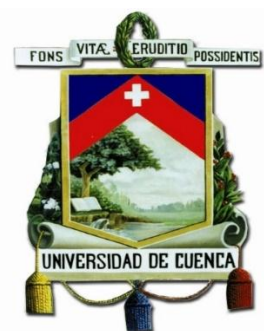


UNIVERSIDAD DE CUENCA



FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS

ESCUELA DE INGENIERÍA QUÍMICA

**“ESTUDIO DEL ÁREA SUPERFICIAL ESPECÍFICA EN LA
CARACTERIZACIÓN DE LOS CATALIZADORES A UTILIZARSE EN LA
GASIFICACIÓN CATALÍTICA PARA LA PRODUCCIÓN DE HIDRÓGENO.”**

Trabajo de titulación previo a la
obtención del Título de Ingeniero
Químico

AUTOR:

LUIS ANDRÉS CHUNGATA CABRERA

C.I.: 0105890644

DIRECTORA:

ING. TERESA SILVANA ZALAMEA PIEDRA MGS

C.I.: 0101325801

CUENCA-ECUADOR

2017



RESUMEN

Esta investigación se desarrolla como parte de la caracterización de los catalizadores a utilizarse en la Reacción de Gasificación Catalítica para la Producción de Hidrógeno.

Por lo cual se realiza el estudio del área superficial específica de tres catalizadores soportados: Al_2O_3 10%Ni, TiO_2 10%Ni y ZrO_2 10%Ni, sintetizados mediante el método de impregnación húmeda incipiente.

El proceso de activación por calcinación de los catalizadores se realizó considerando el tiempo en rampa de calentamiento con variaciones de 1 y 2 horas y el tiempo de permanencia a temperaturas de 500°C y 600°C con variaciones de 1 y 2 horas en cada caso. En los catalizadores activados se determina el área superficial específica mediante la técnica BET a 77K con N_2 líquido en un equipo de fisisorción NOVA Quantachrome 2200e Surface Area & Pore Size Analyzer obteniéndose las isothermas de adsorción, con las cuales se pudo evidenciar el carácter mesoporoso de las muestras. Se analizó la influencia del proceso de calcinación en el área superficial específica.

El catalizador que presentó mayor área superficial específica fue el de TiO_2 10% Ni, calcinado durante 2h en rampa de calentamiento con una tasa de 4.02°C/min y 1h de permanencia a temperatura constante a 500°C.

PALABRAS CLAVE: catalizadores, calcinación, área superficial BET, isothermas.



ABSTRACT

This research is developed as part of the characterization of the catalysts to be used in the Catalytic Gasification Reaction for the Hydrogen Production.

Therefore, the study of the specific surface area of three supported catalysts: Al_2O_3 10%Ni, TiO_2 10%Ni y ZrO_2 10%Ni, synthesized by the incipient wet impregnation method.

The process of activation by calcination of the catalysts was realized considering the time in heating ramp with variations of 1 and 2 hours and the residence time at temperatures of 500°C and 600°C with variations of 1 and 2 hours in each case. In the activated catalysts, the specific surface area is determined using the BET technique at 77K with liquid N_2 in a NOVA Quantachrome 2200e Surface Area & Pore Size Analyzer physisorption equipment, obtaining the adsorption isotherms, with which the mesoporous nature of the sample. The influence of the calcination process on the specific surface area was analyzed.

The catalyst with the highest specific surface area was TiO_2 10% Ni, calcined for 2 hours in a heating ramp with a rate of 4.02°C / min and 1 hour of permanence at a constant temperature of 500°C.

KEYWORDS: catalysts, calcination, BET surface área, isotherms.



INDICE

	pág
RESUMEN	2
ABSTRACT	3
INDICE	4
LISTA DE TABLAS.....	6
LISTA DE GRAFICOS.....	8
LISTA DE ILUSTRACIONES.....	10
LISTA DE ANEXOS	12
CLAÚSULA DE DERECHOS DE AUTOR	13
CLAÚSULA DE PROPIEDAD INTELECTUAL.....	14
DEDICATORIA.....	15
AGRADECIMIENTOS	16
INTRODUCCIÓN	17
OBJETIVOS	19
OBJETIVO GENERAL	19
OBJETIVOS ESPECÍFICOS	19
CAPÍTULO 1: MARCO TEÓRICO	20
1.1 Gasificación catalítica	20
1.2 Catálisis	20
1.2.1 Catálisis homogénea.....	21
1.2.2 Catálisis heterogénea	22
1.3 Sólidos porosos.....	23
1.4 Catalizador.....	25
1.5 Propiedades de los catalizadores.....	28
1.5.1 Propiedades catalíticas	28
1.5.2 Propiedades físicas.....	30
1.5.3 Propiedades químicas.....	31
1.5.4 Componentes de un catalizador soportado	31
Alúmina	35
Titania	35
Circonia.....	36
1.6 Catalizadores soportados.....	37
1.7 Métodos de preparación de catalizadores sólidos	38
1.8 Método de Impregnación húmeda incipiente	39



1.8.1	Secado.....	41
1.8.2	Activación por calcinación	41
1.9	Adsorción	42
1.9.1	Adsorción de gases sobre sólidos	44
1.10	Medición del área superficial: método BET	51
1.11	Diseño Factorial 2 ^k	55
	CAPÍTULO 2: METODOLOGÍA	59
2.1	Síntesis de catalizadores: método de impregnación húmeda incipiente	60
2.2	Activación por calcinación	64
2.2.1	Calibración de la Mufla.....	64
2.2.2	Planeación y Diseño de Experimentos de calcinación.....	65
	Calcinación	68
2.2.3	Obtención de las curvas de calcinación	68
	Método	68
	Construcción de la curva de calcinación.....	68
2.3	Obtención de las isothermas de Adsorción y determinación del área superficial BET	69
	CAPÍTULO 3: RESULTADOS Y DISCUSIÓN	73
3.1	Influencia de la Calcinación sobre el Área Superficial Específica	73
3.1.1	Calibración de la Mufla.....	73
3.1.2	Curvas de calcinación	74
3.2	Determinación del Área superficial Específica BET	78
3.2.1	Análisis Estadístico de Datos	84
3.3	Isotermas de adsorción	86
	CONCLUSIONES	89
	RECOMENDACIONES	90
	ANEXOS	91
	BIBLIOGRAFÍA Y REFERENCIAS	113



LISTA DE TABLAS

Tabla 1-1: Comparación entre catálisis homogénea y heterogénea	23
Tabla 1-2: Clasificación de los poros en función del tamaño.....	25
Tabla 1-3: Productos de la reacción del etanol con distintos catalizadores	29
Tabla 1-4: Componentes activos típicos de catalizadores sólidos	32
Tabla 1-5: Propiedades Físicas de soportes comerciales comunes	34
Tabla 1-6: Diferencias entre el proceso de Fisisorción y Quimisorción	44
Tabla 1-7: Tabla de signos del diseño factorial 2 ³	57
Tabla 2-1: Variables dependientes y niveles utilizados en el diseño experimental	66
Tabla 2-2: Matriz Experimental para un diseño factorial 2 ^K	66
Tabla 2-3: Matriz de experimentos de calcinación correspondientes a un diseño factorial 2 ³ para los catalizadores de Al ₂ O ₃ 10%Ni, TiO ₂ 10%Ni y ZrO ₂ 10%Ni	67
Tabla 2-4: Nivel bajo, medio y alto de las variables independientes	67
Tabla 3-1: Área superficial BET del catalizador de Al ₂ O ₃ 10%Ni calcinado a 500°C y 600°C con variaciones en el tiempo de calentamiento y permanencia a temperatura constante	82
Tabla 3-2: Área superficial BET del catalizador de TiO ₂ 10%Ni calcinado a 500°C y 600°C con variaciones en el tiempo de calentamiento y permanencia a temperatura constante	83
Tabla 3-3: Área superficial BET del catalizador de TiO ₂ 10%Ni calcinado a 500°C y 600°C con variaciones en el tiempo de calentamiento y permanencia a temperatura constante	83
Tabla 3-4: Mejor ANOVA y falta de ajuste del modelo lineal del catalizador de Al ₂ O ₃ 10%Ni ...	84
Tabla 3-5: Mejor ANOVA y falta de ajuste del modelo lineal del catalizador de TiO ₂ 10%Ni.....	85
Tabla 3-6: Mejor ANOVA y falta de ajuste del modelo lineal del catalizador de ZrO ₂ 10%Ni	85
Tabla A-1: Parámetros utilizados para la preparación de la solución de Ni al 10%	91



