encuentra en la misma fase que el sustrato puede ser líquido - líquido. El uso de un catalizador homogéneo, ya sea básico o ácido requiere varios procesos de separación, ya que éste es soluble en el medio de reacción y como resultado se presenta la formación de una sola fase. Industrialmente, el NaOH y KOH son los catalizadores homogéneos alcalinos más usados, debido a que alcanzan altas conversiones (98%). Entre los catalizadores homogéneos ácidos más utilizados, se encuentran el ácido sulfúrico concentrado y el ácido sulfónico<sup>19</sup>. En la Tabla 1 se describe brevemente las principales ventajas y desventajas sobre estos dos sistemas catalíticos.

**Tabla 1 Comparación entre los dos sistemas de catálisis homogénea y heterogénea.**

<b>Catálisis heterogénea</b>	<b>Catálisis homogénea</b>
<ul style="list-style-type: none"> <li>• Catalizadores y reactantes se encuentran en estados físicos y fases diferentes.</li> <li>• El catalizador no se distribuye con facilidad y su movilidad es baja en el sistema.</li> <li>• El coeficiente de velocidad es proporcional al área superficial del catalizador, como a la velocidad de difusión de los reactantes y productos, sobre la superficie del catalizador.</li> <li>• Trabaja a condiciones de reacción más drásticas que compensen la actividad menor del catalizador.</li> <li>• El costo de este es generalmente alto, sin embargo lo que motiva su aplicación extensiva es su bajo impacto ambiental dado la recuperación y reutilización del sólido.</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Catalizadores y reactantes se encuentran en el mismo estado físico y en la misma fase.</li> <li>• El catalizador está distribuido uniformemente a lo largo del sistema y su movilidad es igual a la de los demás componentes.</li> <li>• El coeficiente de velocidad es proporcional a la concentración de catalizador en el sistema.</li> <li>• Permite obtener efectivamente productos a bajas condiciones energéticas.</li> <li>• A un bajo costo pero con el inconveniente de la generación de subproductos solubles, por lo que es altamente contaminante, además que se requieren etapas adicionales de purificación del producto.</li> </ul>

Fuente: Gil, M. (2001)

Por otra parte se hace referencia a los métodos comúnmente utilizados para la elaboración de catalizadores, los cuales se resumen en la Tabla 2.

**Tabla 2. Tipos de catalizadores.**

<b>Catalizadores naturales.</b>	<b>Catalizadores Calcinados.</b>	<b>Catalizadores impregnados y calcinados.</b>	<b>Catalizadores precipitados.</b>
<p>Generalmente en este tipo de catalizadores se ha empleado arcillas y tierras de diatomáceas estos materiales naturales han sido sometidos a tratamientos químicos.</p>	<p>Son productos de descomposición de un compuesto químico llevado a altas temperaturas.</p>	<p>Se comienza con la impregnación de una suspensión de alúmina sobre un soporte y se procede a calentar a temperaturas moderadas.</p>	<p>Se genera a través de la precipitación de un compuesto insoluble y es lavado varias veces para la formación de un catalizador, debido a esta precipitación en el soporte obtenemos un catalizador disperso y activo.</p>

Fuente: Gill M. (2001)

### **1.3.2 Catalizadores bifuncionales para hidro - deshidrogenación.**

Las características fundamentales que ha de poseer un catalizador bifuncional para hidro- deshidrogenación son actividad, selectividad y estabilidad. En general, estos catalizadores utilizan metales preciosos como el platino, paladio,

rodio, etc., que deben ser preparados sobre soportes de elevada superficie específica.

Los factores que afectan el desempeño de un catalizador son: el tipo de metal a usar entre los cuales se encuentra Pd, Pt, Ni, Rh, Cu y Ru. Es así que dependiendo del tipo de catalizador el soporte a usar puede ser: alúmina, carbón activado, titanio y sílice.

Son varios estudios realizados en torno a hidrogenación catalítica, así por ejemplo Paredes, L. (2003) realizó estudios sobre un catalizador de níquel y cobre soportados en arcilla y alúmina para la hidrogenación de aceite. Es así que reporta una actividad del catalizador con una fracción molar teórica de 0.75 con respecto al níquel soportado en arcilla. Así se observa una disminución del índice de yodo del aceite de girasol desde 84.28 hasta 56.95 en un período de 4 horas.

Mientras en los catalizadores soportados en alúmina existe una reducción del índice de yodo desde 84.59 hasta 64.94 en el mismo período de tiempo, es así visible los resultados excelentes que presenta la arcilla<sup>20</sup>.

Así también se conoce del trabajo realizado en la Universidad de Caracas, que consiste en la puesta en marcha de una planta piloto para determinar las condiciones óptimas de operación en la hidrogenación de tolueno usando catalizadores de Pt/HZSM-5 y Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Se emplearon catalizadores de Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (reformación de Naftas), Ni Mo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (comercial) y Co-Mo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (comercial) para la determinación de condiciones óptimas de operación. Así las pruebas experimentales realizadas por Gil Valcárcel, M. (2001) demostraron que el catalizador Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> es el más activo para la hidrogenación de tolueno, con velocidad espacial óptima de 7,2 h<sup>-1</sup>, conversión máxima del 27%, a 200°C y 1 atm. Seguido de los catalizadores de Ni-Mo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y Co-Mo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> con 16% e inferiores al 1% de conversión, respectivamente, a 240°C y 5 atm.

Finalmente, Jiménez, C. (2005) ha reportado el efecto de los compuestos azufrados en la hidrogenación de bifenilo, utilizando catalizadores de paladio-platino soportado en óxido mixto de titania-circonia Pd-Pt/TiO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub>. Los cuales fueron preparados mediante impregnación incipiente con 1% peso de metal y calcinados a 400 °C. Sus propiedades catalíticas fueron evaluadas en un reactor batch a 300°C para la hidrogenación del bifenil, y a 320°C para la hidrosulfuración de dibenzotiofeno y 4,6-dimetildibanzotiofeno con pH 2 y 56 atm. Concluyendo que los catalizadores en presencia de S, la inhibición es significativa sobre los catalizadores soportados en TiO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub>. Sin embargo, el

catalizador de Pd-Pt/TZ64 presenta mayor resistencia al S que el catalizador de Pd-Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, considerando la diferencia de ppm de S entre ambos experimentos. La mayor resistencia al S puede atribuirse a efectos del óxido mixto<sup>21</sup>.

### 1.3.3 Propiedades de catalizadores hidro-deshidrogenantes.

Las principales propiedades fisicoquímicas de estos catalizadores se resumen en un conjunto de propiedades tales como:

Alta selectividad es decir favorecer a la formación de los productos deseados.

Alta actividad tener mayor conversión de reactivos en productos en un corto tiempo.

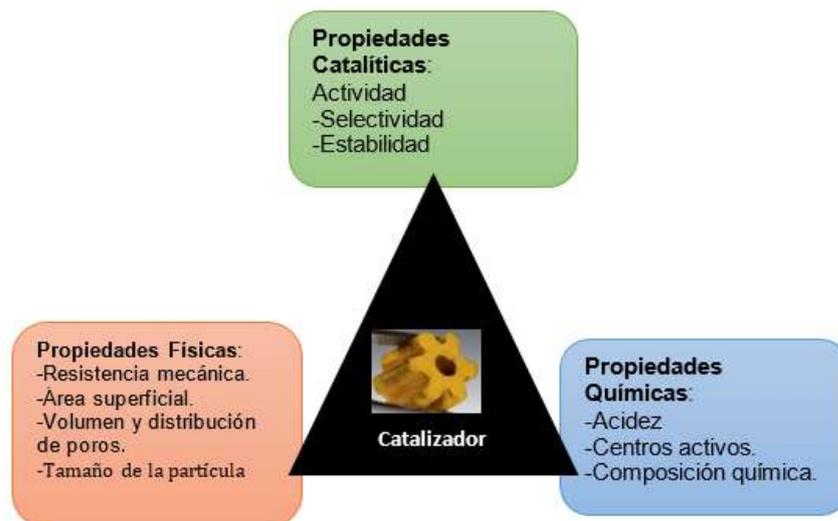
Tiempo de vida es el tiempo de duración en actividad del catalizador además genera la reducción de pérdidas por tiempos de inactividad.

Una buena porosidad y elevada superficie específica para dispersar los sitios activos.

Resistencia a altas temperaturas y a sus variaciones según el proceso a realizar.

Resistencia mecánica porque el catalizador debe soportar el peso del resto de catalizadores al momento de ser colocados en el reactor.

Resumen de la clasificación de las propiedades ideales que ha de poseer un catalizador en la Figura 4.



**Figura 4** Propiedades ideales de un catalizador.

**Fuente:** Suárez L. (2002)

### **1.3.4 Componentes de los catalizadores hidro-deshidrogenantes.**

#### **1.3.4.1 Promotores.**

Son sustancias líquidas o sólidas que se incorporan en cualquier parte del proceso de elaboración de catalizadores, como un segundo componente que presenta propiedades aditivas e intensifica la actividad del catalizador, y así algunos promotores son agregados para retardar reacciones indeseables.

#### **1.3.4.2 Soportes.**

Es una sustancia inerte que sirve de sostén del catalizador es decir no altera una reacción química. Consta de elevada área superficial de contacto, y debe contribuir a la dispersión uniforme del catalizador. Por lo general son sólidos porosos tales como: piedra pómez, porcelana, tierras de diatomáceas, carbón activado, gel de sílice, cuarzo, caolín, silicatos, sulfatos de magnesio y bario, zeolitas y arcillas.

Existen varios tipos de soportes con excelentes propiedades y áreas superficiales que contribuyen a la elaboración de catalizadores, dentro de los que se puede mencionar dos: arcillas y alúmina.

##### **1.3.4.2.1 Arcillas.**

Es así como las arcillas se constituyen potenciales soportes para catalizadores, que se caracterizan por alcanzar plasticidad al ser mezcladas con el agua y al secarse mantienen su forma. Las cuales están formadas por unidades laminares incorporadas por fuerzas van der Waals, que contienen óxidos de silicio hierro magnesio, aluminio, sodio y potasio. En la Tabla 3 se resumen la superficie específica asociada a diferentes tipos de arcillas, que permiten la generación de sitios metálicos activos porque existe una dispersión adecuada del metal dentro del soporte de arcilla<sup>22</sup>.

Por otra parte, vale la pena recalcar que el Ecuador es un país muy rico en estos minerales, por lo que se constituiría en un recurso fundamental para el desarrollo tecnológico e industrial del país.

El material arcilloso proviene de la alteración por neo formación de cenizas del volcanismo andino<sup>23</sup>, y su composición varía según el lugar de origen. Las rocas arcillosas existentes en el Ecuador, y según su origen son, básicamente de cuatro tipos<sup>24</sup>:

-Arcillas formadas por alteraciones de las rocas volcánicas y piro plásticas y ácidas; este tipo de arcillas, formado principalmente por los minerales del grupo de la caolinita.

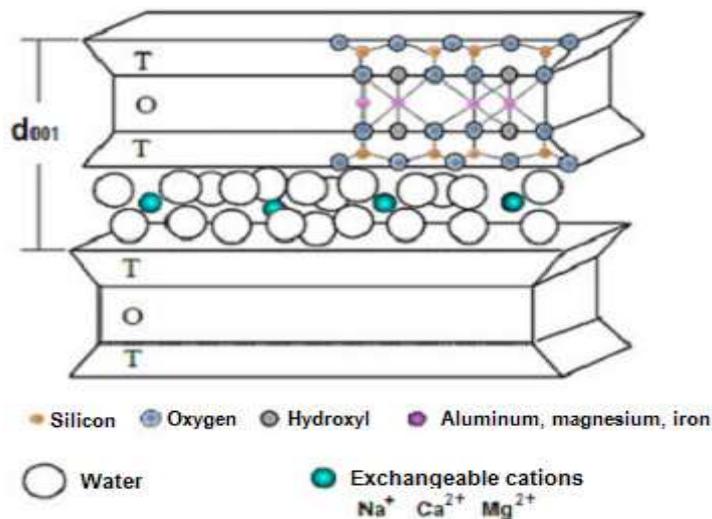
- Arcillas formadas por la alteración de las rocas intrusivas ácidas.
- Arcillas illíticas de génesis marina.
- Arcillas montmorillonitas formadas por la alteración de las tolas volcánicas.

**Tabla 3. Superficie específica de diferentes tipos de arcilla.**

Tipo de arcilla	S <sub>e</sub> (m <sup>2</sup> .g <sup>-1</sup> )
Caolinita	15
Halloisita	60
Illita	30
Vermiculita	80-750
Montmorillonita o bentonita	80-300
Sepiolita	100-240
Paligorskita	100-200
Esmectita	800

Fuente: García et al. (2006)

De esta manera se puede evidenciar grandes áreas superficiales asociadas a una de las familias de las montmorillonitas, la bentonita conocida así por el nombre comercial mientras que su nombre común es esmectitas. Estas tienen la capacidad de adsorción de iones, le atribuyen usos en la limpieza de líquidos y elaboración de catalizadores para la industria petrolera en el proceso de cracking. Así data de 1970 en Houston (Texas) el inicio de una planta de fabricación de montmorillonita sintética, que produce un interestratificado al azar illita / montmorillonita con un área superficial entre 110-160 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup> 25.



**Figura 5** Esquema de una montmorillonita TOT.

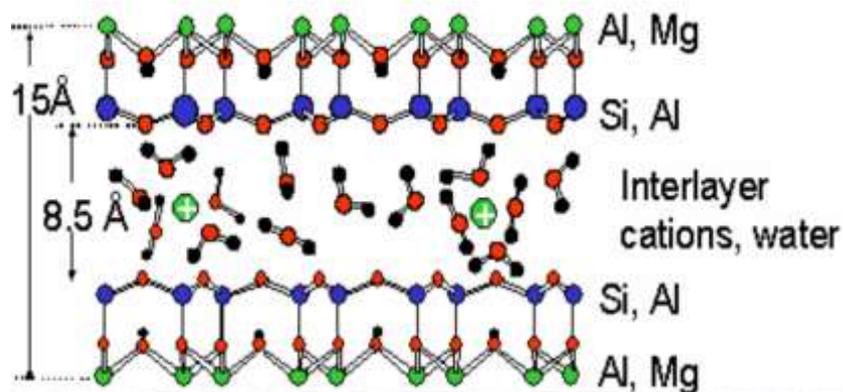
Fuente: Silva S. (2012)

La montmorillonita tiene una estructura 2:1, por lo que posee una lámina octaédrica central de alúmina unida entre dos hojas tetraédricas silíceas externas<sup>26</sup>, según se muestra en la Figura 5. Esta forma de organización conocida como estructura T: O: T o 2:1 representa las dos redes tetraédricas que flanquean la red de octaedros.

Estos materiales se caracterizan por ser capaces de captar cationes procedentes de fertilizantes como  $K^+$ ,  $NH_4^+$ , macronutrientes como  $Ca^{2+}$  y  $Mg^{2+}$  y micronutrientes como  $Cu^{2+}$  y  $Zn^{2+}$ . Además poseen una capacidad de retención de agua óptima, que pueden captar fertilizantes y también materia orgánica de forma que se ralentizan los procesos de oxidación; así como también actúan en la retención de elementos metálicos<sup>27</sup>.

Las esmectitas están formadas en su estructura por aluminosilicatos laminares cuya estructura se configura por el apilamiento de unidades octaédricas principalmente de aluminio (Al) en forma de red, en medio de dos planos de tetraedros de silicio (Si), en que se encuentran cationes de compensación simples<sup>28</sup>, según lo evidencia la Figura 6.

En base a su comportamiento y propiedades fisicoquímicas así como a su capacidad de hinchamiento, se clasifican en altamente hinchables o sódicas, poco hinchables o cálcicas y moderadamente hinchables o intermedias.

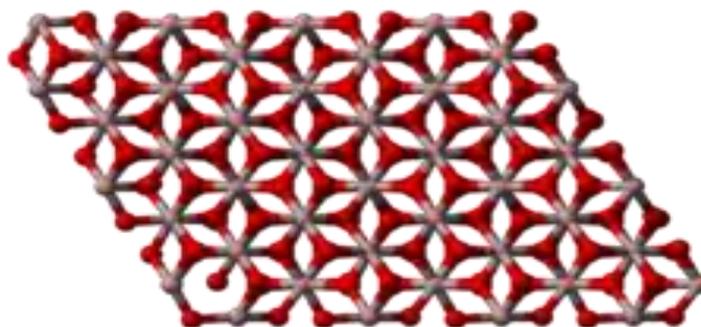


**Figura 6** Esquema de una esmectita.  
**Fuente:** Rodas M. (2009)

#### 1.3.4.2.2 Alúmina.

La alúmina es el óxido de aluminio ( $Al_2O_3$ ), en que los cristales de óxidos de aluminio presentan generalmente una estructura cristalina de forma hexagonal, según se observa en la Figura 7.