Tabla A-2: Matriz experimental del diseño factorial 2^k completa con resultados del área superficial específica (m^2/g) del catalizador de Al_2O_3 10%Ni	106
Tabla A-3: Matriz experimental del diseño factorial 2^k completa con resultados del área superficial específica (m^2/g) del catalizador de TiO_2 10%Ni	107
Tabla A-4: Matriz experimental del diseño factorial 2^k completa con resultados del área superficial específica (m^2/g) del catalizador de ZrO_2 10%Ni.....	107
Tabla A-5: ANOVA para el área superficial específica del catalizador de Al_2O_3 10%Ni	109
Tabla A-6: ANOVA para el área superficial específica del catalizador de TiO_2 10%Ni	109
Tabla A-7: ANOVA para el área superficial específica del catalizador de ZrO_2 10%Ni	110
Tabla A-8: Estimadores determinados para el modelo de primer orden de los catalizadores de Al_2O_3 10%Ni, TiO_2 10%Ni y ZrO_2 10%Ni.....	112



LISTA DE GRAFICOS

Gráfico 3-1: Curvas de calibración de la mufla: Temperatura registrada en el equipo y temperatura registrada por el termómetro de infrarrojos en la calcinación del catalizador de alúmina	73
Gráfico 3-2: Curvas de calcinación del catalizador Al_2O_3 10%Ni a 500°C con variaciones en el tiempo de calentamiento y tiempo de permanencia a temperatura constante.	74
Gráfico 3-3: Curvas de calcinación del catalizador Al_2O_3 10%Ni a 600°C con variaciones en el tiempo de calentamiento y tiempo de permanencia a temperatura constante.	75
Gráfico 3-4: Curvas de calcinación del catalizador TiO_2 10%Ni a 500°C con variaciones en el tiempo de calentamiento y tiempo de permanencia a temperatura constante.	75
Gráfico 3-5: Curvas de calcinación del catalizador TiO_2 10%Ni a 600°C con variaciones en el tiempo de calentamiento y tiempo de permanencia a temperatura constante.	76
Gráfico 3-6: Curvas de calcinación del catalizador ZrO_2 10%Ni a 500°C con variaciones en el tiempo de calentamiento y tiempo de permanencia a temperatura constante.	76
Gráfico 3-7: Curvas de calcinación del catalizador ZrO_2 10%Ni a 600°C con variaciones en el tiempo de calentamiento y tiempo de permanencia a temperatura constante	77
Gráfico 3-8: Resultados del análisis BET del catalizador Al_2O_3 10%Ni calcinado a 500°C con variaciones en los tiempos de calentamiento y permanencia.....	78
Gráfico 3-9: Resultados del análisis BET del catalizador Al_2O_3 10%Ni calcinado a 500°C con variaciones en los tiempos de calentamiento y permanencia.....	79



Gráfico 3-10: Resultados del análisis BET del catalizador TiO_2 10%Ni calcinado a 500°C con variaciones en los tiempos de calentamiento y permanencia.....	79
Gráfico 3-11: Resultados del análisis BET del catalizador TiO_2 10%Ni calcinado a 600°C con variaciones en los tiempos de calentamiento y permanencia.....	80
Gráfico 3-12: Resultados del análisis BET del catalizador ZrO_2 10%Ni calcinado a 500°C con variaciones en los tiempos de calentamiento y permanencia.....	80
Gráfico 3-13: Resultados del análisis BET del catalizador ZrO_2 10%Ni calcinado a 600°C con variaciones en los tiempos de calentamiento y permanencia.....	81
Gráfico 3-14: Isoterma de adsorción-desorción del catalizador Al_2O_3 10%Ni calcinado a 500°C con 2h de calentamiento y un tiempo de permanencia a temperatura constante de 1h.....	87
Gráfico 3-15: Isoterma de adsorción-desorción del catalizador TiO_2 10%Ni calcinado a 500°C con 2h de calentamiento y un tiempo de permanencia a temperatura constante de 1h.....	87
Gráfico 3-16: Isoterma de adsorción-desorción del catalizador ZrO_2 10%Ni calcinado a 500°C con 2h de calentamiento y un tiempo de permanencia a temperatura constante de 1h.....	88



LISTA DE ILUSTRACIONES

Ilustración 1-1: Micrografía electrónica de barrido de un soporte catalítico de alúmina	24
Ilustración 1-2: Tipos de catalizadores y su cuota de mercado global	26
Ilustración 1-3: Secuencia de pasos durante una reacción con un catalizador metálico soportado	27
Ilustración 1-4: Superficie para alúmina-catalizadores de Ni soportados	34
Ilustración 1-5: Esquema de la impregnación del componente activo sobre un soporte	40
Ilustración 1-6: Pasos de la impregnación	40
Ilustración 1-7: Esquema de la adsorción de un gas por un sólido	45
Ilustración 1-8: a) Adsorción en monocapa, b) Adsorción en Multicapa	45
Ilustración 1-9: Isoterma de adsorción de N_2 a 77K en un catalizador de alúmina	46
Ilustración 1-10: Clasificación de las isotermas de adsorción según la IUPAC	47
Ilustración 1-11: Capilar de diámetro variable.....	49
Ilustración 1-12: Tipos de ciclos de histéresis.....	50
Ilustración 1-13: Representación esquemática de la formación de la primera y posterior capa de moléculas en la adsorción según la teoría de BET.	52
Ilustración 1-14: Región lineal en la isoterma de adsorción para determinar los valores de las constantes C y V_m	54
Ilustración 1-15: Ejemplos de efecto lineal y efecto con curvatura.....	58
Ilustración 2-1: Adición de la solución de Ni 10% sobre los soportes metálicos.....	63
Ilustración 2-2: Catalizadores luego de la impregnación durante 24h.	63
Ilustración 2-3: Catalizadores luego del proceso de secado en la estufa.	63



Ilustración 2-4: Desgasificación de la muestra de catalizador en la estación de Degas del equipo BET.....	71
Ilustración 2-5: Cargado de Nitrógeno líquido en la estación de adsorción del equipo BET.....	72
Ilustración 2-6: Fisisorción con N ₂ líquido de la muestra de catalizador en la estación de adsorción.....	72



LISTA DE ANEXOS

Anexo 1: Parámetros utilizados para la preparación de la solución de Níquel 10%	91
Anexo 2: Datos registrados en la calcinación del catalizador Al_2O_3 10%Ni para la calibración de la mufla.....	92
Anexo 3: Datos de calcinación de los catalizadores de alúmina, titania y circonia calcinados según los experimentos de la tabla 2-3.....	93
Anexo 4: Tasa de calentamiento (dT/dt) para las calcinaciones a 600°C y 500°C con variación de 1h y 2h en la rampa de calentamiento.....	97
Anexo 5: Ecuaciones lineales y exponenciales de las etapas de calentamiento y enfriamiento del ciclo de calcinación de los catalizadores de Al_2O_3 10%Ni, TiO_2 10%Ni y ZrO_2 10%Ni	98
Anexo 6: Resultados del análisis BET por duplicado correspondiente a los catalizadores de Al_2O_3 10%Ni, TiO_2 10%Ni, ZrO_2 10%Ni	99
Anexo 7: Evidencias de Reportes de análisis BET	100
Anexo 8: Análisis Estadístico de Datos	106

CLAÚSULA DE DERECHOS DE AUTOR

Cláusula de licencia y autorización para publicación en el Repositorio Institucional

Luis Andrés Chungata Cabrera en calidad de autor y titular de los derechos morales y patrimoniales del trabajo de titulación “ESTUDIO DEL ÁREA SUPERFICIAL ESPECIFICA EN LA CARACETRIZACIÓN DE LOS CATALIZADORES A UTILIZARSE EN LA GASIFICACIÓN CATALÍTICA PARA LA PRODUCCIÓN DE HIDRÓGENO”, de conformidad con el Art. 114 del CÓDIGO ORGÁNICO DE LA ECONOMÍA SOCIAL DE LOS CONOCIMIENTOS, CREATIVIDAD E INNOVACIÓN reconozco a favor de la Universidad de Cuenca una licencia gratuita, intransferible y no exclusiva para el uso no comercial de la obra, con fines estrictamente académicos.

Asimismo, autorizo a la Universidad de Cuenca para que realice la publicación de este trabajo de titulación en el repositorio institucional, de conformidad a lo dispuesto en el Art. 144 de la Ley Orgánica de Educación Superior.

Cuenca, 05 de diciembre de 2017



Luis Andrés Chungata Cabrera

C.I: 0105890644

CLAÚSULA DE PROPIEDAD INTELECTUAL



Universidad de Cuenca
Clausula de propiedad intelectual

Yo, Luis Andrés Chungata Cabrera autor de la tesis "ESTUDIO DEL ÁREA SUPERFICIAL ESPECÍFICA EN LA CARACTERIZACIÓN DE LOS CATALIZADORES A UTILIZARSE EN LA GASIFICACIÓN CATALÍTICA PARA LA PRODUCCIÓN DE HIDRÓGENO", certifico que todas las ideas, opiniones y contenidos expuestos en la presente investigación son de exclusiva responsabilidad de su autor.

Cuenca, 05 de diciembre de 2017



Luis Andrés Chungata Cabrera

C.I: 0105890644



DEDICATORIA

A Dios, luz y guía, por todas sus bendiciones.

A mis queridos padres Luis e Imelda, que día a día me apoyan para lograr mis objetivos personales y profesionales, por motivarme para seguir adelante con su ejemplo, cariño y perseverancia.

A mis sobrinos, Nicolás y Luciana que son lo más valioso que tengo, a mis hermanas Ana y Paola, a Mauri y Juan por sus consejos y compañía.

A mis amigos, gracias por su afecto.

Andrés.



AGRADECIMIENTOS

A la Ingeniera Silvana Zalamea directora de este trabajo de titulación, por haberme permitido ser parte del Proyecto Producción de Hidrógeno y por su confianza puesta en mi para la realización de esta investigación, por su paciencia, dedicación y por el aporte de su experiencia en cada momento.

A mi asesor, Ingeniero William Mejía, por compartir sus conocimientos y experiencia profesional, por el apoyo total y desinteresado que me brindó a lo largo esta investigación, por su tiempo y disponibilidad para guiarme en todo momento, especialmente cuando dudas no faltaban, y por el apoyo que me brindó en mi formación académica años atrás.

A todo el grupo de Investigación del Proyecto Producción de Hidrógeno, especialmente a la Ingeniera Mónica Abril y a los Ingenieros José Serrano, Juvenal Ortiz por su atención y amistad brindada, por las pláticas y consejos que me sirvieron de mucho.

A la Universidad de Cuenca, y al Instituto Nacional de Eficiencia Energética y Energías Renovables (INER) por hacer posible la realización de esta investigación.



INTRODUCCIÓN

Una alternativa de aprovechamiento energético de la biomasa y amigable con el medio ambiente es la gasificación catalítica, que genera como producto gas de síntesis, destacándose entre sus componentes el Hidrógeno, es así que la posibilidad de obtener hidrógeno parece particularmente atractiva dado que se postula como futuro vector energético en sustitución de los combustibles fósiles actuales y tiene la ventaja sobre los procedimientos clásicos de producción de combustibles de emplear un residuo y no materia prima química. No obstante, al ser su producción un proceso netamente endotérmico, se requerirá siempre grandes cantidades de energía, lo que incluye una serie de desafíos, uno de ellos, y quizá uno de los más importantes es la selección y uso de catalizadores.

Los catalizadores en la industria química juegan un papel esencial en la mejora y desarrollo de los procesos industriales (Sá, 2015), se estima que aproximadamente 70% de los procesos químicos de fabricación de combustibles son catalíticos (Soler, 2017), haciendo que la utilización de los catalizadores alcancen éxitos de gran importancia en estos y nuevos métodos industriales de obtención de combustibles a partir de biomasa (Imhof & Cornelis, 2013), dentro de los cuales la gasificación catalítica es utilizada por apenas un 8% de las industrias dedicadas a la obtención gas de síntesis.

Esto hace importante identificar los catalizadores que maximicen la producción de hidrógeno en el gas de síntesis en condiciones óptimas de trabajo, reduciendo la formación de alquitranes (característico de la gasificación de biomasa), y a su vez permitan generar mejores y más eficientes resultados dentro del proceso de reacción, de manera que estos catalizadores tengan la mayor vida útil posible, haciendo que el producto final sea competitivo y su proceso de obtención económico.

En el desarrollo del proyecto de Proyecto “Producción de Hidrógeno a partir de la Biomasa procedente de los residuos de la Planta de Banano mediante



Gasificación Catalítica en Agua a Temperatura Supercrítica”, que se lleva a cabo en el laboratorio de Ingeniería de Reactores y Catálisis de la Facultad de Ciencias Químicas de la Universidad de Cuenca, es indispensable el uso de catalizadores, debido a que en la reacción de gasificación influyen directamente en la selectividad hacia el hidrógeno, en la velocidad de reacción, en las condiciones de operación (tiempo, temperatura, presión), en el consumo energético; y en la reducción de costos de producción.

En un catalizador la proporción y la naturaleza de sus componentes están estrechamente ligados con la funcionalidad para la cual haya sido diseñado, confiriéndole propiedades específicas y dependientes entre sí, destacándose entre ellas el área superficial y la naturaleza de su porosidad, ya que permiten controlar la interacción química entre especies sólidas y líquidas o gases. La dimensión de esta área determina además el grado que presenta catalizador para promover una reacción química adsorbiendo moléculas de otra especie hacia el seno de su superficie porosa y disminuyendo tiempos requeridos para llevar a cabo una reacción. La influencia de un catalizador sobre estos factores es tan pronunciada, por lo que la superficie y la estructura son tan importantes como la composición química, y estas propiedades (físicas, químicas y estructurales) varían dependiendo del tratamiento térmico al que es sometido el catalizador en el proceso de síntesis, haciendo importante el control adecuado de las variables que representan el ciclo de calcinación del catalizador posterior a su obtención.