Cabe recalcar que las principales formas comerciales de alúmina tienen entre 100 m<sup>2</sup> y 400 m<sup>2</sup> de área por gramo. Se encuentra libre en la naturaleza en forma de corindón, las alúminas activadas tienen resistencia excepcional al calor y conservan su área a 800 °C por su elevada área superficial presentan gran uso en la elaboración de catalizadores<sup>29</sup>.



**Figura 7** Estructura cristalina de una alúmina.  
**Fuente:** Paglia G. (2004)

### **1.3.5 Metal hidro/deshidrogenante Paladio.**

El paladio por su parte es un metal precioso usado hace más de un siglo como catalizador, debido a que sus condiciones de reacción son suaves y a su bajo precio en relación a otros metales. Su propiedad más importante es la de adsorber gases, especialmente el H<sub>2</sub>, hasta 900 veces su volumen a temperatura ambiente y a la vez es un medio en el cual el hidrógeno difunde con relativa facilidad lo que ha condicionado claramente su uso químico desde su descubrimiento<sup>30</sup>.

### **1.4 Mecanismos que intervienen en el proceso de hidrogenación catalítica.**

Las variables principales a controlar en un proceso catalítico es el contacto directo que existe dentro del reactor entre reactivos y catalizador, la temperatura, la presión y la velocidad espacial son las condiciones a controlar. Así en el caso de reacciones heterogéneas en las superficies de los catalizadores son sólidos porosos con sitios activos generados por metales. Estos pueden atraer los átomos ya sean en estado líquido o gases circundantes, fenómeno que se lo denomina adsorción. Es decir, la unión de una molécula ya sea gas o líquida a la superficie de un sólido. De manera que existen dos tipos de adsorción química o quimisorción, física o fisisorción<sup>31</sup>.

#### **1.4.1 Quimisorción.**

Langmuir propuso en 1916 la quimisorción como un proceso de adhesión de una molécula a la superficie mediante fuerzas de valencia del mismo tipo que las que

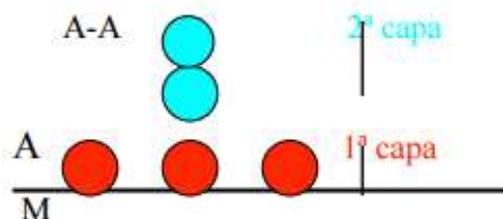
se presentan entre átomos en las moléculas, es decir enlaces químicos covalentes<sup>32</sup>.

En la quimisorción se forman enlaces químicos entre las moléculas de adsorbato y localizaciones específicas de la superficie del adsorbente, también llamadas sitios activos<sup>33</sup>. Así por ejemplo se ha reportado átomos de hidrógeno enlazados a átomos metálicos, lo cual pone en evidencia que los metales que quimisorben H<sub>2</sub> catalizan la reacción de intercambio, es decir la formación de los productos<sup>31</sup>.

#### 1.4.2 Fisisorción.

La fisisorción involucra a fuerzas que atraen a las moléculas del fluido a la superficie sólida, éstas son generalmente débiles como las de Van der Waals (interacciones dipolares, dispersión y/o inducción). De manera que el calor desprendido durante el proceso de adsorción es del mismo orden de magnitud que el calor de condensación, de 0.5 a 5 kcal/mol g. El equilibrio entre la superficie sólida y las moléculas del gas se alcanza con rapidez, siendo fácilmente reversible, debido a que los requerimientos de energía son muy pequeños<sup>32</sup>.

La fisisorción se produce en multicapas, ya que sobre una capa de gas fisisorbida puede adsorberse otra. La entalpía de adsorción ( $\Delta H_{ads}$ ) para la primera capa viene determinada por las fuerzas entre adsorbente (M) y adsorbato (A), mientras que la  $\Delta H_{ads}$  para las capas siguientes depende de las interacciones A-A y por tanto es similar a la entalpía de condensación<sup>31</sup>. Así la Figura 8 representa la formación de las multicapas que ocurre en la fisisorción.



**Figura 8** Esquema de la fisisorción.  
**Fuente:** J. Bertrán, et al.

**CAPITULO II**  
**MATERIALES Y METODOLOGÍA**

## **2.1 Pretratamiento de esmectitas.**

### **2.1.1 Selección de la esmectita.**

La selección de la esmectita se llevó a cabo gracias a la información brindada por el departamento de Geología Minas de la Universidad Técnica Particular de Loja<sup>34</sup>, Con base en los resultados de investigación sobre los puntos en los que se encuentran yacimientos de material arcilloso.

### **2.1.2 Pretratamiento de mineral arcilloso.**

El pretratamiento de la esmectita consiste en el secado, disgregación y eliminación de limos y arenas, acorde a las siguientes etapas:

#### **2.1.2.1 Secado.**

El secado consiste en retirar la humedad existente en el material arcilloso a temperatura ambiente a  $\sim 21^{\circ}\text{C}$ . Cabe la pena recalcar que en este proceso también se retiró la materia orgánica visible contenida en la arcilla (raíces, tallos, hojas, etc.).

#### **2.1.2.3 Disgregación.**

Se disgregó las rocas de arcilla seca utilizando un rodillo con peso de 35 kg y con ayuda de un molino de mano. Se trabajó sobre una superficie plana con pequeños lotes de aproximadamente 1 kg hasta obtener un polvo fino y homogéneo.

#### **2.1.2.4 Tamizado.**

La separación entre partículas finas se basó en poder obtener un sólido de menor tamaño de partícula en el que existe mayor área superficial. Se pasa el polvo obtenido por disgregación por un tamiz Humboldt serie N° 60 ( $\varnothing$  0,25 mm) para eliminar arenas y grava. Posteriormente se emplea un tamiz Humboldt serie N° 200 ( $\varnothing$  0,075 mm) para polvo fino que constituyen los limos y arcillas.

#### **2.1.2.5 Eliminación de limos y arenas.**

Para la eliminación de limos se aplicó la técnica de sedimentación, usando agua destilada, se pudo corroborar que hubo esta separación debido a que el tamaño de las partículas de limos es de  $\varnothing$  0.005 mm y  $\varnothing$  0.002 mm los cuales quedaron suspendidos en la superficie del agua, por tener una densidad inferior a la del agua<sup>35</sup>. Para llevar a cabo esta técnica, se pesó 100gr de polvo fino agitando con 800ml de agua destilada en un vaso de precipitación, con reposo posterior por periodos de 24h. El tratamiento tuvo lugar mediante los lavados de la arcilla repetitivos hasta que el agua fue cristalina.

## 2.2 Elaboración de esponjas a partir de esmectita.

### 2.2.1 Preparación de la suspensión de esmectita.

Para la preparación de la suspensión de esmectita, se realizaron 4 experimentaciones que se detallan la Tabla 4 en las cuales consistieron en variar la relación de porcentaje sólido / líquido %(s/L) y la velocidad de agitación en rpm en un agitador magnético Velp Scientifica por 24 h hasta obtener una suspensión homogénea cabe recalcar que estas experimentaciones se las realizó por duplicado.

**Tabla 4. Experimentos para obtener una suspensión homogénea.**

N°	velocidad de agitación rpm	Relación % s/L
1	400	45/55
2	400	50/50
3	500	45/55
4	500	50/50

Fuente y elaboración La autora.

### 2.2.2 Preparación de las esponjas para impregnar.

Se utilizaron moldes de esponjas sintéticas (poliuretano) y naturales (*Luffa*) provenientes de la especie vegetal *Luffa aegyptiaca*. Las cuales cuentan con hilos entretejidos de material celulósico que al ser recubiertos con la esmectita y posteriormente calcinados permitirán la generación de porosidad en las esponjas cerámicas, a las que se les dio forma cilíndrica con ayuda de un molde metálico (sacabocados). Los moldes de esponjas de poliuretano poseen 1cm de largo por 1 de diámetro. Mientras que las esponjas de *Luffa aegyptiaca* se cortaron en discos de 1cm de diámetro y se apilaron consecutivamente hasta llegar a la altura de 1 cm uniéndolas con hilo de coser. Los materiales usados para la elaboración de las estructuras de esponjas naturales y sintéticas se pueden apreciar en la Figura 9.



**Figura 9** Esponjas naturales y sintéticas.  
**Fuente y elaboración:** La autora.

### **2.2.3 Impregnación de las esponjas con la suspensión de esmectita.**

Se realizó la impregnación incipiente de los moldes de esponjas, sumergiéndolas en la suspensión de esmectita hasta llenar los poros. El exceso se retiró presionando la esponja y haciendo correr un flujo mínimo de aire. Una vez llenos los poros del molde con suspensión, se secó en una estufa marca Pol-Eko a una temperatura de 60°C por 20 min. Este proceso de impregnación se repite por cuatro veces como mínimo para lograr mayor contenido de esmectita en la estructura y final secado por 24h.

### **2.2.4 Calcinación de las esponjas impregnadas con lodo de esmectita.**

Las esponjas recubiertas con esmectita se calcinaron en una mufla marca Thermolyne a temperaturas entre 1000°C y 1100°C. Con la finalidad de determinar el efecto de la temperatura y el tipo de material de partida en una de las propiedades físicas: resistencia mecánica a la compresión de las esponjas cerámicas de *Luffa aegyptiaca* y poliuretano. Se estableció un diseño factorial  $2^2$  (Tabla 5), se expone las combinaciones que se hizo y el número de tratamientos en la Tabla 6, donde se empleó una velocidad de calentamiento de 2°C/minuto para evitar la expansión violenta del agua al cambio de fase y posible ruptura de la estructura. Cabe la pena recalcar que la temperatura máxima de calcinación se mantuvo constante durante 180 minutos para luego realizar el enfriamiento lento hasta temperatura ambiente.

**Tabla 5 Diseño 2<sup>2</sup> para la optimización de variables (temperatura y material).**

<b>Variables</b>	<b>Bajo</b>	<b>Alto</b>
<b>Temperatura</b>	1000	1100
<b>Material esponjas</b>	Poliuretano	Luffa

Fuente y elaboración La autora.

**Tabla 6 Número de tratamientos térmicos con diferente tipo de material.**

<b>N°</b>	<b>Temperatura</b>	<b>Material esponjas</b>
1	1000	Poliuretano
2	1000	Luffa
3	1100	Poliuretano
4	1100	Luffa

Fuente y elaboración La autora.

## **2.3 Caracterización de las esponjas cerámicas.**

### **2.3.1 Resistencia mecánica.**

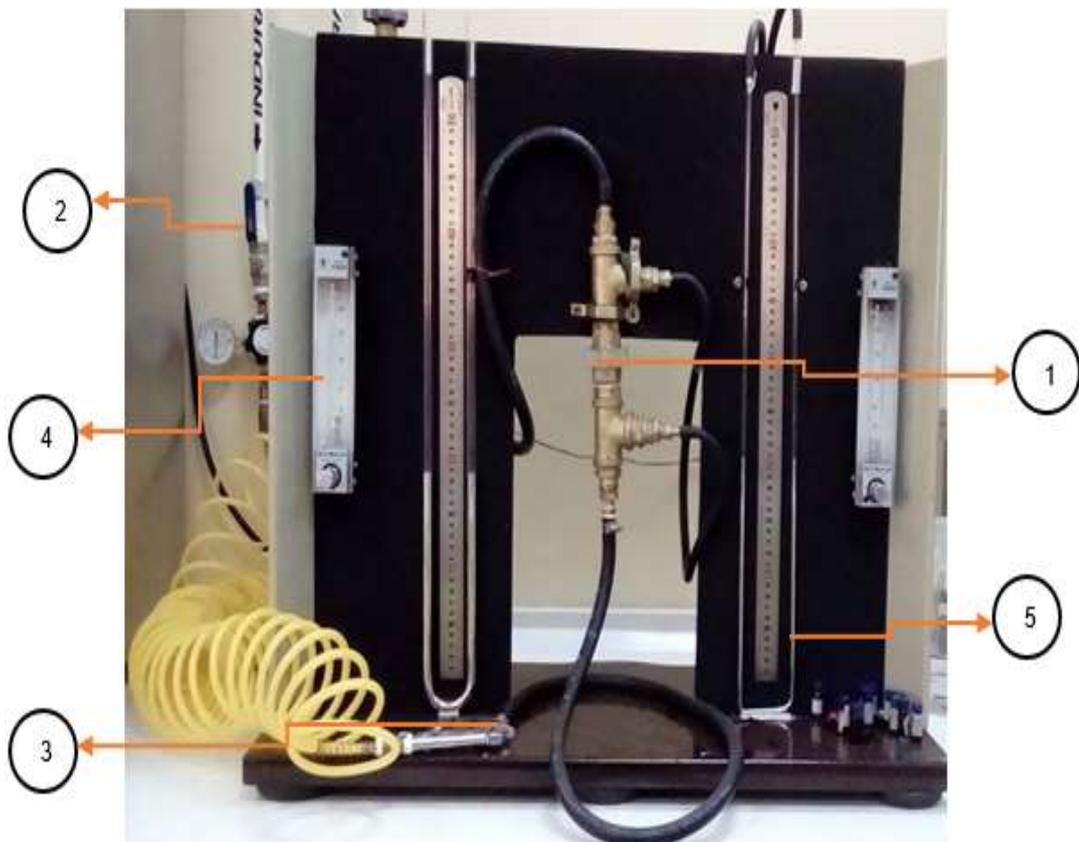
La esponja cerámica es el soporte del catalizador en el cual la resistencia mecánica es un parámetro importante a evaluar. Ya que esta característica establece el peso que puede soportar un catalizador al montar un lecho catalítico en el reactor.

Se utilizaron pesas de diferente masa colocadas sobre la esponja cerámica hasta producir su ruptura. La masa anterior a la ruptura multiplicada por la aceleración de gravedad permite obtener el peso o fuerza de compresión. En la Figura 10 se muestra la forma en la que se apilaron las pesas para medir la resistencia mecánica.



**Figura 10** Esponja cerámica calcinada y rota por las masas de acero.  
**Fuente y elaboración:** La autora.

### 2.3.2 Caída de presión.



**Figura 11** Equipo para la medición de caída de presión.  
**Fuente y elaboración:** La autora.

Se midió la caída de presión en el sistema construido que se muestra en la Figura 11. De manera que en principio se fija la esponja cerámica en la unión de las dos "T" denominado porta muestra (1).

Luego se abre la llave de paso (2) para hacer pasar una corriente de aire por el equipo.

Se conectó la manguera de la tubería de aire comprimido con la entrada del equipo (3) para hacer fluir el aire por la izquierda donde se encuentra el medidor de flujo de aire (4), donde se fijó un flujo de 20 kg/h, la corriente de aire pasa a la parte derecha en la que a través del manómetro (5) se produce una diferencia de altura en las ramas. La diferencia de altura del líquido manométrico en este caso mercurio (Hg), indicó la caída de presión producida por la esponja.

### **2.3.3 Difracción de rayos x.**

Se trituraron las esponjas cerámicas seguidamente se pesó 0.55g y se colocó en el porta muestras para ser analizadas en un Difractómetro de Rayos X (D8 ADVANCE BRUKER) se identificó las diferentes fases cristalinas existentes

## **2.4. Impregnación de las esponjas cerámica con una suspensión de paladio y alúmina.**

### **2.4.1 Preparación de la suspensión de paladio.**

Se procedió a pesar 1.5013 gr de Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> al 5% para mezclar con 5 ml de agua destilada. Se agitó durante 20 minutos hasta obtener una suspensión de paladio/alúmina homogénea como refleja la Figura 12.



**Figura 12** Suspensión de paladio/alúmina al 5%.  
**Fuente y elaboración:** La autora.

### **2.4.2 Impregnación de las esponjas cerámicas.**

La esponja cerámica calcinada a 1100°C se sometió a modificación mediante incorporación de suspensión de Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> al 5% tanto en la superficie como en la parte interna, para aumentar las propiedades hidrogenantes del sólido modificado. La introducción de paladio y alúmina se realizó por recubrimiento o

inmersión en la mezcla, proceso conocido como washcoating (García et al. 2010)<sup>36</sup>. Así se obtuvo el catalizador de Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> soportado en esmectita.