La presente investigación permitirá determinar el área superficial específica de tres catalizadores de alúmina, titania y circonia, y las condiciones de activación por calcinación mediante las cuales se obtenga la mayor área superficial específica. Estos catalizadores serán utilizados posteriormente en el proyecto “Producción de Hidrógeno a partir de la Biomasa procedente de los residuos de la Planta de Banano mediante Gasificación Catalítica en Agua a Temperatura Supercrítica”.



OBJETIVOS

OBJETIVO GENERAL

- Determinar y analizar el Área Superficial Específica de los catalizadores de Níquel soportado en óxidos de Aluminio, de Titanio y de Zirconio que aportará a posteriori a seleccionar el catalizador que favorecerá la selectividad en la reacción de gasificación catalítica hacia la producción de Hidrógeno.

OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Sintetizar catalizadores soportados de Níquel al 10% sobre Al_2O_3 , TiO_2 y ZrO_2 .
- Estudiar el proceso de calcinación y determinar la influencia de tiempos y temperaturas de calcinación en el área superficial específica del catalizador.
- Obtener las isotermas de adsorción de los catalizadores y determinar su carácter poroso.



CAPÍTULO 1: MARCO TEÓRICO

1.1 Gasificación catalítica

Cuando hablamos de gasificación catalítica, nos referimos a un proceso que se da a cierta temperatura (más o menos elevada) en ausencia de oxígeno, pero que además utiliza catalizadores para modificar los productos obtenidos (Nudelman, 2004). La gasificación de Biomasa constituye una ruta para la obtención de hidrógeno, es un método en el que se calienta la biomasa en presencia de aire y vapor de agua, y se obtiene una mezcla gaseosa compuesta principalmente de hidrógeno y monóxido de carbono (gas de síntesis), metano y dióxido de carbono, además de un residuo líquido-sólido de alquitrán, brea y carbón, entre otros. La composición exacta de los productos depende en gran medida del origen y naturaleza de la biomasa, y puede llegar a proporcionar alrededor de un 40% de H_2 en el gas (Galvis, 2014).

1.2 Catálisis

La catálisis y los fenómenos catalíticos siempre han estado estrechamente vinculados desde su origen a la química aplicada, y han tenido una enorme repercusión en el desarrollo industrial. La fabricación del amoníaco, de los ácidos nítrico y sulfúrico, o el refinado del petróleo, son, todos ellos, procesos catalíticos. En la actualidad, se estima que aproximadamente un 80% de los procesos químicos industriales requieren el empleo de al menos un catalizador en alguna de sus etapas. La catálisis constituye una herramienta básica de lo que se denomina Química Sostenible, ya que permite dirigir las reacciones químicas de un manera eficiente hacia el producto que se desea obtener, reduciendo en gran medida el consumo de energía, al permitir reducir la temperatura de reacción, y evita en gran medida la formación de productos de deshecho (Giral, Banda, Pariente, & Quiroga, 2010).



Catálisis es la ciencia que estudia los fenómenos que ocurren cuando un catalizador actúa. (Suárez, 2002). Este término proviene de la unión de dos vocablos de origen griego que significan *disminuir* y *romper*, fue acuñado por el químico sueco Jöns Jacob Berzelius en 1835, con el fin de reunir bajo esa denominación un conjunto de observaciones experimentales hasta entonces aisladas, que abarcan campos tan dispares como las fermentaciones de materiales biológicos, la combustión de hidrógeno en presencia de platino, o la transformación de dióxido de azufre en ácido sulfúrico en presencia de óxidos de nitrógeno (Giral, Banda, Pariente, & Quiroga, 2010).

Las reacciones catalíticas pueden producirse en fases gaseosas, líquidas o sólidas o en las interfaces entre dos fases cualesquiera. Cuando una reacción catalítica tiene lugar en una sola fase recibe el nombre de catálisis homogénea y si tiene lugar en una interfase se llama catálisis heterogénea (Becker & Wentworth, 2001).

1.2.1 Catálisis homogénea

En la catálisis homogénea tanto el catalizador como los reactivos están en una misma fase, gaseosa, o más corrientemente líquida. Suele ser poco específica, y la velocidad de reacción es función de la concentración del catalizador. (Alonso & Gimeno, 1996)

En este tipo de catálisis se tiene un acceso más fácil al mecanismo de reacción y por consecuencia se puede dominar mejor el proceso catalítico correspondiente. Otra ventaja no menos despreciable de este tipo de catálisis es la ausencia de efectos de envenenamiento tan frecuentes en el caso de la catálisis heterogénea, y que obliga a tratamientos costosos de eliminación de impurezas. Uno de los inconvenientes de la catálisis homogénea es la dificultad de separar el catalizador del medio reaccionante, lo que presenta un mayor costo que el de los procesos heterogéneos convencionales. (Bucalá, 2014)



1.2.2 Catálisis heterogénea

Desde el último cuarto del siglo anterior y en lo que llevamos de este siglo XXI, el 90% de todos los procesos de la producción industrial química interviene un proceso catalítico, donde la catálisis heterogénea juega un importante papel (Krstić, 2005). La separación más simple y completa del catalizador del producto provoca que la catálisis heterogénea sea más atractiva económicamente (Bucalá, 2014).

En la catálisis heterogénea el catalizador está en una fase, y los reactivos en otra diferente; aunque caben muchas combinaciones, la más corriente es aquella en que el catalizador es sólido, y los reactivos son gaseosos (Alonso & Gimeno, 1996). Como los sólidos, a menos que sean porosos son comúnmente impenetrables, las reacciones catalíticas ocurren en la superficie (Chorkendorff & Niemantsverdriet, 2003).

Uno de los inconvenientes que presentan los catalizadores heterogéneos es la desactivación (pérdida de actividad catalítica), esta puede originarse por sinterizado de la superficie, envenenamiento irreversible provocado por alguna sustancia o ensuciamiento provocado por la deposición de carbón u otras sustancias. (Bucalá, 2014)

La Tabla 1-1 indica una comparación entre la catálisis homogénea y la catálisis heterogénea, en ella se evidencian las ventajas y desventajas de cada tipo de catálisis.

	Homogénea	Heterogénea
Centros Activos	Todos	Sólo átomos superficiales
Concentración catalizador	Baja	Alta
Selectividad	Alta	Media-alta
Problemas de difusión	Prácticamente ausente	Reacción controlada por transferencia de masa
Condiciones de reacción	Medias (50-200°C) Presiones bajas	Medias-severas Presiones bajas-altas
Aplicabilidad	Baja	Numerosos Procesos
Pérdida de actividad	Pérdida de sitios activos	Sinterización, envenenamiento
Estructura/Estequiometría	Definida	No definida
Estabilidad Térmica	Baja	Alta
Separación del catalizador	Generalmente Laboriosa	Lecho fijo: no necesaria Suspensión: filtrar
Costo pérdidas de catalizador	Alto	Bajo o nulo

*Tabla 1-1: Comparación entre catálisis homogénea y heterogénea
Fuente: (Cuevas, 2017)*

1.3 Sólidos porosos

Los materiales porosos presentan un amplio campo de aplicaciones, desde la catálisis, adsorción, detección y separación, hasta la biotecnología debido a su elevada área superficial, estructura modificable, tamaño de poro y propiedades superficiales. Las áreas superficiales pueden alcanzar valores de hasta miles de metros cuadrados por gramo, dependiendo del material. Estos materiales consisten en matrices de carbono, compuestos inorgánicos (sílice, zeolitas, óxidos metálicos, etc.), compuestos orgánicos (polímeros, geles, etc.), o compuestos metal-orgánicos (MOFs) (Toledo, 2014). La Ilustración 1-1 muestra la micrografía a 2.00k de la distribución de poros en una muestra de carbón activado, se evidencia la existencia de espacios (poros) en los que es posible que se pueda llevar a cabo una reacción química.

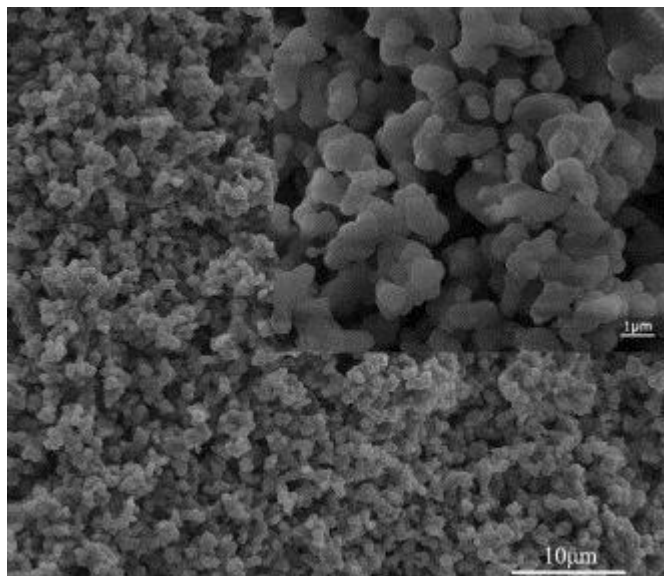


Ilustración 1-1: Micrografía electrónica de barrido de un soporte catalítico de alúmina

Fuente: (Ruiping, Yutao, Chang-An, & Shengnian, 2017)

Los sólidos porosos son usados como adsorbentes, sistemas de intercambio iónico, separaciones de compuestos y como catalizadores o soportes catalíticos. Aunque los sólidos porosos poseen una variada composición, ellos tienen en común el espacio accesible en el interior de su estructura. En otras palabras, la agregación de partículas pequeñas en las partículas del sólido resulta en la formación de poros dentro de esos granos y se define como intra-partículas o porosidad textural. El diámetro de los poros texturales se encuentran directamente relacionados con el tamaño de los granos formados por estos poros (Marín, 2004).

Los sistemas porosos son de naturaleza diferente, lo que conlleva que los poros que los constituyen presenten una gran variedad de formas y tamaños. Es importante conocer su tamaño ya que influye en las características de los procesos de transporte y adsorción en el interior del poro. La Tabla 1-2 muestra la clasificación de los poros en función del tamaño adoptada oficialmente por la Unión Internacional de Química Pura y Aplicada (IUPAC) (Toledo, 2014).

Tipo de Poro	Tamaño de Poro
Microporo	< 2 nm
Mesoporo	2 nm – 50 nm
Macroporo	> 50 nm

Tabla 1-2: Clasificación de los poros en función del tamaño

Fuente: (Toledo, 2014)

Esta clasificación se basa en las propiedades que manifiestan las isotermas de adsorción de los diferentes poros en función de su tamaño. Los límites de distinción entre los distintos tipos de poros son aproximados ya que los procesos de adsorción no sólo dependen del tamaño de poro, sino también de su geometría y de las características de la molécula que se adsorbe (Toledo, 2014).

Para que un sólido pueda actuar como catalizador, al menos uno de los reactantes debe interaccionar con su superficie y fijarse sobre ella (adsorción). Disponer de una extensa superficie donde los reactantes puedan adsorberse, es pues, fundamental para un catalizador sólido; por ello se emplean normalmente sólidos porosos, que disponen de una gran superficie (externa+interna) por unidad de masa de sólido (Izquierdo, Cunill, Tejero, Iborra, & Fité, 2004).

1.4 Catalizador

La velocidad de un número de reacciones es afectada por la presencia de materiales que no son ni reactivos originales ni productos de la reacción. Estas sustancias llamadas catalizadores, pueden acelerar un millón de veces, o más, la velocidad de la reacción (Levenspiel, 2004). Un catalizador es una sustancia que acelera una reacción pero no experimenta ningún cambio químico neto (Atkins & De Paula, 2006). El uso de un catalizador disminuye la energía de activación de la reacción suministrando una vía alternativa que evita la etapa

lenta determinante de la velocidad correspondiente a la reacción no catalizada (Atkins & De Paula, 2006).

La utilización de catalizadores en la industria es fundamental; la Ilustración 1-2, indica que dentro de los procesos catalíticos industriales, los catalizadores heterogéneos son los más utilizados (80%), seguidos por los catalizadores homogéneos (17%) y enzimáticos (3%) (Bravo, Kidder, & Schwartz, 2013).

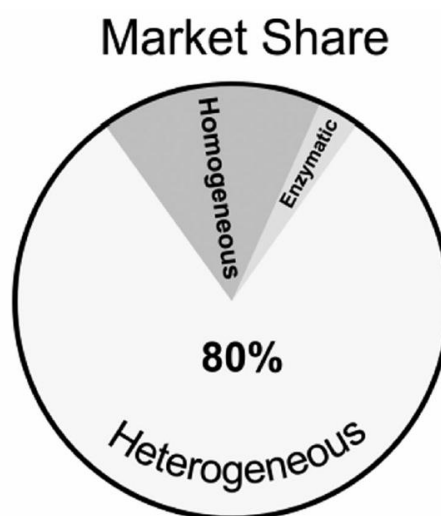


Ilustración 1-2: Tipos de catalizadores y su cuota de mercado global

Fuente: (Bravo, Kidder, & Schwartz, 2013)

El desarrollo y uso de catalizadores es una parte importante de la constante búsqueda de nuevas formas de incrementar el rendimiento del producto y la selectividad de las reacciones químicas. Puesto que un catalizador hace posible obtener un producto final por un camino distinto, puede afectar tanto el rendimiento como la selectividad (Fogler, 2001).

Pasos elementales en una reacción catalítica

La Ilustración 1-3 señala esquemáticamente la reacción entre dos moléculas A y B para dar un producto P, los reactivos y los productos se transfieren a y desde la superficie del catalizador donde la reacción ocurre en un ciclo ininterrumpido y repetido de pasos elementales tales que el catalizador se

regenera a su forma original en el último paso (Bravo, Kidder, & Schwartz, 2013).