En la Tabla 7 y Tabla 8 se encuentra descrito la cantidad de paladio (Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) absorbido por cada esponja cerámica, el peso se determinó mediante gravimetría que consistió en pesar las esponjas cerámicas sin paladio, luego impregnarlas con la suspensión y calcinarlas a 500°C, volverlas a pesar, mediante la diferencia de estos valores se obtiene el peso de paladio.

**Tabla 7 Pesos de las cantidades de paladio absorbidas en las esponjas de Poliuretano.**

Catalizador en: Esponjas cerámicas de poliuretano. (ECP)	N°	Peso EC	Peso EC+ Pd/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Peso del metal catalizador
	1	1.0001	1.8667	0.8667
	2	1.1222	1.1642	0.042
	3	1.0225	1.0561	0.0336
	4	0.8807	0.9154	0.0347
	5	0.9328	0.9877	0.0549

Fuente y elaboración: La autora.

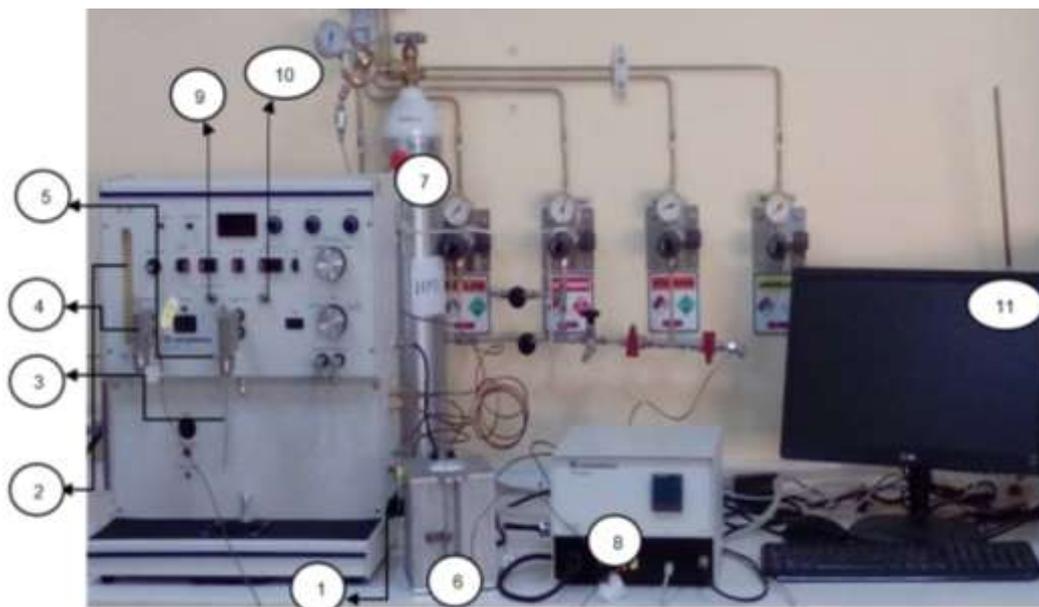
**Tabla 8 Pesos de las cantidades de paladio absorbidas en las esponjas de Luffa.**

Catalizador en: Esponjas cerámicas de Luffa. (ECL)	N°	Peso EC	Peso EC+ Pd/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Peso del metal catalizador
	1	1.0019	1.2152	0.2152
	2	1.3790	1.4314	0.0524
	3	1.4260	1.5071	0.0811
	4	1.7064	1.7949	0.0885
	5	1.6607	1.7849	0.1242

Fuente y elaboración La autora.

## 2.5 caracterización de las esponjas cerámicas modificadas con alúmina y paladio (catalizador de Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> soportado en esmectita).

Se caracterizaron los catalizadores de alúmina y paladio soportados en esponjas cerámicas modificadas acorde a las siguientes técnicas. El equipo Chemisorb 2720 fue usado para estos análisis y se puede apreciar en la Figura 13:



**Figura 13** Equipo TPx ChemiSorb 2720.

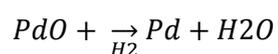
**Fuente y elaboración:** La autora.

### 2.5.1 Reducción a temperatura programada (TPR).

Esta técnica permite determinar la temperatura a la que se reduce el óxido de paladio, impregnado en el soporte alúmina/esmectita a paladio metálico. La reducción se mide mediante el consumo de H<sub>2</sub> que requiere dicho catalizador en una rampa de calentamiento lineal.

La reacción de un óxido de paladio más hidrógeno para la formación de paladio metálico y agua se la representa en **Ecuación 1**:

**Ecuación 1**



Previamente al encender (1) el equipo, se cercioró que circule gas de arrastre argón, fijándose que en el medidor de flujo (2) marque una medida aproximadamente igual 15, que fue usado para el pre tratamiento.

Luego en el reactor de cuarzo (3) se sitúa una masa entre 100 y 300 mg de catalizador (Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> soportado en la esponja cerámica de esmectita). Para eliminar cualquier contaminante existente en la superficie del catalizador se pre trató la muestra, se colocó el reactor en el puerto de preparación (4) a una temperatura de 200°C por una hora, se esperó que se enfríe hasta alcanzar la temperatura ambiente.

Se trasladó el reactor de cuarzo (2) al puerto de análisis (5) y se la coloca en el horno (6) se hace pasar la corriente de gas reductor, mezcla de alta pureza (7)

compuesta por 10% H<sub>2</sub> y 90% Ar a presión de 50 psi. Para lo cual se fija una velocidad de calentamiento de en el controlador PID (8) 10°C/minuto hasta 500° C, manteniendo la temperatura máxima por 60 min.

Finalmente, en el software (11) del equipo permite observa la señal que emite el detector del quipo conforme la temperatura sube.

### **2.5.2 Dispersión.**

Esta técnica es muy importante ya que permite determinar el área superficial activa que contiene dicho catalizador basada en el mecanismo de quimisorción. Es decir cuánto hidrógeno absorbe cada metal de paladio y como éste se distribuye a lo largo de la superficie del soporte de catalizador, generando así los sitios metálicos activos para la respectiva reacción de hidrogenación.

La técnica que usa este equipo está basada en la siguiente **Ecuación 2**, con la cual nos muestra el porcentaje de dispersión que tiene dicho catalizador.

#### **Ecuación 2**

$$\text{Dispersión} = \frac{\text{cantidad de Pd disperso}}{\text{cantidad de paladio total}} * 100$$

Una vez aplicado el procedimiento de reducción del catalizador a 500°C en el reactor de cuarzo (2), se dejó enfriar hasta alcanzar la temperatura ambiente con una corriente de argón a 30psi como gas de arrastre.

Alcanzada la temperatura ambiente se hizo circular por el puerto de análisis (5) el gas de H<sub>2</sub>, se tomó un 1ml del puerto de salida (9) y se inyectó en el puerto de inyección (10). Dicha operación se repitió hasta que la señal emitida por el detector en forma de picos, al menos en tres de ellos posea igual altura.

### **2.5.3 Desorción del Hidrógeno.**

Esta técnica de análisis determina la temperatura a la que el metal de paladio deja libre al hidrógeno, es decir pasa de su forma activa a pasiva.

Se hizo circular por el puerto de preparación (4) el gas Ar a una presión de 15psi y se fijó una velocidad de calentamiento de 10°C/minuto hasta alcanzar 500°C, donde conforme va subiendo temperatura se observar que el pico alcanza la temperatura de desorción de hidrógeno.

#### **2.5.4 Determinación de la superficie específica por adsorción de nitrógeno líquido (Método de un solo punto).**

Esta es una técnica para la caracterización del área superficial específica de los sólidos, relacionando el área total de catalizador y su peso expresado en  $\text{m}^2/\text{g}$  de catalizador

La adsorción física del nitrógeno gas se realiza a la temperatura del nitrógeno líquido ( $-196\text{ }^\circ\text{C}$ ), hasta alcanzar una monocapa. Luego se determina la masa de nitrógeno adsorbida, el número de moles y con el número de Avogadro para calcular el número de moléculas adsorbidas. Finalmente, el área de la molécula de nitrógeno permite determinar la superficie específica.

Primero se encendió el equipo asegurándose que el gas de arrastre helio esté circulando. Realizando un pre tratamiento a temperatura de  $200\text{ }^\circ\text{C}$  en el puerto de preparación (4) para limpiar la superficie y eliminar el agua en el catalizador.

Se dejó enfriar por una hora hasta alcanzar la temperatura ambiente y se trasladó al reactor (tubo en U de cuarzo) (2) al puerto de análisis (5). Se hizo fluir el gas de arrastre que es una mezcla 10% He y 90% N hasta estabilización.

Posteriormente, se colocó el nitrógeno líquido a una temperatura de  $-196\text{ }^\circ\text{C}$ , siendo así que el detector del equipo genera una señal de pico que es la adsorción.

Finalmente, al retirar el nitrógeno líquido se genera el pico de desorción, ya que el sistema detecta un calentamiento a temperatura ambiente, dado que este pico es simétrico se tomó como referencia.

#### **2.6 Evaluación de la actividad catalítica de las esponjas cerámicas modificadas con alúmina y paladio (catalizador de $\text{Pd}/\text{Al}_2\text{O}_3$ soportado en esmectita).**

Ya que se pretende obtener esponjas cerámicas con propiedades bifuncionales, se propone realizar su evaluación en la hidrogenación selectiva de tolueno en la planta de reformado catalítico a escala de laboratorio.

Este proceso se resume en el hecho de que el  $\text{H}_2$  es adsorbido disociativamente en dos sitios metálicos del catalizador. Un átomo de hidrógeno se adiciona a un átomo de carbono del tolueno, dejando una especie monoadsorbida, designada como un estado parcialmente hidrogenado. La adición de un segundo átomo de hidrógeno forma metil-ciclohexadieno, si se continua hidrogenando formaría

metil-ciclohexeno y la saturación total del anillo daría como producto el metil-ciclohexano.

### 2.6.1 Montaje de un sistema para la evaluación de la actividad catalítica de las esponjas funcionalizadas con paladio y alúmina.

La planta a escala laboratorio que se dispone para la evaluación de la actividad catalítica del catalizador obtenido, se la puede observar en la Figura 14.



**Figura 14** Planta de evaluación catalítica.  
**Fuente y elaboración:** La autora.

Para hacer esta evaluación catalítica se siguió el siguiente procedimiento:

Se pesó el catalizador de Pd/alúmina esmectita previamente calcinados a 500°C en una mufla modelo: F48055\_60 marca: Thermolyne Scientific se los envolvió en lana mineral para cargar en el reactor (1).

Se realizó la carga de catalizador en el reactor (2) donde antes de llegar a la zona del lecho catalítico es decir la zona isotérmica que mide 3cm a 5cm se rellenó con perlas cerámicas, luego se colocó el catalizador envuelto en lana mineral y se procedió a rellenar con perlas cerámicas se acopló el reactor a la planta de evaluación catalítica.

Seguidamente se percató de abrir las bombonas de los gases a trabajar, se encendió la planta de evaluación catalítica con la llave de encendido (2) y se dio apertura con panel de inicio (3).

Una vez concluido con el montaje del catalizador y encendido se hizo circular una corriente de nitrógeno a 50 psi abriendo las válvulas de aguja de paso (4) (8) y (10) para purgar el sistema por 15min fijando en el controlador PID (11) una temperatura de 100°C con la finalidad de eliminar el oxígeno existente en el sistema.

Se calculó y fijó el flujo de tolueno (6) en la bomba del HPLC (5), empleando la **Ecuación 3**. En la que la velocidad espacial es igual flujo de tolueno proporcional a la masa de catalizador, expresada en  $L * h^{-1} g^{-1}$ .

**Ecuación 3**

$$VEHP = \frac{m \text{ tolueno}}{w \text{ catalizador}}$$

Donde:

VEHP= Velocidad espacial.

m = Flujo másico del tolueno.

w = Peso de catalizador.

Una vez calculado el flujo másico del tolueno (6) se calculó el flujo volumétrico con la siguiente **Ecuación 4**:

**Ecuación 4**

$$v \text{ tolueno} = m \text{ tolueno} * d \text{ tolueno}$$

Donde:

v tolueno = Flujo volumétrico del tolueno.

d tolueno = Densidad del tolueno.

Consecutivamente se calcula las moles de tolueno (6) con la **Ecuación 5**:

**Ecuación 5**

$$n \text{ tolueno} = \frac{m \text{ tolueno}}{wf \text{ tolueno}}$$

Donde:

n = Moles de tolueno.

wf = Peso fórmula.

Inmediatamente se calculó las moles de hidrogeno para lo cual se fijó relación  $H_2$ /tolueno = 4 usando la siguiente **Ecuación 6**:

**Ecuación 6**

$$n \text{ hidrógeno} = n \text{ tolueno} * \frac{H_2}{\text{tolueno}}$$

Donde:

n hidrógeno= moles de hidrógeno

Últimamente se calculó el flujo de  $H_2$  con la siguiente **Ecuación 7**, la cual describe a la de los gases ideales, seguidamente se ajustó con el dato obtenido el flujo de  $H_2$  mediante la válvula de aguja reguladora (10).

**Ecuación 7**

$$P * V = N * R * T$$

Donde:

P= Presión del ambiente.

V= Volumen de Tolueno.

N= Moles totales.

T= Temperatura del ambiente.

R= Constante de los gases ideales.

Se establece en el controlador (11) una temperatura de operación de 130°C que es la temperatura a la que va a calentar el reactor.

Se dejó correr la reacción por 2h hasta tomar la primera muestra del producto obtenido, abriendo la válvula de aguja (12), después de la primera muestra recogida se espera tiempos de 40 minutos para tomar las demás muestras, este proceso duro 7h.

Finalmente, las muestras fueron analizadas en el equipo de Cromatógrafo de Gases (CG) acoplado al detector de masas y al fid, del Departamento de Química de la Universidad Técnica Particular de Loja.

En función a los resultados provenientes de la cromatografía de gases, se calculó la conversión de tolueno en metil ciclo hexano alcanzado con el catalizador Pd/ alúmina esmectita, con la ¡Error! No se encuentra el origen de la referencia.

**Ecuación 8**

$$X = \frac{\Sigma A_i}{\Sigma A_i + A_i. \text{metil tolueno}}$$

% X= Porcentaje de conversión

A<sub>i</sub> = Área

**CAPITULO III**  
**DISCUSIÓN DE RESULTADOS**

### 3.1 Elaboración de esponjas a partir de esmectita.

#### 3.1.1 Preparación de la suspensión de esmectita.

El mejor resultado obtenido de estas cuatro experimentaciones mencionadas con anterioridad en la Tabla 4; la experimentación número 3 es la mejor porque se visualizó una mezcla homogénea y estable, apta para realizar la impregnación en los moldes de esponjas, donde la relación adecuada es de 45% esmectita y 55 % agua destilada, bajo estas condiciones la suspensión se adhiere con facilidad a la superficie de los moldes de esponjas de *Luffa aegyptiaca* y poliuretano.

A lo que se puede acotar que Cabrera, C. (2015) reporta que al trabajar con esta relación obtuvo buenos resultados al momento de la impregnación<sup>26</sup>.

#### 3.1.2 Optimización de condiciones de trabajo.

Para la optimización de condiciones de trabajo se evaluaron dos factores temperatura de calcinación y material de partida donde se identificó la influencia de las variables, sobre la resistencia mecánica a la compresión que las esponjas cerámicas presentan, con las cuales se realizaron 4 tratamientos por duplicado, según lo descrito en la Tabla 9 en los tratamientos 3 y 4 se tiene mayor resistencia con relación a los demás tratamientos.

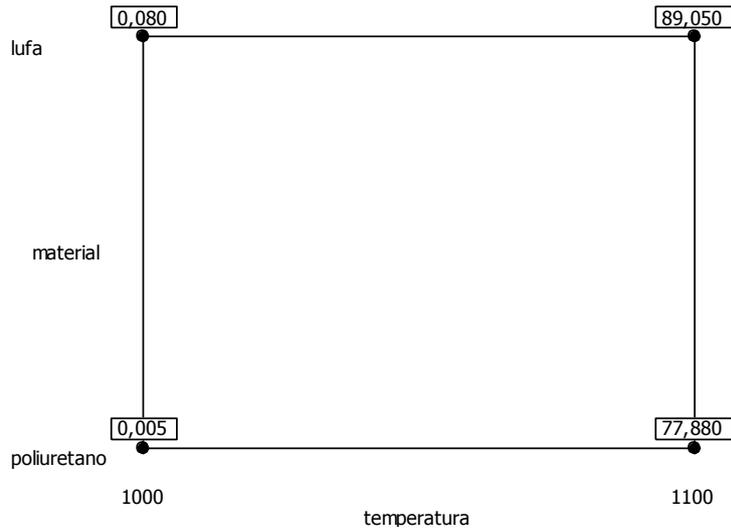
**Tabla 9 Resultados optimizados de las condiciones de trabajo.**

N°	Temperatura De calcinación °C	Material esponjas	Resistencia Newton (N)	Código P1M2
1	1000	Poliuretano	0,005	ECP
2	1000	Luffa	0,008	ECL
3	1100	Poliuretano	78	ECP
4	1100	Luffa	89	ECL

Fuente y elaboración La autora.

Así mismo mediante un análisis ANOVA se realizó una gráfica de cubos que se visualiza en la Figura 15 la cual es obtenida de un software (MINITAB 16) y representa una analogía, donde la temperatura ideal para obtener una buena resistencia mecánica a la compresión, en las esponjas cerámicas independientemente del tipo de material que se use es a la temperatura de 1100°C. Es así que se compara con lo que reporta Cabrera C, (2015) que con temperaturas superiores a 1000 °C aparece la fase cristalina alfa alúmina corindón que le proporciona una mayor resistencia mecánica a la compresión en las esponjas cerámicas.

### Gráfica de cubos (medias de los datos) para resistencia

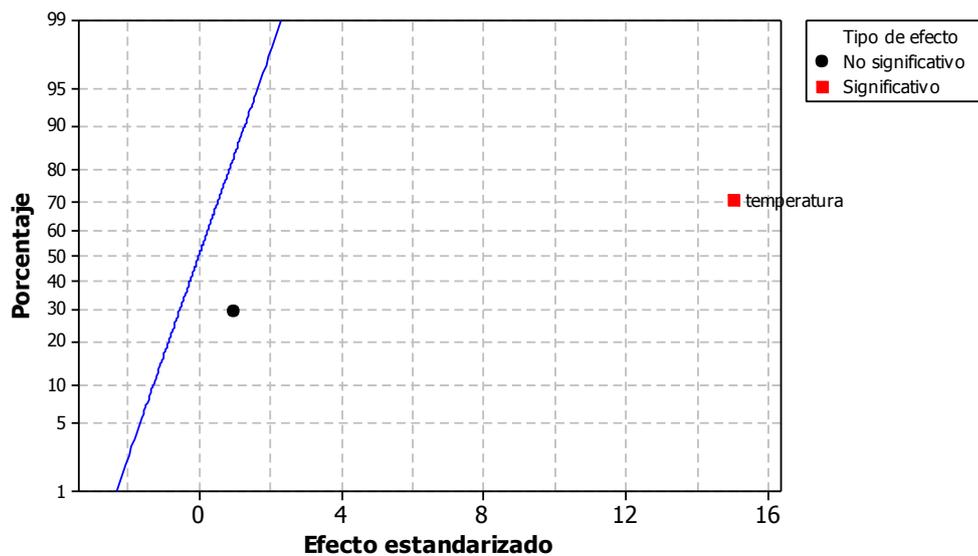


**Figura 15** Gráfica de cubos (medias de los datos) para la resistencia.  
**Fuente:** Adaptado desde análisis ANOVA programa MINITAB16.  
**Elaboración:** La autora.

La Figura 16 describe que la temperatura influye significativamente en la resistencia, mientras que el tipo de material ya sea *Luffa* o poliuretano es no significativo en la resistencia a la compresión que desarrollan las esponjas cerámicas.

### Gráfica normal de efectos estandarizados

(la respuesta es resistencia, Alfa = 0,05)



**Figura 16** Análisis de la varianza gráficamente.  
**Fuente:** Adaptado desde análisis ANOVA programa MINITAB16.  
**Elaboración:** La autora.

Es así que en la Tabla 10 se muestra el análisis de varianza con el cual encontramos el valor de Fisher <sup>12</sup> igual a 115.8 y 230.6 , mientras que el valor de Fisher calculado en ANOVA programa MINITAB 16 es igual a 161.4

**Tabla 10 Análisis de varianza para la resistencia de las esponjas cerámicas.**

	GL	Suma de cuadrados.	Medidas cuadráticas.	Valor Fo	Valor – P
<b>Efecto Principal</b>	2	7001.43	3500.72	115.79	0.066
<b>2-Vías de Interacción</b>	1	6971.16	6971.16	230.58	0.042
<b>Error Residual</b>	1	30.27	30.27	1	0.500
<b>Error Puro</b>	1	30.23	30.23		

**Fuente:** Adaptado desde análisis ANOVA programa MINITAB16.

**Elaboración:** La autora.

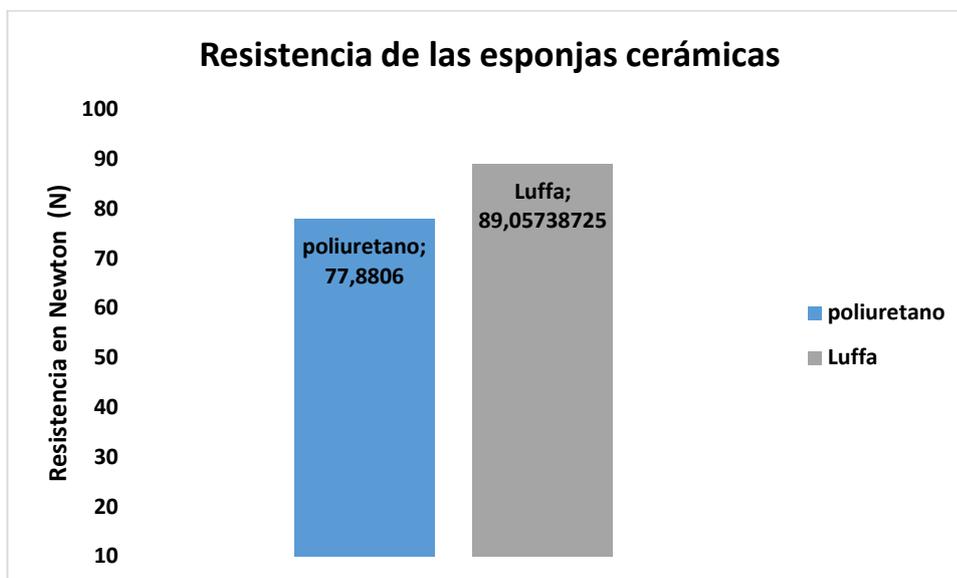
Dado que el valor de Fisher calculado es mayor al obtenido ( $161.14 > 115.8$ ) en cuanto a la temperatura, negamos la primera hipótesis nula y afirmamos la primer hipótesis alternativa (Hi) porque, la resistencia de las esponjas cerámicas si se ve afectada por su temperatura de calcinación.

En cuanto a la variable que es el material de partida (*Luffa* y poliuretano) tenemos que el valor de Fisher calculado es menor al obtenido ( $161.14 < 230.6$ ) se puede decir lo siguiente aceptamos la segunda hipótesis nula y negamos la segunda hipótesis alternativa (Hi) porque, la resistencia de las esponjas cerámicas no se ve afectada por el material natural (*Luffa aegyptiaca*) y sintético (poliuretano).

Evaluadas estas características de calcinación de las esponjas cerámicas, tanto de *Luffa* como poliuretano, se trabajó con las esponjas calcinadas a 1100°C por su alta resistencia a la compresión, lo cual contribuyen con una de las propiedades que debe tener un catalizador y con los dos materiales de partida.

### 3.2 Caracterización de las esponjas cerámicas.

#### 3.2.1 Resistencia mecánica.



**Figura 17** Comparación de la resistencia entre una esponja cerámica de *Luffa aegyptiaca* y de poliuretano.

**Fuente y elaboración:** La autora.

En la Figura 17 se puede observar la esponja cerámica donde se usó el molde de *Luffa*, debido a su estructura que puede absorber más suspensión de esmectita, resiste una fuerza a la compresión de 89.0 N y la de poliuretano una fuerza a la compresión de 77.8 N, de estos resultados se puede concluir que las esponjas cerámicas de esmectitas empleando *Luffa* como molde, presentan una resistencia a la compresión 14% mayor que las obtenidas empleando como molde esponjas de poliuretano. Por ende según los resultados se puede decir que en las dos esponjas cerámicas se obtiene una buena resistencia mecánica, las cuales son adecuadas para ser utilizadas como soportes catalíticos.

#### 3.2.2 Caída de presión.

La Tabla 11 muestra los valores obtenidos de la caída de presión donde se puede apreciar que no existe mucha diferencia entre esponjas cerámicas de poliuretano con las de *Luffa*.

**Tabla 11. Caída de presión de las esponjas cerámicas.**

Esponjas cerámicas	Caída de presión.
<i>Luffa</i>	1.5 mm/Hg
Poliuretano	1.8 mm/Hg

**Fuente y elaboración** La autora.

Así mismo se puede acotar que el material de partida, los moldes de esponjas Luffa y poliuretano generan la porosidad y aportan a la permeabilidad para el paso de los gases y a la baja caída de presión<sup>37</sup>.

Además Cabe mencionar que según Vidal, M et al (2001) la porosidad es una de las variables importantes implicadas en la caracterización de una esponja cerámica, además de ser un factor que ayuda a mejorar la resistencia a elevadas temperaturas.

### 3.2.3 Fluorescencia.

En la Tabla 12 se presentan los resultados de los elementos mayoritarios en porcentaje de óxidos presentes en las esponjas cerámicas y arcilla natural.

**Tabla 12 Análisis por fluorescencia de la arcilla natural y las esponjas cerámicas por porcentaje en óxidos.**

Arcilla natural óxidos	% óxidos	Esponja cerámica Luffa óxidos	% óxidos	Esponja cerámica Poliuretano óxidos	% óxidos
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	13.50	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	15	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	14.80
SiO <sub>2</sub>	72.50	SiO <sub>2</sub>	70.90	SiO <sub>2</sub>	73.90
S	0.71	S	0.11	S	0.51
K <sub>2</sub> O	2.47	K <sub>2</sub> O	2.48	K <sub>2</sub> O	2.60
CaO	0.79	CaO	1.32	CaO	0.96
TiO <sub>2</sub>	0.48	TiO <sub>2</sub>	0.47	TiO <sub>2</sub>	0.49
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	3.87	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	3.85	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	5.67
SnO <sub>2</sub>	0.24	SnO <sub>2</sub>	0.27	SnO <sub>2</sub>	0.23

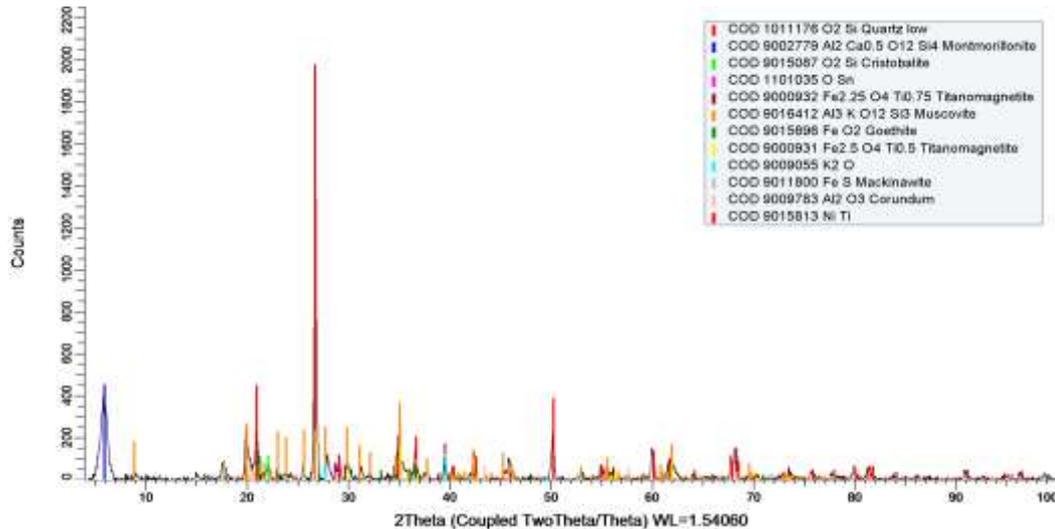
**Fuente:** Bruker -S1 –TURBOSD Hand- hold XRF Analyzers.

**Elaboración:** La autora.

Las esponjas cerámicas al ser calcinadas a 1100°C no presentan mayor diferencia en el porcentaje de compuestos en óxidos, con respecto a la arcilla natural tratada a 60°C. Los óxidos mayoritarios según este análisis son: cuarzo (SiO<sub>2</sub>), corindón (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) y ferrita (FeO<sub>3</sub>), es así que se puede decir que la temperatura no afecta a la composición química que tienen las esponjas cerámicas más bien purifica estos compuestos.

### 3.2.4 Difracción de rayos x.

En los análisis por difracción de rayos x existen fases cristalinas complejas y diversas, presentando una fase amorfa representado por la altura del ruido del fondo y la baja intensidad de las señales<sup>38</sup>.



**Figura 18** Difracción de rayos x (DRX) de la arcilla natural (esmedtita).

**Fuente:** Bruker D8 ADVANCE

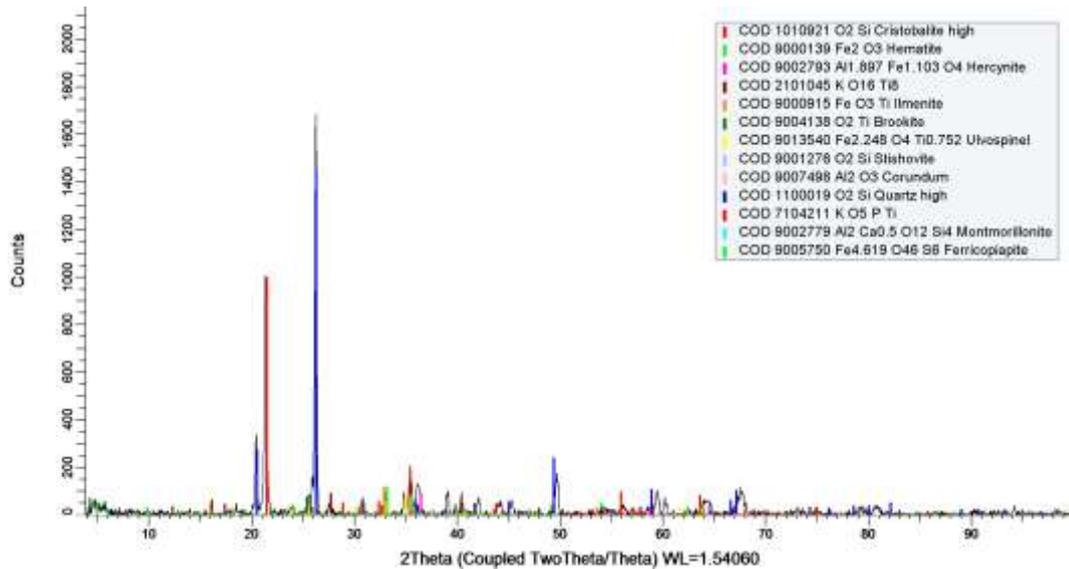
**Elaboración:** La autora.

En la Figura 18 se visualiza el difractograma de la arcilla natural (esmedtita), a la cual el máximo tratamiento térmico que se realizó es a 60°C. Aquí se puede evidenciar que su composición se base principalmente en compuestos tales como: montmorillonita ( $Al_2Ca_{0.5}O_{12}Si_4$ ) que aparece a 4° 2 $\theta$ , a 9° 2 $\theta$  aparece la titano magnetita ( $Fe_{2.5}O_4Ti_{0.5}$ ), que se la puede identificar en la mayoría de picos pequeños.