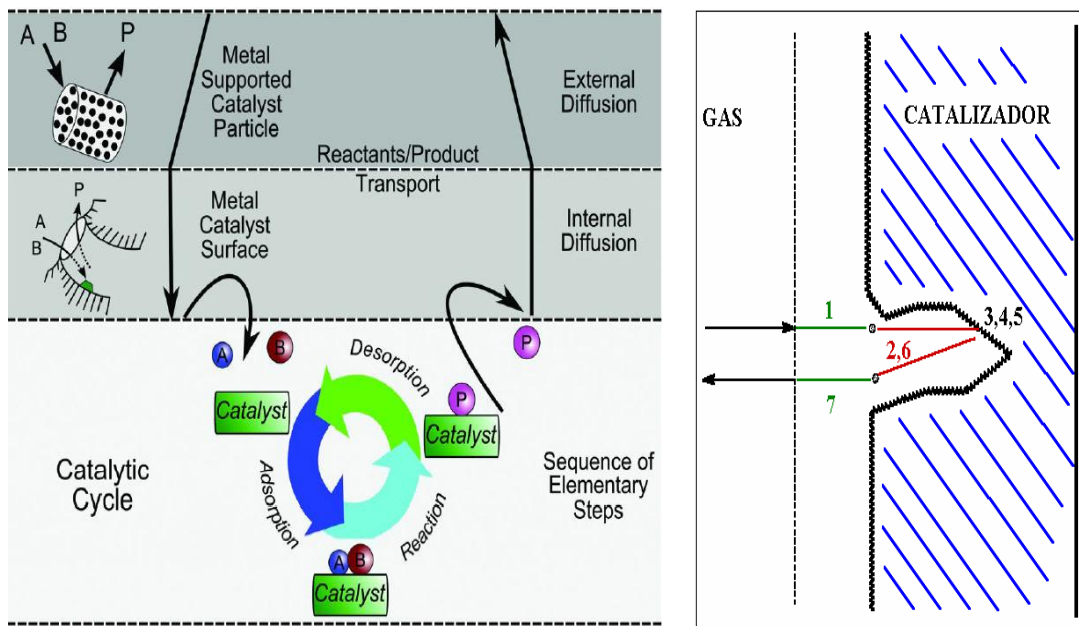


Ilustración 1-3: Secuencia de pasos durante una reacción con un catalizador metálico soportado

Fuente: (Bravo, Kidder, & Schwartz, 2013)

1. Difusión de los reactivos del seno de la fase a la superficie externa de la partícula porosa del catalizador
2. Difusión intrapartícula de los reactivos a través de los poros del catalizador a los sitios activos internos
3. Adsorción de los reactivos en los sitios activos
4. Reacción en la superficie del catalizador
5. Desorción de productos de la superficie del catalizador
6. Difusión de la intrapartícula de los productos a través de los poros del catalizador a la superficie externa de la partícula del catalizador
7. Difusión de los productos de la superficie externa de la partícula al seno de la fase



1.5 Propiedades de los catalizadores

La selección de los componentes de los catalizadores y de los procedimientos de preparación se realiza con el fin de lograr, además de su adaptación al proceso en el que se pretenden emplear, una adecuada combinación de las tres propiedades que le caracterizan: actividad, selectividad y estabilidad (Salvador, 2004).

El diseño de catalizadores consiste en optimizar las propiedades químicas, catalíticas, físicas y mecánicas de las partículas. Un catalizador funciona satisfactoriamente si su estructura y composición están optimizadas. Hay que tener en cuenta que sus propiedades físicas, químicas y catalíticas están mutuamente relacionadas (Izquierdo, Cunill, Tejero, Iborra, & Fité, 2004).

1.5.1 Propiedades catalíticas

1.5.1.1 Selectividad

Se define como el porcentaje de reactante consumido que forma los productos deseados (Suárez, 2002). La selectividad de un catalizador indica su capacidad de orientar preferentemente una reacción hacia un determinado producto. De esta manera, al emplear distintos catalizadores se puede llegar a diferentes productos partiendo de un mismo reactivo, en el caso de que cada catalizador aumente la velocidad relativa de una reacción frente a las otras que alternativamente pueden darse. Un ejemplo típico son las transformaciones catalíticas del etanol ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$), que es capaz de generar distintos productos partiendo de la naturaleza del catalizador implicado (Tabla 1-3) (Albella, Cintas, Miranda, & Serratosa, 1993).



Catalizador	Productos
Al_2O_3	$\text{CH}_2 = \text{CH}_2 + \text{H}_2\text{O}$
Resinas H^+	$(\text{CH}_3\text{CH}_2)_2\text{O} + \text{H}_2\text{O}$
CuO	$\text{CH}_3\text{-CHO} + \text{H}_2$
$\text{Ni/ Al}_2\text{O}_3$	$2 \text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O}$
$\text{ZnO/ Al}_2\text{O}_3$	$\text{CH}_2 = \text{CH} - \text{CH} = \text{CH}_2 + 2 \text{H}_2\text{O} + \text{H}_2$

Tabla 1-3: Productos de la reacción del etanol con distintos catalizadores

Fuente: (Albella, Cintas, Miranda, & Serratosa, 1993)

La selectividad varía usualmente con la presión, temperatura, composición de los reactantes, extensión de la conversión y naturaleza del catalizador, y por lo cual se debe hablar de la selectividad de una reacción catalizada bajo condiciones específicas (Suárez, 2002).

1.5.1.2 Estabilidad

Es la capacidad de un catalizador de mantener sus propiedades, en especial la actividad y selectividad durante un tiempo de uso suficiente para aplicarlo industrialmente. En general, el catalizador pierde la eficacia con el tiempo debido a cambios físicos o químicos ocurridos durante la reacción. La estabilidad puede expresarse como el tiempo de vida útil del catalizador. Un buen catalizador debe mantenerse inalterable por un largo tiempo de funcionamiento (Suárez, 2002).

1.5.1.3 Actividad

La actividad es la propiedad del catalizador que permite medir la velocidad de reacción con respecto a la velocidad de reacción sin él, en las mismas condiciones de temperatura, presión, concentración de reactivos, etc. (Vallejo Pérez, 2014)



La actividad puede incrementarse usualmente elevando la temperatura, aunque de esta manera se puede acortar la vida del catalizador o incrementar reacciones indeseables (Suárez, 2002).

Pérdida de actividad

La mayoría de catalizadores no logra mantener su actividad en los mismos niveles durante periodos definidos. Los catalizadores están sujetos a *desactivación*, es decir, a la disminución actividad del catalizador con el paso del tiempo (Fogler, 2001).

Desactivación por sinterizado: la desactivación térmica es uno de los principales problemas en los catalizadores metálicos soportados cuando se opera a altas temperaturas. Esta desactivación es el resultado de diferentes mecanismos (Ocsachoque, 2012):

- a) Pérdida de superficie metálica por un aumento del tamaño de los cristales de la fase activa.
- b) Disminución del área superficial del soporte por colapsamiento del mismo.
- c) Reacciones y/o transformaciones de la fase activa hacia fases no catalíticas.
- d) Pérdida del material activo por vaporización o volatilización

1.5.2 Propiedades físicas

Las propiedades físicas se subdividen en (Lazcano, 2013):

- Resistencia mecánica de la partícula (kg/cm^2): es la fuerza necesaria para romper una partícula en la dirección axial o radial.
- Atrición: es la perdida porcentual de material debida a la fricción entre las partículas.
- Tamaño de partícula (mm): es el diámetro y/o longitud de las pastillas del catalizador.
- Densidad (kg/m^3)
- Tamaño de poro (nm): Macroporo($d_p > 50 \text{ nm}$)



Mesoporo ($d_p=3-50\text{ nm}$)

Microporo ($d_p<3\text{ nm}$)

- Superficie específica (m^2/g): es la superficie total comprendida en un gramo de sólido.
- Volumen de poros (cm^3/g): es el volumen de los poros comprendidos en un gramo de catalizador sólido.

1.5.3 Propiedades químicas

Las propiedades químicas se subdividen en (Lazcano, 2013):

- Composición: es el porcentaje en peso de los diferentes elementos en el catalizador
- Concentración de centros activos: es el número de centros activos por gramo de catalizador.
- Acidez: en la capacidad para ceder protones (Centros Bronsted) o ganar electrones (Centros Lewis).
- Estado de oxidación: estado químico o de valencia de las especies activas.
- Estructura química: agrupamiento geométrico de los átomos, así como propiedades de los electrones y enlaces entre los átomos presentes.

1.5.4 Componentes de un catalizador soportado

Un catalizador soportado es aquel catalizador donde la materia o masa activa se encuentra sobre otro componente que está en mayor proporción llamado soporte (Gonzales, 2011). La gran mayoría de ellos están formados por varios componentes, entre los cuales los más importantes son: el agente activo, el soporte y el promotor. (Suárez, 2002)

1.5.4.1 Agente activo o fase activa

Es el lugar donde ocurre la reacción catalítica, puede visualizarse como átomos no saturados que existen en los sólidos; como son las orillas, dislocaciones o irregularidades existentes en nanocristales de fase activa (Cuevas, 2017).

Es propiamente la sustancia catalítica y la que produce la aceleración en la reacción química. Los agentes catalíticos pueden ser: conductores metálicos, aislantes y semiconductores (Suárez, 2002). Numerosas sustancias se emplean como componentes activos; en la Tabla 1-4 se indican algunos de ellos, y se dan ejemplos de las reacciones que catalizan habitualmente (Izquierdo, Cunill, Tejero, Iborra, & Fité, 2004).

Tipo de Reacción	Tipo de material	Reacciones	Ejemplos
Redox	Metales de transición	Hidrogenación Hidrogenólisis Oxidación	Fe, Ni, Pt, Pd, Cu, Ag
	Óxidos de metales de transición	Hidrogenación Hidrogenólisis Oxidación	Cr ₂ O ₃ , ZnO
	Sulfuros de metales de transición	Hidrodesulfuración Hidrogenitración	MoS ₂
Con formación de iones carbono	Sólidos ácidos	Isomerización Craqueo Deshidratación	Al ₂ O ₃ , SiO ₂ -Al ₂ O ₃ , Montmorillonitas, Zeolitas
	Polímeros funcionalizadores	Electrificación	Resinas ácidas de intercambio iónico

Tabla 1-4: Componentes activos típicos de catalizadores sólidos

Fuente: (Izquierdo, Cunill, Tejero, Iborra, & Fité, 2004)

Los agentes activos depositados sobre la superficie de un soporte son por lo general metales y semiconductores, mientras que los catalizadores no conductores son comúnmente no soportados. Los catalizadores metálicos son principalmente metales que pueden formar óxidos, los cuales son factibles de reducir. Estos catalizadores funcionan con gran efectividad en reacciones de hidrogenación y oxidación (Suárez, 2002).



Selección de agentes activos utilizados en catalizadores para la producción de Hidrógeno

La selección de un buen catalizador es importante para una elevada efectividad en la producción de Hidrógeno, y cuando el método utilizado para su producción sea la reacción de gasificación catalítica deberá ser muy activo a altas temperaturas (Diez, 2017).

Entre los metales que presentan actividad en la producción de hidrógeno se encuentran Rh, Ir, Ru, Pt, Pd, Co y Ni, pero sus propiedades varían según el soporte o la carga metálica utilizada en cada caso, por lo que no pueden clasificarse según su actividad catalítica de manera unívoca. Pt y Pd muestran una alta selectividad para la formación de H_2 ; a pesar de que los metales nobles suelen presentar mejores características para la catálisis, su elevado precio provoca que en su lugar sea habitual el empleo de catalizadores de Ni, que han sido ampliamente estudiado con múltiples soportes y en variedad de condiciones de operación (Diez, 2017).

El efecto de la concentración del agente activo se muestra en la Ilustración 1-4, con los catalizadores de $NiAl_2O_3$, el área total del níquel aumenta con el cargamento, incluso hasta cerca de 40% en peso de níquel por lo que el cristalito de níquel se separa lo suficiente para que la sinterización durante la reacción no ocurra. Por encima del 50%, sin embargo las interacciones entre el aumento de cristalitos, el crecimiento ocurre y el área total del níquel disminuye (Richardson, 1992).

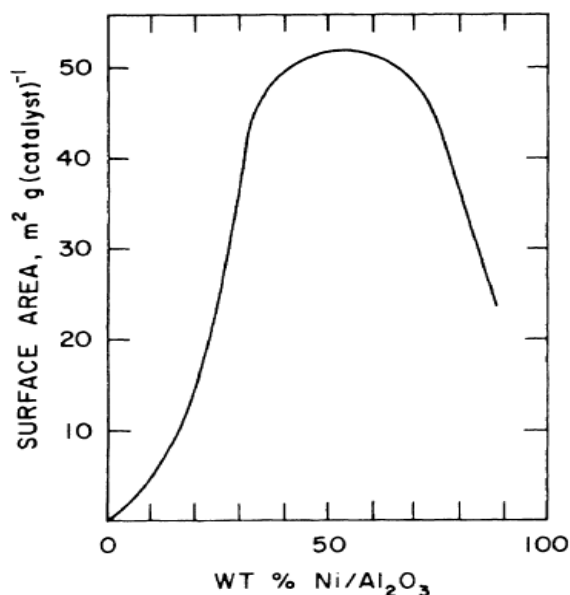


Ilustración 1-4: Superficie para alúmina-catalizadores de Ni soportados

Fuente: (Richardson, 1992)

1.5.4.2 Soporte

Es un material de área superficial elevada, que facilita la dispersión del componente activo, y lo estabiliza (Izquierdo, Cunill, Tejero, Iborra, & Fité, 2004). Su función es facilitar la dispersión y estabilidad de la fase activa catalítica; debe tener una elevada área superficial, una adecuada distribución de tamaño de poros y una buena estabilidad térmica. (Fonseca, 2017). Un soporte se usa cuando el componente activo tiene un área superficial muy reducida (Izquierdo, Cunill, Tejero, Iborra, & Fité, 2004). En la Tabla 1-5 se indican algunos soportes comunes junto con sus propiedades físicas.

Soporte	Superficie Específica m ² /g	Volumen de Poros cm ³ /g	Tamaño medio de Poros
Alúmina	100-300	0.4-0.5	6-40
Sílice	200-600	0.4	3-20
Zeolitas	400-1000	0.5-0.8	0.4-1.8
Carbón Activado	500-1500	0.6-0.8	0.6-2

Tabla 1-5: Propiedades Físicas de soportes comerciales comunes

Fuente: (Izquierdo, Cunill, Tejero, Iborra, & Fité, 2004)



Alúmina

Debido a su excelente estabilidad térmica y mecánica, y a su rica química, la alúmina es el soporte más ampliamente utilizado en la catálisis. Aunque el óxido de aluminio consiste en varias estructuras, solamente tres fases son de interés: Al_2O_3 de tipo no poroso, el $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ de cristalografía ordenada, y el η - y $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ amorfo poroso. Este último se utiliza como catalizador por sí mismo, por ejemplo en la producción de azufre elemental. Los soportes de alúmina son obtenidos mediante hidratación termal del $\text{Al}(\text{OH})_3$ (gibbsita o bayerita) o del AlOOH (Boemita) (Chorkendorff & Niemantsverdriet, 2003).