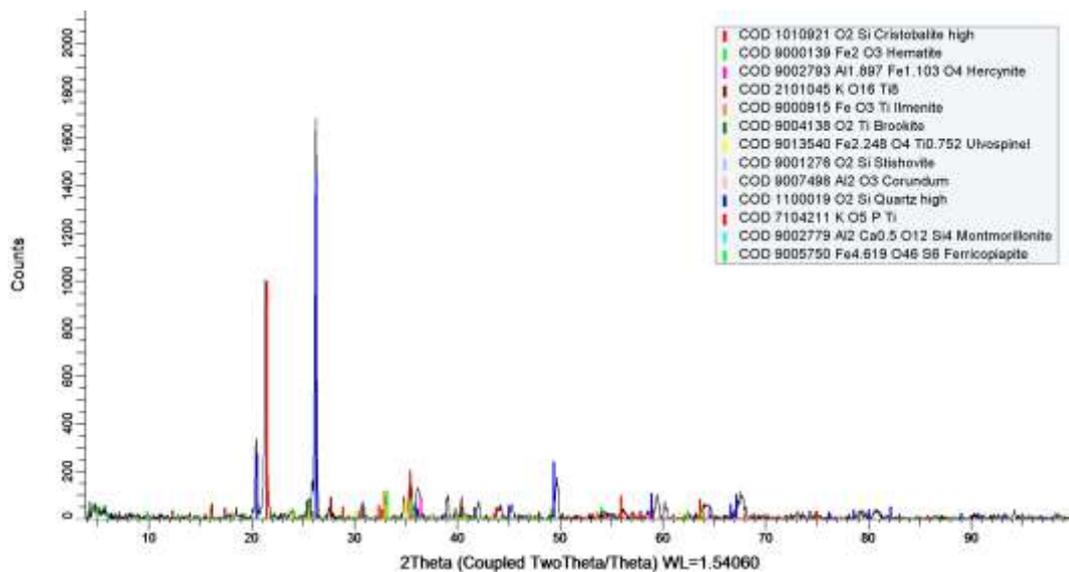
Además entre los compuestos principales aparece cuarzo ( $SiO_2$ ) aproximadamente a 26° 2 $\theta$ , lo cual coincide con el reporte de Castrillo, N y colaboradores. (2015) sobre el difractograma de una muestra natural de esmedtita que presenta reflexiones características de fases asociadas a cuarzo.

Por último se tiene fases secundarias como: corindón ( $Al_2O_3$ ), goethita ( $FeO_2$ ), moscovita ( $Al_3KO_{12}Si_3$ ).

Evidentemente esta esmedtita presenta diferentes compuestos, uno de ellos es la montmorillonita que es un tipo de esmedtita<sup>39</sup>.



**Figura 19** Difracción de rayos x (DRX) de las esponja cerámica de Luffa calcinadas a 1100°C.  
**Fuente:** Bruker D8 ADVANCE  
**Elaboración:** La autora.



**Figura 20** Difracción de rayos x (DRX) de las esponja cerámica de poliuretano calcinadas a 1100°C.  
**Fuente:** Bruker D8 ADVANCE  
**Elaboración:** La autora.

En la Figura 20 y Figura 20 se observa los difractogramas de la arcilla adaptada morfológicamente con moldes de esponjas, natural (*Luffa*) y sintética (poliuretano) calcinadas a una temperatura de 1100° C evidentemente tras el tratamiento térmico, se puede ver en el difractograma, la desaparición de los picos a bajos ángulos de difracción, característicos de la esmectita, pero los picos característicos y principales a simple vista es el cuarzo que sigue apareciendo a la misma distancia. Cabe destacar que así como desaparecen fases cristalinas, también aparecen otras fases cristalinas como la alfa alúmina corindón ( $Al_2O_3$ ).

La cual sería la fase responsable del incremento de resistencia a la compresión de las esponjas cerámicas como se ha mencionado anteriormente.

Además cabe mencionar la similitud de los dos difractogramas esto nos da a saber que el material de partida es inerte porque el poliuretano desaparece a los 200°C y la Luffa como es materia orgánica a los 100°C de calcinación.

### 3.3 Impregnación de las esponjas cerámica con suspensiones de paladio y alúmina.

En la Figura 21 se observa los catalizadores que se emplearon en la reacción de hidrogenación los cuales cumplieron con los tres requerimientos que recalca, Ávila et al., 2005 que para una impregnación de catalizador se debe cumplir tres requerimientos fundamentales: asegurar una cantidad suficiente de catalizador, formar una capa homogénea y tener una adherencia suficiente para su manipulación y uso<sup>40</sup>.

El principal fundamento de la adherencia lo facilita el soporte catalítico de esponjas cerámicas a base de esmectita. Ya que García, E. et al (2001) mencionan que el principal campo de aplicación en el cuál se encuentran inmersas las arcillas es como absorbentes, porque pueden absorber agua u otras moléculas en el espacio interlaminar (esmectitas)<sup>41</sup>.

Las esponjas cerámicas de *Luffa* y poliuretano debido a su porosidad y sus espacios inter capilares absorbieron con facilidad la suspensión de Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> preparada, por ende se puede considerar las esponjas cerámicas como un soporte catalítico bueno.



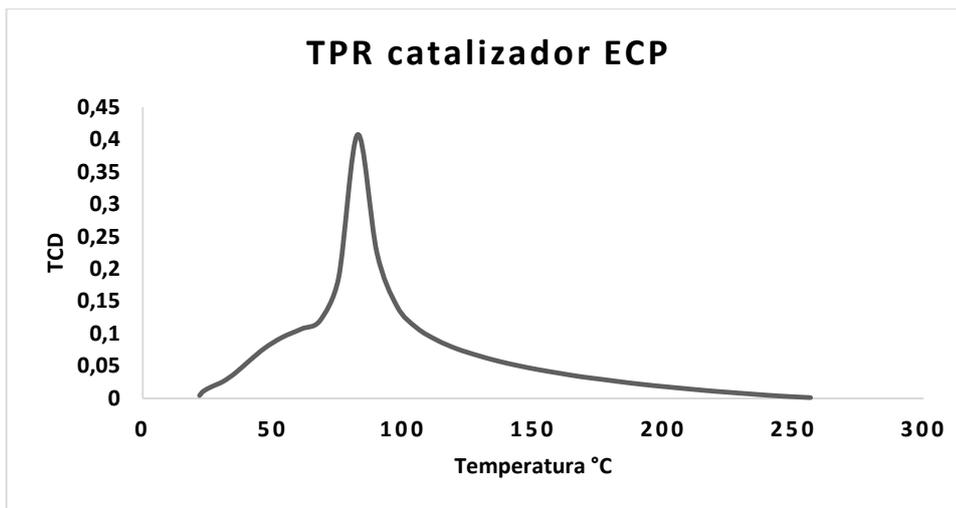
**Figura 21** Catalizador de paladio/alúmina soportado en esponjas cerámicas con moldes de Luffa y Poliuretano.

**Fuente y elaboración:** La autora.

### 3.4 Caracterización de las esponjas cerámicas modificadas con alúmina y paladio (catalizador de Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> soportado en esmectita).

#### 3.4.1 Reducción a temperatura programada (TPR).

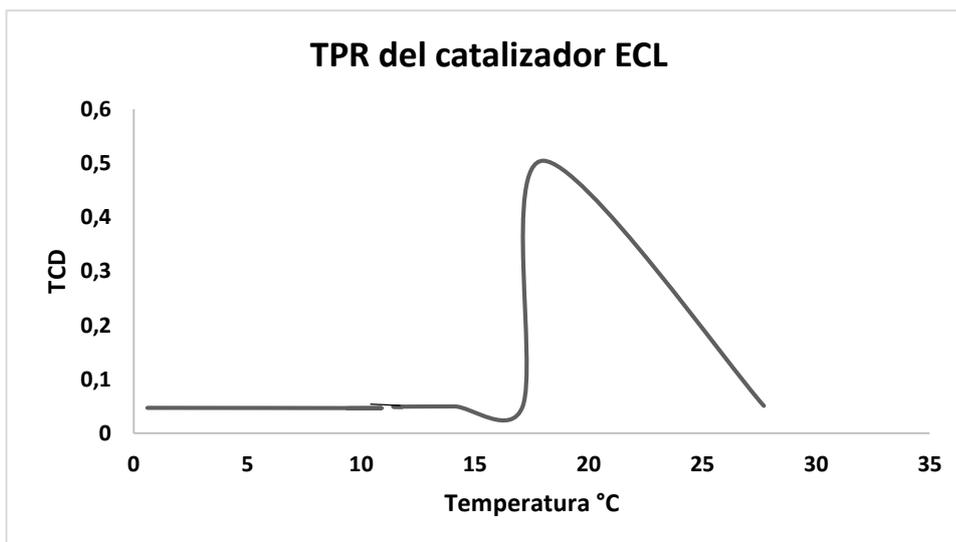
En esta sección se observa dos perfiles que constan de dos ejes el de la Y que es el TCD es decir las señales emitidas por la diferencia de conductividades térmicas de los gases a usar, su medida es en mili voltios (mV) y el eje de la X que es la temperatura a la que se reducen los óxidos.



**Figura 22** Perfil de reducción a temperatura programada (TPR) del catalizador de PdO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> soportado en esponjas cerámicas de poliuretano (ECP).

**Fuente:** TPx ChemiSorb 2720.

**Elaboración:** La autora.



**Figura 23** Perfil de reducción a temperatura programada (TPR) del catalizador de PdO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> soportado en esponjas cerámicas de *Luffa aegyptiaca* (ECL).

**Fuente:** TPx ChemiSorb 2720.

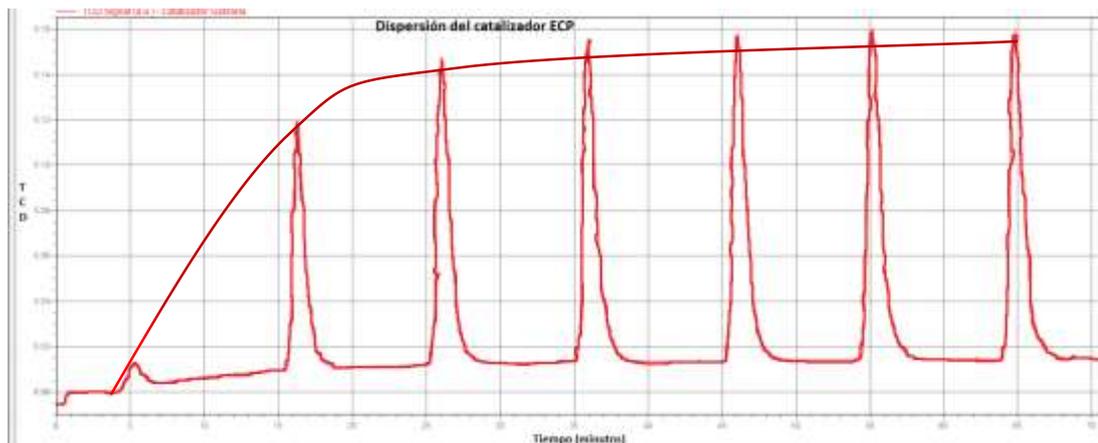
**Elaboración:** La autora.

En la Figura 22 se puede observar el perfil de análisis TPR del catalizador PdO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> soportado en esponjas cerámicas de poliuretano, presenta una señal emitida a la temperatura que empieza a reducirse el PdO, es a los 47°C, y el pico más alto es 82.6°C, mientras que en el perfil de análisis TPR del catalizador PdO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> soportado en esponjas cerámicas de *Luffa* que muestra la Figura 23 la señal de reducción empieza a los 17.1°C y su pico máximo es 18°C de acuerdo con Suárez, L. (2002) el catalizador mono metálico de óxido de paladio empieza a reducirse a los 60°C que es un pico exotérmico y su máximo pico es 85°C es un pico endotérmico<sup>15</sup>. En cambio Sánchez, C. (2005) acota, que el Pd soportado en titania y zirconio se reduce a temperaturas de 100°C y 250°C. Otros estudios reportan que el Pd soportado en titania y zirconio que es fácilmente reducible a temperatura ambiente, incluso a temperaturas menores a 10°C<sup>42</sup>. El hecho que el catalizador se reduzca a bajas temperaturas puede significar que es aceptable en cuanto a optimización de costos al momento de querer hacerlo a escala industrial.

Con lo cual se puede decir que los perfiles de análisis de TPR que se presentan en este trabajo corresponden a la reducción del PdO aunque no existen reportes de estos catalizadores soportados en arcilla.

### **3.4.2 Dispersión.**

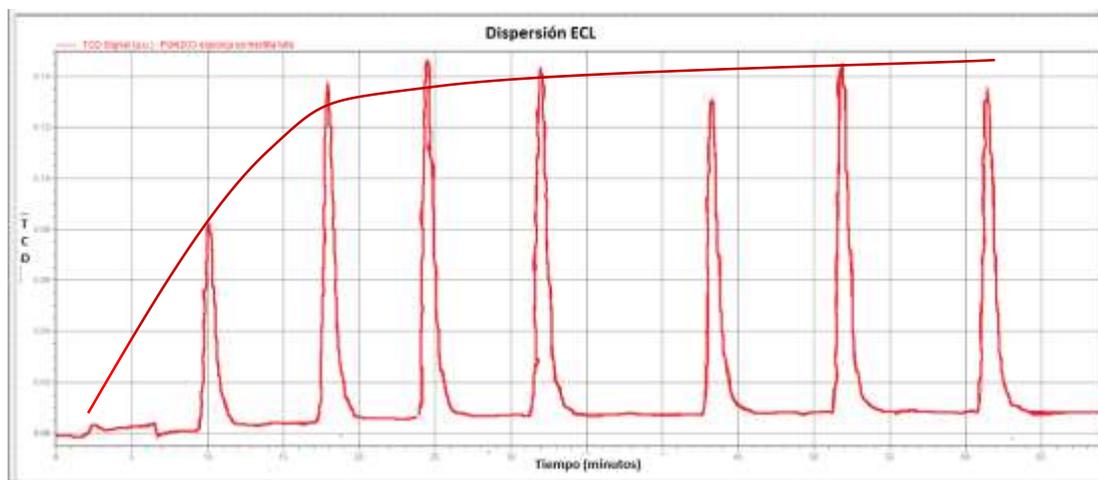
En las Figura 24 y Figura 25 se muestra los resultados de la dispersión del paladio en la esponja cerámica de esmectita recubierta de catalizador, donde se observan los picos revelados por el equipo los cuales denotan que forman una curva de Langmuir tipo I que corresponde a una adsorción en monocapa, la cual representa la adsorción de hidrógeno sobre la superficie del catalizador donde se encuentran los sitios activos, generando un fenómeno de Quimisorción que quiere decir la adsorción del H<sub>2</sub> que se queda fuertemente unido a la superficie, es decir en los sitios activos que genera el metal paladio, además señala que es un sólido con una estructura porosa muy fina<sup>43</sup>.



**Figura 24** Perfil de dispersión del metal Pd sobre catalizador esponjas cerámicas de poliuretano ECP.

**Fuente:** TPx ChemiSorb 2720.

**Elaboración:** La autora.



**Figura 25** Perfil de dispersión del metal Pd sobre el catalizador de esponjas cerámicas de *Luffa aegyptiaca* ECL.

**Fuente:** TPx ChemiSorb 2720

**Elaboración:** La autora.

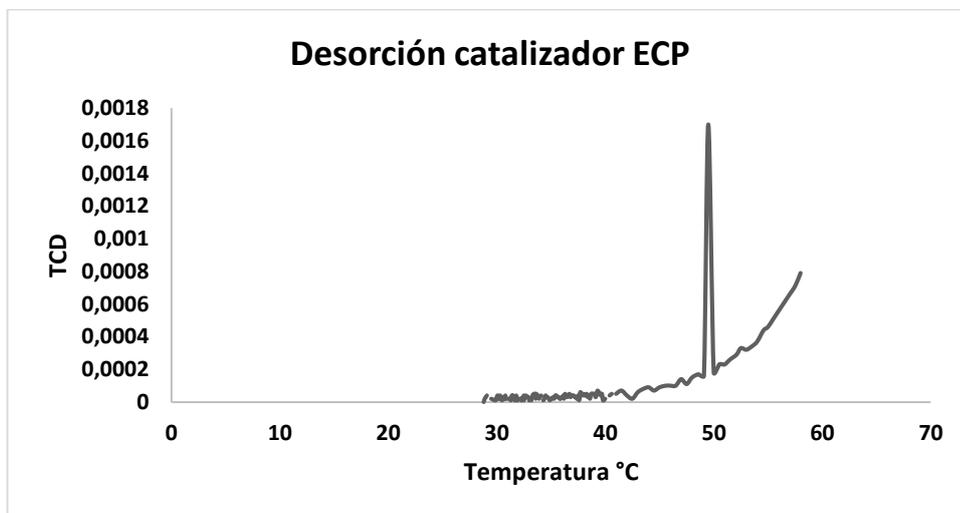
En el perfil se puede observar en el eje de la Y las señales de variación de la conductividad térmica del gas de arrastre a través del detector de conductividad térmica (TCD) en unidades de mili voltios (mV), donde con una calibración adecuada se transforma a volúmenes adsorbidos y acumulados de  $H_2$  en unidades de moles, en el catalizador de ECP y el catalizador ECL estos valores se muestran en el **anexo 1**. Y en el eje de la X el tiempo que se toma en realizar este análisis. Así mismo se aprecia que existe una saturación de la superficie y no existe adsorción de  $H_2$  es decir a llegado al equilibrio.

El catalizador de ECP tuvo un porcentaje de paladio 1.5%, dándonos una dispersión del metal 57.7%, pasado el 50% de dispersión se considera a un catalizador con una adecuada propiedad de dispersión, por ende cuenta con sitios activos adecuados.

El catalizador contiene un porcentaje de paladio de 0.56%, obteniendo como resultado una dispersión de 83.1%. A menor porcentaje de paladio existe mayor dispersión<sup>44</sup> porque las moléculas de paladio no se aglomeran y no existe sinterización en el catalizador dándonos mayor cantidad de sitios activos<sup>44-45</sup>.

### 3.4.3 Desorción del Hidrógeno.

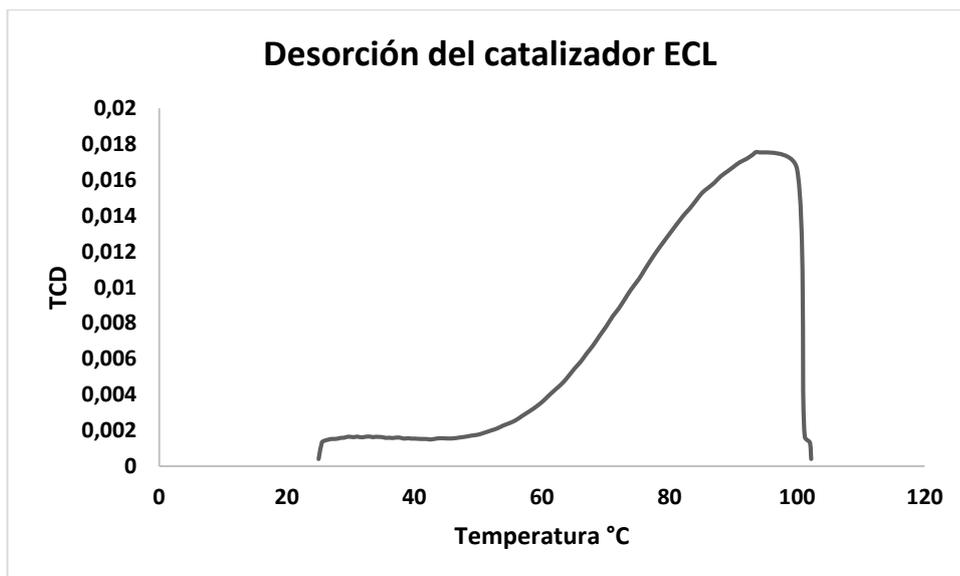
En las Figura 26 y Figura 27 se aprecia los perfiles de desorción del catalizador de ECP y ECL, donde las temperaturas de desorción máximas es decir a la temperatura que el paladio deja libre al H<sub>2</sub> del primero 49.5°C y para el segundo de 93.8°C.



**Figura 26** Perfil de la desorción de H<sub>2</sub> en el catalizador de esponjas cerámicas de poliuretano (ECP).

**Fuente:** TPx ChemiSorb 2720.

**Elaboración:** La autora.



**Figura 27** Perfil de la desorción de H<sub>2</sub> en los catalizadores esponjas cerámicas de *Luffa aegyptiaca* (ECL).

**Fuente:** TPx ChemiSorb 2720.

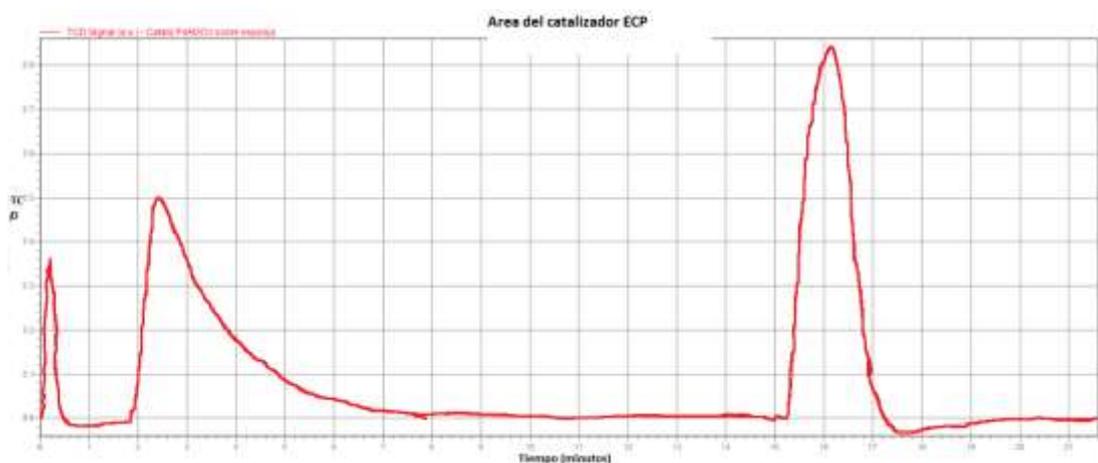
**Elaboración:** La autora.

Tenemos una diferencia de temperatura del catalizador ECL y ECP de 44.3°C, lo que indica que en el catalizador de ECL el hidrogeno se encuentra fuertemente quimisorbido a diferencia del ECP.

Según Huidobro, A (2003) demuestra en sus experimentos que la migración superficial de las especies de hidrógeno se ve desfavorecida al aumentar el contenido en óxido de estaño de los catalizadores. De lo cual se deduce que grandes cantidades de óxido de estaño disminuyen la capacidad para quimisorber y disociar las moléculas de hidrógeno<sup>46</sup>.

Con lo cual se demuestra que debido a que el catalizador de PdO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> soportado en esponjas cerámicas de *Luffa* (ECL) cuentan con mayor dispersión de Pd las moléculas de hidrógeno se quimisorben con facilidad y su desorción es a una temperatura alta, mientras que el catalizador de PdO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> soportado en esponjas cerámicas de poliuretano (ECP) cuentan con una dispersión de Pd baja con relación al catalizador de (ECL) su capacidad de quimisorber disminuye y su desorción se lleva a cabo a temperaturas bajas.

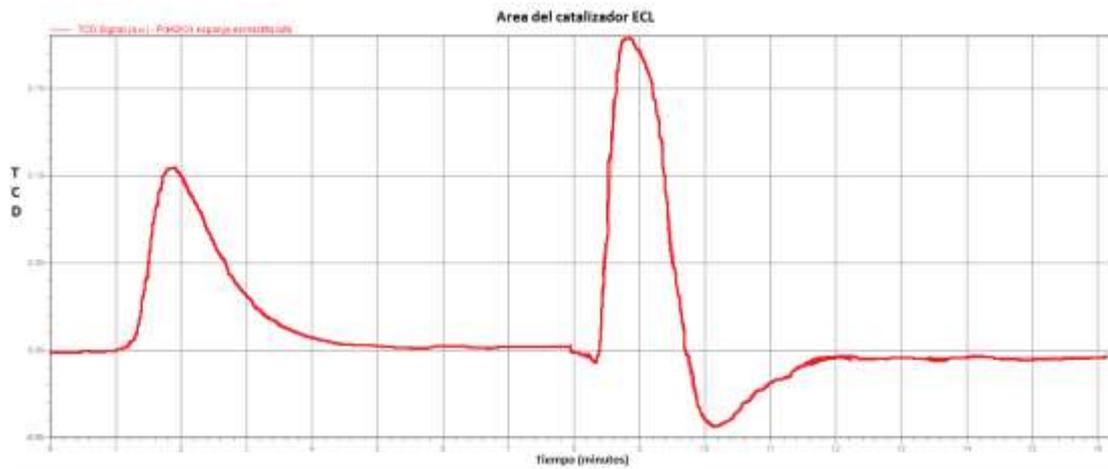
#### 3.4.4 Determinación de la superficie específica por adsorción de nitrógeno líquido (Método de un solo punto).



**Figura 28** Perfil del área del catalizador de PdO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> soportado en esponjas cerámicas de poliuretano (ECP).

**Fuente:** TPx ChemiSorb 2720.

**Elaboración:** La autora.



**Figura 29** Perfil del área del catalizador de PdO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> soportado en esponjas cerámicas de *Luffa aegyptiaca* (ECL).

**Fuente:** TPx ChemiSorb 2720.

**Elaboración:** La autora.

De la misma manera se presenta los perfiles de área del catalizador PdO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> soportado en: esponjas cerámicas de *Luffa a* (ECL) y esponjas cerámicas de poliuretano (ECP), en las Figura 28 y Figura 29 donde se observa el primer pico de adsorción de N<sub>2</sub> y el segundo pico el de desorción, formados por una monocapa en la superficie de catalizador o sólido poroso. Este fenómeno es más conocido como fisisorción es un proceso exotérmico porque se lleva a cabo a bajas temperaturas como lo es la temperatura del nitrógeno líquido -196°C.

**Tabla 13 Superficie específica de los catalizadores.**

<b>Arcilla sin morfología natural.</b>	<b>Área m<sup>2</sup>/g</b>
<b>Arcilla natural calcinada 500°C</b>	21
<b>Catalizador PdO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> soportado en:</b>	<b>Área m<sup>2</sup>/g</b>
<b>En Esponjas cerámicas de <i>Luffa</i> (ECL)</b>	10
<b>Esponjas cerámicas de poliuretano (ECP)</b>	30

**Fuente:** TPx ChemiSorb 2720

**Elaboración:** La autora.

En la Tabla 13 se reportan los datos obtenidos en el análisis que se llevó a cabo en el equipo ChemiSorb 2720, de la superficie de área por el método de BET de un solo punto donde se analizaron los catalizadores adaptados morfológicamente y de la arcilla natural.

Alcanzando valores para la arcilla natural un área superficial de 21 m<sup>2</sup>/g para el catalizador de ECL 10 m<sup>2</sup>/g y finalmente los catalizadores ECP 30.9 m<sup>2</sup>/g son los que tienen mayor área superficial.

Cardona, Y (2013) menciona la reducción de área superficial en la arcilla soportada con  $\text{TiO}_2$  se atribuye a la aglomeración del material, que se traduce en pérdida de dispersión del mismo<sup>16</sup>.

A lo que se acota que el área superficial, depende de la forma morfológica del soporte del catalizador, tenemos un área superficial baja en el Catalizador de ECL debido que los poros material de *Luffa* son muy pequeños existe mayor aglomeración de partículas de arcilla, pero debido a que las partículas de Pd son más pequeñas y la cantidad de paladio impregnada es mínima se genera una dispersión alta, mientras que el espaciado de poros del material de partida de los catalizadores ECP presentan poros grandes comparados con los de *Luffa*, se debe tomar en cuenta la forma de impregnación porque si saturamos este soporte de la suspensión de arcilla vamos a obtener bloques compactados con poca área superficial, donde las partículas de Pd no podrán absorberse.

### 3.5. Catalizadores evaluados en la planta de evaluación catalítica y analizada en el Cromatógrafo de gases.

En la Figura 30 se visualiza los catalizadores de ECL y ECP desactivados, por lo que presentan un color plomo, con los cuales se estudió la actividad catalítica para la hidrogenación de tolueno los dos catalizadores se trabajaron a las mismas condiciones **anexo 2**.

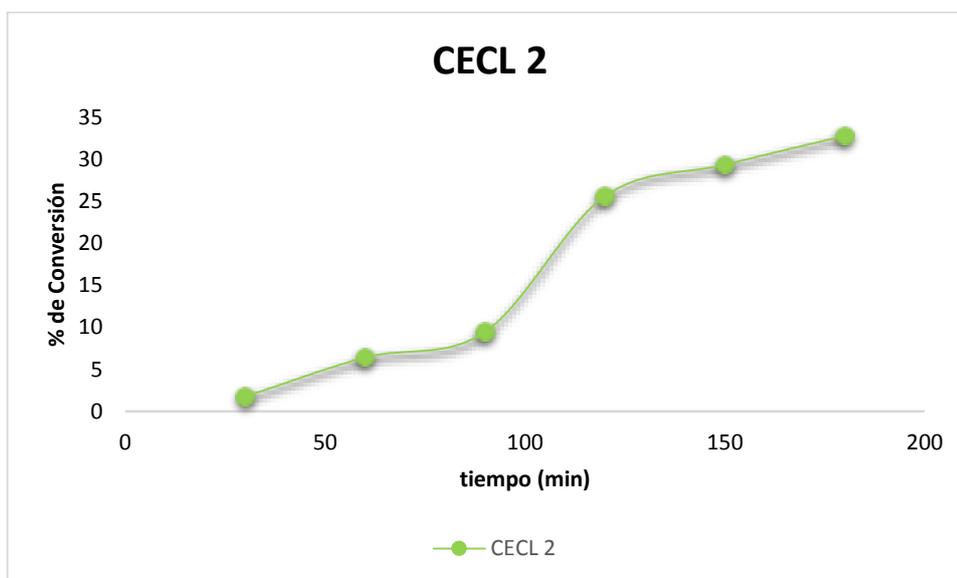


**Figura 30** Catalizador de paladio/alúmina soportado en esponjas cerámicas con moldes de *Luffa* y Poliuretano desactivados.

**Fuente y elaboración:** La autora.

Por otro lado Figura 31 donde se observa la evolución de la conversión del tolueno en función del tiempo, para el catalizador de paladio/alúmina impregnado sobre una esponja cerámica preparada utilizando Luffa como molde. Se puede observar que la conversión del tolueno aumenta continuamente durante los 180 minutos que duró el experimento. Este comportamiento se podría atribuir a que el catalizador no se redujo totalmente cuando se realizó el proceso previo de reducción al que fue sometido, se va reduciendo gradualmente en la atmósfera reductora de la mezcla reaccionante.

En el perfil se analiza que la conversión va aumentando conforme pasa el tiempo, en donde el catalizador no tuvo el tiempo necesario para su reducción, por tanto el óxido de paladio no pasó en su totalidad a la forma metálica. Y como existe en la mezcla reaccionante por cada mol de tolueno cuatro moles de hidrógeno hay suficiente  $H_2$  para reducir e hidrogenar.

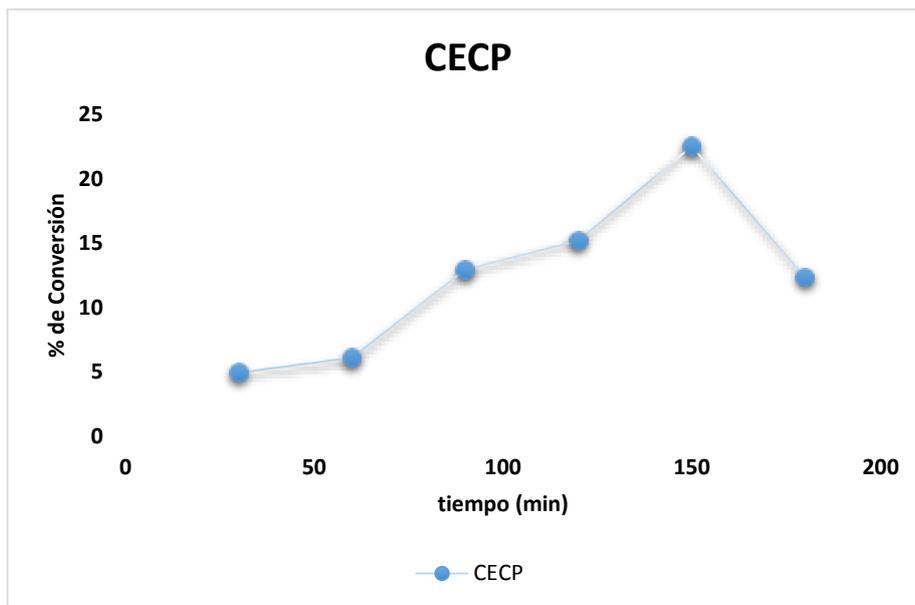


**Figura 31** Perfil de conversión del Tolueno en metil ciclohexano usando catalizador de esponjas cerámicas de *Luffa* (CECL).

**Fuente:** Cromatografía de gases AGILENT TECHNOLOGIES G890N.

**Elaboración:** La autora.

Los resultados obtenidos después de realizar el análisis cromatográfico para los dos catalizadores de Luffa y Poliuretano, muestran el número de datos recogidos durante la realización de la reacción de hidrogenación de tolueno y el único producto de la reacción, formado para ambos fue el metil-ciclohexano como lo corrobora el **anexo 3**.



**Figura 32** Perfil de conversión del tolueno en metil ciclohexano usando catalizador de esponjas cerámicas de poliuretano (CECP).

**Fuente:** Cromatografía de gases AGILENT TECHNOLOGIES G890N.

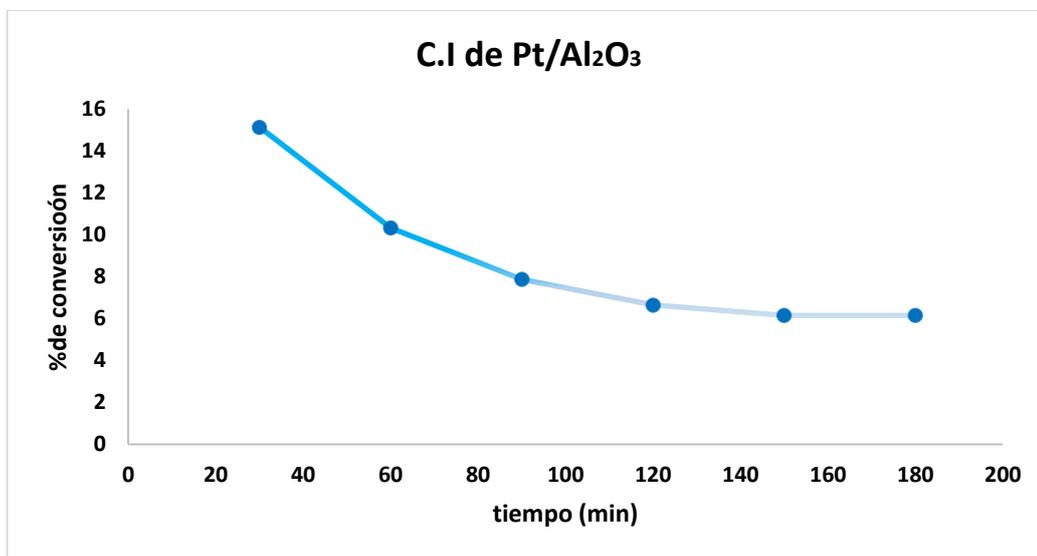
**Elaboración:** La autora.

En la Figura 32 se observa el perfil de conversión de tolueno con respecto al tiempo, este experimento se realizó por duplicado, se usaron catalizadores soportados en esponja cerámica con moldes de poliuretano, presenta un comportamiento similar al primer catalizador donde a través del tiempo incrementa su conversión se podría decir que es debido a la no completa reducción del catalizador. La máxima conversión alcanzada es de 23% en un tiempo de 150 minutos y a los 180 min baja su conversión a 12% este suceso se puede explicar con la formación de compuestos que son causantes de la generación del coque el cual desactiva el catalizador.

Con esto se puede decir que la actividad de los catalizadores es directamente proporcional a la dispersión del metal en el soporte de esponjas cerámicas ya que el porcentaje de dispersión es menor en el catalizador de ECP existe menor actividad.

En cambio su selectividad se debe a los impedimentos estéricos que presenta la molécula de tolueno, la cara superior está impedida por el metilo, donde la hidrogenación tiene lugar preferentemente por la cara de abajo dando como único producto el metil ciclo hexano<sup>17</sup>.

A fin de comparar la actividad y selectividad de los catalizadores preparados con un catalizador de referencia, se evaluó la actividad de un catalizador industrial de reformación catalítica de Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.



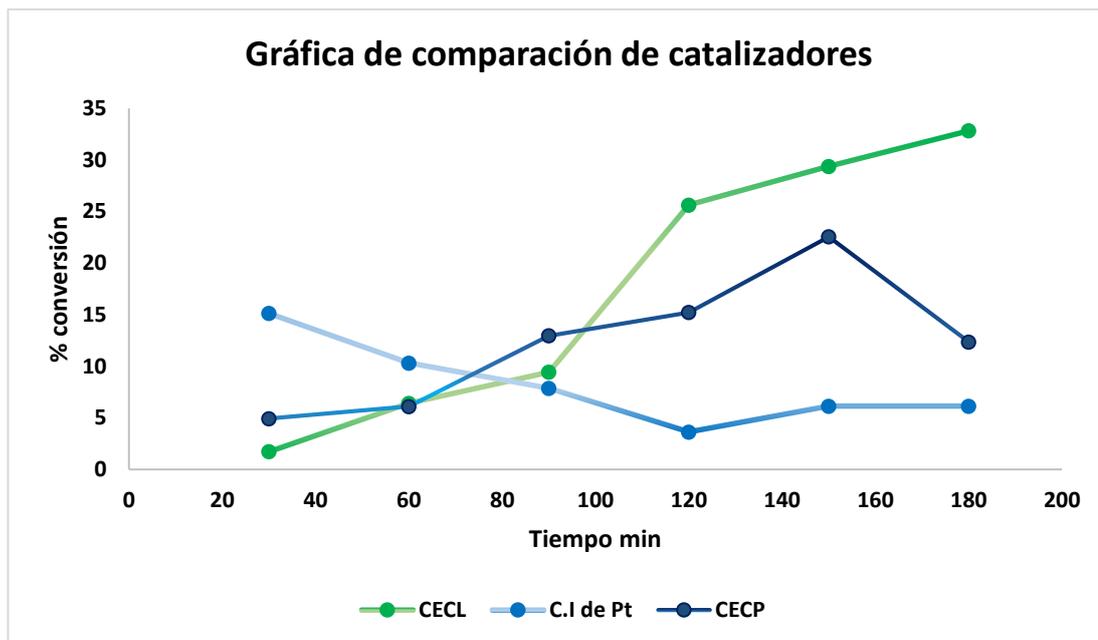
**Figura 33** Perfil de conversión del tolueno en metil ciclohexano usando catalizador industrial de platino sobre alúmina (C.I Pt/ Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>).

**Fuente:** Cromatografía de gases AGILENT TECHNOLOGIES G890N.

**Elaboración:** La autora.

En la Figura 33 se observa el perfil de la conversión en el tiempo usando un catalizador industrial de platino traído de las refinerías venezolanas para realizar el análisis del mismo, se trabajó bajo las mismas condiciones que los catalizadores de paladio alúmina sobre esmectita, en la hidrogenación de tolueno para poder tener un punto de comparación.

El catalizador de platino sobre alúmina (Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) tiene forma esférica con un diámetro de 3 mm, el catalizador fue reducido durante 3 horas a las mismas condiciones de los catalizadores de Pd/ Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, en el cual se alcanzó una máxima conversión de 15 % a los 30 minutos pero conforme pasa el tiempo fue perdiendo su actividad catalítica hasta alcanzar una conversión de 6% a los 180 minutos. Lo cual se supone que ocurrió, por envenenamiento del catalizador o por su acidez o formación de coque los cuales puede bloquear los sitios activos del catalizador<sup>29</sup> y a la vez generar la desactivación del mismo.



**Figura 34** Gráfica de comparación de los catalizadores.

**Fuente:** Cromatografía de gases AGILENT TECHNOLOGIES G890N.

**Elaboración:** La autora.

En la Figura 34 se muestra el comportamiento catalítico de los tres catalizadores los cuales son: paladio alúmina soportado esponja cerámica de *Luffa* (CECL), el catalizador industrial de platino (C.I de Pt), y el catalizador paladio alúmina soportado en esponja cerámica de poliuretano (CECP). Es así que se evidencia una gran diferencia entre ellos ya que en el primer catalizador la conversión aumenta con respecto al tiempo mientras que en el segundo la conversión disminuye en el tiempo y en el tercero la conversión llega a un límite alto de 23% a los 150 minutos de reacción y luego baja. Se puede deducir que un factor influyente es la forma y área superficial del material de partida de las esponjas cerámicas usadas como soporte de los catalizadores; así como otros factores influyentes pueden ser la dispersión del metal y el tiempo de reducción.

Una vez realizado este análisis se puede decir que el catalizador de *Luffa* presenta mejores condiciones ya que se obtiene resultados altamente buenos comparados con el resto de catalizadores, y además se le puede acotar que es amigable con la naturaleza ya que su materia prima de partida es orgánica.

## CONCLUSIONES

- La esmectita fue tratada apropiadamente eliminando limos, arenas y a temperaturas mayores a 1000°C materia orgánica, por lo tanto se puede decir que se obtuvo un material arcilloso apto para realizar el estudio previsto.
- Se preparó la suspensión de esmectita con una relación 45% arcilla y 55% agua, la cual visualmente es una mezcla homogénea, apta para impregnar con facilidad los moldes de las esponjas naturales (*Luffa*) y sintética (poliuretano).
- El tratamiento térmico óptimo para calcinar las esponjas de poliuretano y *Luffa* es a 1100° ya que a esta temperatura se alcanza la máxima resistencia mecánica a la compresión manteniendo la porosidad.
- La resistencia a la compresión y caída de presión para las esponjas cerámicas naturales (*Luffa*) es de 89 N y 1.5 mm Hg, mientras que las esponjas cerámicas de poliuretano presentan valores como 77.8 N y 1.8 mm Hg, por ende se puede decir que las esponjas cerámicas de *Luffa* muestran condiciones adecuadas que se acoplan de mejor manera para ser un soporte catalítico.
- Las esponjas cerámicas preparadas fueron impregnadas por una suspensión de Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> que absorbió con facilidad debido a su capilaridad y porosidad que estas exhiben, es por eso que los óxidos quedan impregnados en el soporte catalítico, que al ser reducidos generan los sitios activos mismos que son primordiales en un catalizador.
- La caracterización que se realizó en el equipo ChemiSorb TPx 2720 reveló que los catalizadores soportados en las esponjas cerámicas a base de moldes de *Luffa*, presentaron mayor dispersión metálica (83.1%), que los elaborados a base de moldes de poliuretano (57.7%).
- Al evaluar la actividad catalítica mediante la hidrogenación de tolueno, los catalizadores preparados con moldes de *Luffa* presentaron mayor actividad catalítica (33 %) que los preparados con poliuretano (12 %) a los 180min de tiempo de reacción, lo cual se corresponde con la dispersión metálica presentada de estos catalizadores.
- Finalmente, se puede concluir que los catalizadores soportados en esponjas cerámicas de esmectita con moldes de *Luffa* y poliuretano son altamente selectivos, ya que se obtiene como único producto el metil ciclo hexano.

## RECOMENDACIONES

- ❖ Optimizar la preparación de las esponjas cerámicas para maximizar el área superficial específica a fin de incrementar la cantidad de catalizador impregnado.
- ❖ En cuanto a las experiencias prácticas realizadas en la evaluación de catalizadores se sugiere seguir trabajando en este campo de estudio ya que optimizando condiciones, se puede obtener mayor conversión. Además, el modificar con otro metal como platino o una combinación de los dos, puede permitir valorizar las arcillas existentes en nuestro país y fomentar la independencia tecnológica.
- ❖ Sería conveniente adecuar la planta de evaluación catalítica escala piloto colocando una válvula que permita regular flujos mínimos de gas además de colocar un medidor de flujo de mayor precisión.
- ❖ Por otro lado es necesario contar con mayor acceso al Cromatógrafo de Gases para poder realizar el análisis de los productos obtenidos.
- ❖ Finalmente se sugiere evaluar el catalizador de *Luffa* a un tiempo mayor a los 180 min para poder observar su límite máximo de conversión y el tiempo de desactivación del mismo.

## REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS.

1. LOMELI ORTIZ, C. E., Caracterización-de-catalizadores-gastados-del-proceso-de-hidrotratamiento-de-crudos-pesados. (*Doctoral dissertation*) **2010**.
2. Caeiro, G. C., R. H.Wang, X.Lemos, M. A. N. D. A.Lemos, F.Guisnet, M. Ramôa Ribeiro, F., Activation of C2–C4 alkanes over acid and bifunctional zeolite catalysts. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* **2006**, 255 (1-2), 131-158.
3. Solis, V.; Gioelli, L.; Polakiewicz, B., Hidrogenación e interesterificación del aceite de castaña de Brasil (*Bertholletia excelsa*). *Grasas y aceites* **2001**, 52 (3-4), 192-197.
4. Betti, C. P. Hidrogenación selectiva de la cadena lateral de compuestos vinil-aromáticos de naftas de craqueo. 2012.
5. ROJAS, H.; BORDA, G.; ROSAS, D.; MARTÍNEZ, J. J.; REYES, P., Hidrogenación de furfural sobre catalizadores Ir/Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>. Estudio cinético. . *Dyna* **2008**, 75 (155), 115-122.
6. Barbosa, A. L., Vega, A. F., & de Rio Amador, , Hidrodesulfuración de crudos de petróleo: base para el mejoramiento de combustibles. *Avances en Ciencias e Ingeniería* **2014**, 37-60.
7. García., S. O. Diseño de una planta de purificación de hidroalquilación de Tolueno. Universidad Politécnica de Cartagena 2012.
8. Bethesda, M., Introducción a la refinación del petróleo y producción de gasolina y diésel con contenido ultra bajo de azufre. **2011**.
9. Alonso, F. R., Sergio; Ancheyta, Jorge; Mavil, Martha., Alternativas-para-la-recuperacion-de-metales-a-partir-de-catalizadores-gastados-del-hidrotratamiento-de-hidrocarburos-pesados-un-caso-de-estudio-.pdf. *Revista Internacional de Contaminación Ambiental / Red de Revistas Científicas de América Latina y el Caribe, España y Portugal Redalyc*. **2008**.
10. Petroecuador, E. P., El petroleo en el ecuador, la nueva era petrolera. **2013**.
11. Streitwieser, D. A.; Guzmán, F. J.; Ortega, B. A., Conversión de aceite lubricante usado de automóviles a Diésel # 2.
12. Fox, M. A., Química orgánica/Mary Anne Fox, James K. Whitesell;
13. Gil Valcárcel, M. G. Hidrogenación del Tolueno a escala laboratorio. pdf, Universidad Central De Venezuela., 2001
14. Sánchez-Minero, F.; Ramirez, J.; Cuevas-Garcia, R.; Rios-Castillo, J., Hidrogenación de naftaleno utilizando catalizadores Ni Mo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>- SiO<sub>2</sub> (x): estudio cinético

15. Suárez, L. M. C., *Introducción a la catálisis heterogénea*. Univ. Nacional de Colombia: **2002**.
16. Cardona Cardona, Y. V., Evaluación de la incidencia de TiO<sub>2</sub> soportado en una arcilla natural de tipo anfíbol sobre la fotodegradación del 2-Clorofenol. **2013**.
17. McMurry, J., *Química orgánica*. Cengage Learning Editores: **2012**.
18. Corma Canos, A. Solidos ácidos de Lewis como catalizadores heterogéneos en reacciones de oxidación de interés en química fina. **2008**.
19. Smith, J. M.; Gómez, A. E., *Ingeniería de la cinética química*. Compañía Editorial Continental: **1968**.
20. Paredes Medina, L. A., Estudio-de-catalizadores-del-sistema-Ni-Cu-soportado-en-arcilla-y-alúmina-en-la-reacción-de-hidrogenación-del-aceite-de-girasol. *Ciencias aplicadas e interdisciplinarias* **2003**.
21. Sánchez, C. J. Efectos de compuestos azufrados en la hidrogenación de bifenilo utilizando catalizadores de paladio-platino soportado en óxido mixto de titania-circonia. Universidad Autonoma Metropolitana-Iztapalapa, **2005**.
22. Otero, G., Ciclodeshidrogenación-catalizada-por-superficies-fullerenos-a-partir-de-precursores-aromáticos. **2011**.
23. Morales-Carrera, A.; Varajão, A.; César-Mendes, J.; Carrión, P., Estado del arte de la arcilla de la provincia del Guayas y su proyección a la península de Santa Elena, Ecuador. *Boletín geológico y minero* **2006**, 723-736.
24. Quintuña, C.; Torres, D., Estudio del acoplamiento entre soporte-engobe y esmalte. **2012**.
25. Wright, A. C.; Granquist, W. T.; Kennedy, J. V., Catalysis by layer lattice silicates. I. The structure and thermal modification of a synthetic ammonium dioctahedral clay. *Journal of Catalysis* **1972**, 25 (1), 65-80.
26. Ortega Cabrera, C. E. Obtención de materiales altamente básicos a partir de esmectitas naturales modificadas con metales alcalinotérreos y su aplicación en la elaboración de esponjas para la remoción de CO<sub>2</sub> de una corriente de gas. Universidad Tecnica Particular de Loja, **2015**.
27. Astudillo, M. R., *Mecanismo y velocidad de disolución de montmorillonita en soluciones de electrolitos inertes: influencia del pH y la temperatura*. Editorial de la Universidad de Granada: **2006**.
28. Tufiño, G.; Vieira, N.; Lascano, L.; Guerrero, V., Propiedades térmicas de arcillas ecuatorianas para ser utilizadas como material refractario. *Quito, Ecuador* **2012**.

29. Orellana, F.; Plaza de los Reyes, J.; Urizar, S., Catalizadores Ru/SiO<sub>2</sub> y Ru/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> preparados por sol-gel para hidrogenación de tolueno. *Boletín de la Sociedad Chilena de Química* **2000**, 45 (3), 363-369.
30. Bruzzoni, P.; Lacoste, J. C., Adsorción de hidrógeno en superficies de paladio. *Jornadas SAM CONAMET-AAS* **2001**, 1149-1156.
31. Bertrán, J.; Núñez, J., Superficies sólidas: adsorción y catálisis heterogénea. "Química Física II", temas 55 y 56. *Ariel Ciencia*. 1ª edición.
32. Smiht, J. M., Ingeniería-de-la-cinética-química-de-j-r-smith. *Cecsa*, 775.
33. Webb, P. A.; Orr, C., *Analytical methods in fine particle technology*. Micromeritics Instrument Corp: **1997**.
34. Bustamante, A. L. V. Caracterización físico - mecánica y química de arcillas del sector Sur- Oeste de la Cuenca Sedimentaria Miocénica de Loja. Universidad Técnica Particular de Loja., **2015**.
35. Besoain, E., *Mineralogía de arcillas de suelos*. Bib. Orton IICA/CATIE: **1985**.
36. García, A.; García, L.; López, E.; Becerra, N., Reformado auto-térmico de metano con CO<sub>2</sub>, vapor y O<sub>2</sub> a gas de síntesis, sobre catalizadores estructurados basados en perovskitas. *Avances en Química* **2010**.
37. Vidal, M. J.; Montolio, T. S.; De la Fuente Cullell, C., Resistencia mecánica y porosidad de soportes para pavimentos y revestimientos cerámicos obtenidos con arcillas de Castellón. *Mater. Construcción* **2001**, 51 (261), 5-20.
38. RODRIGUEZ, G. P.; RIVERA, F. G.; AZA, S., Obtención industrial de materiales cerámicos a partir de lodos rojos del proceso Bayer. *Boletín de la Sociedad Española de Cerámica y Vidrio* **1999**, 38 (3), 220-226.
39. Cadena Nogales, A. C., Estudio químico de la presencia de montmorillonita en arcillas de la cuenca sedimentaria miocénica de Loja mediante técnicas de espectroscopía. **2014**.
40. Avila, P.; Montes, M.; Miro, E. E., Monolithic reactors for environmental applications: A review on preparation technologies. *Chemical Engineering Journal* **2005**, 109 (1), 11-36.
41. García, E.; Suárez, M., Las arcillas: propiedades y usos. *Sitio en Internet*.(Citado 6 de febrero 2001) P **2001**, 6.
42. Lin, W.; Lin, L.; Zhu, Y.; Xie, Y.; Scheurell, K.; Kemnitz, E., Novel Pd/TiO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub> catalysts for methane total oxidation at low temperature and their <sup>18</sup>O-isotope exchange behavior. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* **2005**, 226 (2), 263-268.
43. Restrepo, A., Adsorción, Fenómenos de superficie, Moléculas: Interacción. Isoterma.

44. Pérez, R. U., Reacciones de descomposición y oxidación parcial de metanol sobre catalizadores de platino y paladio soportados sobre materiales de carbón. **2005**.
45. Araujo Velázquez, A. Desarrollo de catalizadores nanoestructurados Pd/ $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  para la eliminación de  $\text{CH}_4$  en reacciones de postcombustión. Universidad Autónoma de Nuevo León, **2011**.
46. Huidobro Pahissa, A., Telas de carbón como soporte de catalizadores bimetalicos Pt-Sn: efecto promotor del  $\text{TiO}_2$ . **2003**.

## **ANEXOS**

**Anexo 1 Tablas de valores dadas por el equipo ChemiSorb en cuanto a dispersión.**

**Tabla 14 Cantidades adsorbidas y acumulación total de H<sub>2</sub> en el catalizador de esponjas cerámicas de poliuretano (ECP).**

N° de picos	Temperatura máxima °C	Volumen adsorbido (mol)	Volumen acumulado (mol)
1	23.3	0.56981	0.56981
2	23.6	0.19941	0.76922
3	23.7	0.04813	0.81735
4	23.7	0.01348	0.83083
5	23.3	0.00223	0.83306
6	23.1	0.00000	0.83306
7	23.1	0.00000	0.83306

Fuente: TPx ChemiSorb 2720

Elaboración: La autora.

**Tabla 15 Cantidades adsorbidas y acumulación total de H<sub>2</sub> en el catalizador de esponjas cerámicas de *Luffa aegyptiaca* (ECL).**

N° de picos	Temperatura máxima °C	Volumen adsorbido (mol)	Volumen Acumulado (mol)
1	29.1	0.33030	0.33030
2	27.6	0.13825	0.46855
3	26.3	0.02276	0.49131
4	25.4	0.00003	0.49134
5	25	0.00000	0.49134

Fuente: TPx ChemiSorb 2720

Elaboración: La autora.

## Anexo 2 Cálculos para montar el catalizador en la planta.

Condiciones para la hidrogenación del tolueno

Se pesó el catalizador es decir la cantidad de paladio adherido a la esponja cerámica.

$$W = 0.867g.$$

La velocidad espacial es fijada de acuerdo a referencias bibliográficas y a partir de esta se calcula el flujo másico del tolueno, el cual permite hallar el flujo volumétrico del mismo el cual circula por la planta y se fija en la bomba HPLC.

$$VEHP = 4h^{-1}$$

$$d \text{ tolueno} = 0.867 \frac{g}{cm^3}$$

$$VEHP = \frac{m \text{ tolueno}}{w \text{ catalizador}}$$

$$m \text{ tolueno} = 0.867g * 4 \frac{1}{h} = 3.468 \frac{g}{h} * \frac{1h}{60min} = 0.0578 \frac{g \text{ tolueno}}{min}$$

$$v \text{ tolueno} = 0.0578 \frac{g \text{ tolueno}}{min} * \frac{1cm^3}{0.867g} = 0.067 \frac{ml \text{ tolueno}}{min}$$

$$\text{se fija una relación } \frac{H_2}{\text{tolueno}} = \frac{3mol H_2}{mol \text{ tolueno}}$$

$$0.0578 \frac{g \text{ tolueno}}{min} * \frac{1mol \text{ tolueno}}{92.14g \text{ tolueno}}$$

$$\text{Flujo en moles del tolueno} = 6.27 * 10^{-4} \frac{mol \text{ Tolueno}}{min}$$

Con el flujo en moles del tolueno se calcula el flujo en moles del H<sub>2</sub>

$$\frac{3mol H_2}{mol \text{ tolueno}} * 6.27 * 10^{-4} \frac{mol}{min} = 1.88 * 10^{-3} \frac{mol H_2}{min}$$

Finalmente para fijar el volumen de hidrógeno que va a circular por la planta se usa la ecuación de los gases ideales.

$$P * V = nRT$$

$$V_{H_2} = \frac{1.88 * 10^{-3} \frac{mol H_2}{min} * 0.0825 \frac{L * atm}{K * mol} * 295K}{0.78 atm} = 0.58 \frac{L H_2}{min} * \frac{1000ml}{1L} = 580 \frac{ml}{min} * \frac{60s}{1 min} = 9.66 \frac{ml}{min}$$

### Anexo 3 Perfiles de análisis realizados en el Cromatógrafo de Gases.

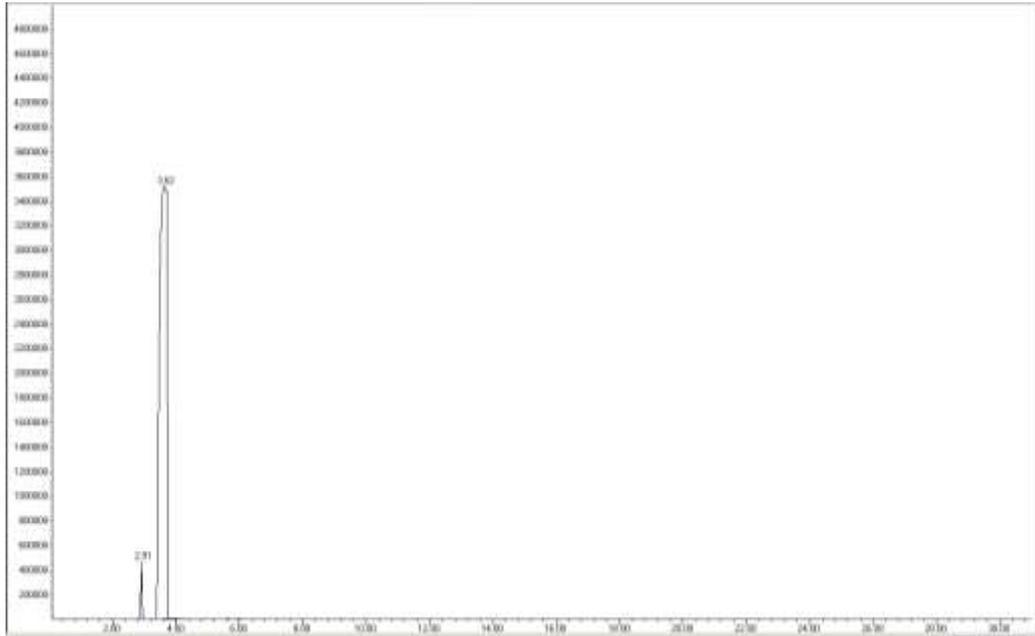


Figura 35 Perfil del cromatograma del análisis de catalizador soportado en esponjas de poliuretano.

Tabla 16 Valores de conversión del catalizador de esponjas cerámicas de poliuretano.

CECP	Compuesto	A picos	Tiempo R	A x Relativa	% X conversión	Tiempo de recogida
Muestra 1	Metil ciclo hexano	5,32	2,56	5,3	4,9	30
	Tolueno	85,47	3,45	94,6		
Muestra 2	Metil ciclo hexano	6,48	2,58	6,9	6,1	60
	Tolueno	91,53	3,45	6,6		
Muestra 3	Metil ciclo hexano	13,86	2,58	13,9	12,9	90
	Tolueno	85,47	3,47	86,0		
Muestra 4	Metil ciclo hexano	16,26	2,58	16,3	15,2	120
	Tolueno	83,06	3,45	83,6		
Muestra 5	Metil ciclo hexano	23,98	2,369	31,8	22,5	150
	Tolueno	75,32	3,234	75,8		
Muestra 6	Metil ciclo hexano	13,19	2,361	13,3	12,3	180
	Tolueno	85,83	3,234	86,6		

Fuente: Cromatografía de gases AGILENT TECHNOLOGIES G890N.

Elaboración: La autora.

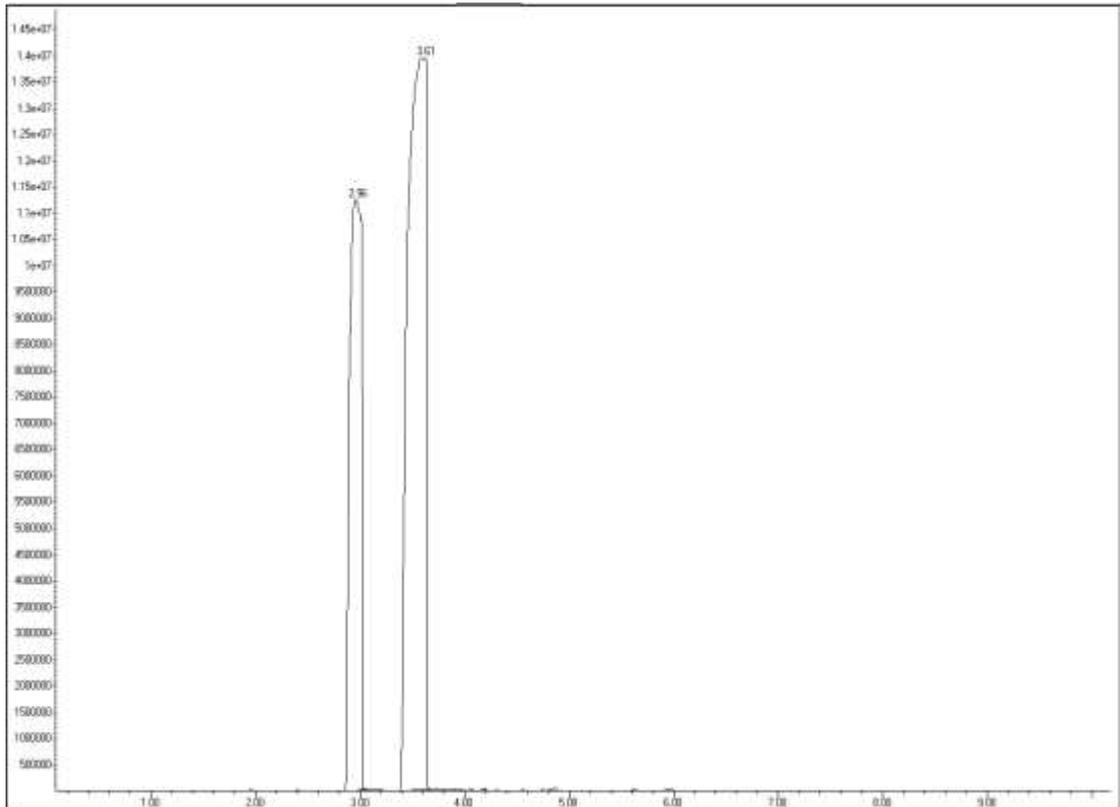


Figura 36 Perfil del cromatograma del análisis de catalizador soportado en esponjas de *Luffa*.

Tabla 17 Valores de conversión del catalizador de esponjas cerámicas de *Luffa*.

CECL	Compuest o	A picos	Tiempo R	A x Relativa	% X conversión	Tiempo de recogida
Muestra 1	Metil ciclo hexano	1,89	2,56	1,89	1,7	30
	Tolueno	98,04	3,45	98,11		
Muestra 2	Metil ciclo hexano	6,93	2,58	6,93	6,4	60
	Tolueno	93,01	3,45	93,07		
Muestra 3	Metil ciclo hexano	10,18	2,58	10,19	9,4	90
	Tolueno	89,77	3,47	89,82		
Muestra 4	Metil ciclo hexano	27,38	2,58	27,38	25,6	120
	Tolueno	72,62	3,45	72,62		
Muestra 5	Metil ciclo hexano	31,31	2,369	31,31	29,3	150
	Tolueno	68,69	3,234	68,69		
Muestra 6	Metil ciclo hexano	34,9	2,361	34,9	32,8	180
	Tolueno	65,1	3,234	65,1		

Fuente: Cromatografía de gases AGILENT TECHNOLOGIES G890N.

Elaboración: La autora.

#### Anexo 4 Como calcular la conversión y tablas de valores de las áreas.

Para calcular la conversión se utilizó la siguiente formula.

Con las áreas obtenidas del análisis por cromatografía se calcula el área relativa.

$$\%Arelativa = \frac{A1}{(A1 + A2)} * 100$$

$$\%Arelativa \text{ 1 metil ciclo hexano} = \frac{5.32}{(5.32 + 94.05)} * 100 = 5.3537$$

$$\%Arelativa \text{ 2 tolueno} = \frac{94.05}{(94.05 + 5.32)} * 100 = 94.6462$$

Finalmente se calcula la conversión con la siguiente ecuación:

Donde PM1 (peso molecular del metil ciclohexano) = 98g

PM2 (peso molecular del tolueno) = 92g

$$X = \frac{\%A1}{\left(\frac{\%A1}{PM1} + \frac{\%A2}{PM2}\right)}$$

$$X = \frac{5.3537}{\left(\frac{5.3537}{98} + \frac{94.6462}{92}\right)} = 4.94$$