Como soporte, el $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ofrece zonas de alta superficie ($50\text{-}300\text{ m}^2/\text{g}$), mesoporos de entre 5 y 15 nm, volúmenes de poro de alrededor de $0,6\text{ cm}^3/\text{g}$, alta estabilidad térmica y la capacidad de ser moldeado en gránulos mecánicamente estables (Chorkendorff & Niemantsverdriet, 2003). La γ -alúmina ($\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$) es la variedad más empleada, se emplea como soporte, por ejemplo, en la síntesis de metanol, hidrogenación del benceno, reformado catalítico, o el control de las emisiones de vehículos. (Izquierdo, Cunill, Tejero, Iborra, & Fité, 2004)

Titania

La Titania (TiO_2) existe en dos formas principales de cristalografía: Anatasa y Rutilo. Anatasa es la modificación más frecuentemente usada en catálisis puesto que desarrolla una superficie más grande (Deutschmann, Knözinger, & Kochloefl, 2000).

Los materiales catalíticos soportados en Titania son conocidos por tener alta estabilidad térmica y química, el TiO_2 se puede considerar como un soporte útil para catalizadores heterogéneos que garantiza la estabilidad electroquímica, mejora el rendimiento del catalizador, permitiendo la modulación de actividades catalíticas para muchas reacciones, incluyendo hidrodeshidrosulfuración, descomposición térmica catalítica; considerado también accesible por su disponibilidad comercial (Bagheri, Julkapli, & Hamid, 2014).



El estudio de las nano partículas metálicas en el soporte de TiO_2 es importante en la catálisis heterogénea debido al tamaño y naturaleza de una nano partícula metálica con un soporte de titania; esta interacción influye fuertemente en la determinación de la actividad catalítica y la selectividad del catalizador de metal heterogéneo (Bagheri, Julkapli, & Hamid, 2014).

Circonia

La Circonia presenta 2 fases de cristalografía más importantes para aplicaciones catalíticas: Tetragonal y Monoclínicas. Las áreas superficiales más altas, son desarrolladas por la fase tetragonal metaestable (Deutschmann, Knözinger, & Kochloefl, 2000).

La circonia se utiliza como ayuda excelente en un catalizador, pero su uso como soporte para los catalizadores industriales es obstaculizado por los costes relevantes, el área superficial baja y la inestabilidad a la transformación de fase. Según su carácter semiconductor, se utiliza para tener un cierto efecto de la activación en catálisis de la oxidación hacia los metales nobles. El soporte de circonia formando parte de un catalizador, es útil en aplicaciones catalíticas de alta temperatura como por ejemplo en la oxidación parcial del metano y en la combustión catalítica (Busca, 2014)

1.5.4.3 Promotor

Es una sustancia química que se agrega al catalizador con el objetivo de mejorar sus propiedades catalíticas. Dichas sustancias son poco activas, o no lo son, pero adicionadas a un agente activo aumentan significativamente su actividad, selectividad o resistencia a la desactivación; y se pueden agregar durante la preparación del catalizador o durante la reacción (Suárez, 2002). Un promotor puede ejercer diferentes acciones (Friedrich, 2013):

- Evitar la pérdida de superficie durante el uso del catalizador



- Distorsionar la red cristalina del catalizador, aumentando el número de defectos de red o la superficie entre cristales

- Acelerar una etapa lenta o inhibir una reacción desfavorable

Los promotores se clasifican como promotores **físicos** o **químicos**. Los aditivos que se utilizan para mantener la integridad física del soporte y/o del agente catalítico depositado se llaman **promotores físicos** o texturales (Suárez, 2002). Cuando el aditivo aumenta la actividad intrínseca de agente catalítico se denomina **promotor químico** (Suárez, 2002).

1.5.4.4 Inhibidor

Son aditivos que reducen la actividad del catalizador bloqueando los centros activos; se utilizan cuando se desea que el catalizador actúe sobre la selectividad de la reacción. Pueden producirse de forma indeseable durante el transcurso de la reacción, provocando la desactivación del catalizador (Friedrich, 2013).

1.6 Catalizadores soportados

Los catalizadores soportados consisten en cristalitos de metal dispersos sobre la superficie interna de los poros del soporte (Suárez, 2002). Las pequeñas partículas de metal son a menudo inestables y propensas a la sinterización particularmente a las temperaturas típicas de las reacciones catalíticas. Por lo tanto, los catalizadores heterogéneos usados en la industria consisten en partículas relativamente pequeñas estabilizadas de alguna manera contra la sinterización. Todas las clases de materiales que son termalmente estables y químicamente inertes se pueden utilizar como ayudas, pero la alúmina, silica y el carbón son más comunes, con la magnesia, titania, circonia, óxido de zinc, el carburo de silicio y las zeolitas usados para usos particulares (Chorkendorff & Niemantsverdriet, 2003).



1.7 Métodos de preparación de catalizadores sólidos

Los métodos de obtención de catalizadores soportados implican la selección de un soporte y después, una secuencia de pasos tal como la propuesta por Blanco y Linarte, quienes plantean un orden general para la preparación de catalizadores soportados (Rodríguez Gregorich & Ramos Sánchez, 2011):

1. Evaluación del transportador o soporte
2. Contacto del transportador con la disolución impregnante
3. Eliminación del exceso de disolución y secado
4. Calcinación-Activación

Los catalizadores sólidos pueden prepararse en polvos, gránulos, cilindros, anillos y esferas. A veces se mezclan el portador y el catalizador en estado polvo y después se le da a la mezcla la forma adecuada; en otros casos, se dispone el material activo sobre la superficie del portador, al que previamente se le ha dado la forma conveniente. No obstante, la deposición sobre el soporte puede efectuarse por varios métodos (Rodríguez Gregorich & Ramos Sánchez, 2011):

- a) Impregnación por inmersión del portador en una disolución de una sal del catalizador, seguida del secado y conversión en la forma activa.
- b) Precipitación, realizada también por inmersión del portador, empleando un agente químico para depositar el catalizador por precipitación sobre la superficie.
- c) Co-precipitación del portador y del catalizador a partir de una disolución, seguida del conformado y secado.
- d) Mezcla en húmedo de los componentes para formar un lodo, seguido de conformación y secado.
- e) Pulverización o rociado de la superficie externa cuando el sólido no es poroso.
- f) Otras técnicas son: electro-deposición, adsorción del líquido o vapor y deposición sobre la superficie del portador por descomposición química.



Por la sencillez de los pasos a seguir, uno de los métodos de preparación ampliamente utilizados para los catalizadores es la impregnación (Wijngaarden, Kronberg, & Westerterp, 1998). Este método se sigue cuando los materiales son baratos y la obtención de la actividad catalítica óptima por unidad de volumen de catalizador es la principal consideración (Chorkendorff & Niemantsverdriet, 2003). La obtención de un catalizador mediante este método le otorga varias ventajas en comparación con otros, por ejemplo, el catalizador presenta una determinada superficie y estructura porosa, cuyos costes de producción son económicos ya que se requieren cantidades pequeñas del componente activo que generalmente es el más costoso (Wijngaarden, Kronberg, & Westerterp, 1998).

1.8 Método de Impregnación húmeda incipiente

Fundamento

La impregnación implica humedecer un material de soporte sólido (típicamente de área de alta superficie) con una solución líquida que contiene el precursor de óxido de superficie disuelto (Regalbutto, 2007). El proceso de impregnación se realiza en tres etapas: una etapa de **impregnación** propiamente dicha en la cual se permite el contacto del soporte con la solución impregnante por un cierto periodo de tiempo, una etapa de **secado** del soporte para remover el líquido que permanece en el interior de los poros y una etapa de activación del catalizador por **calcinación**, reducción u otro tratamiento, dependiendo del tipo de catalizador que se va a producir (Suárez, 2002).

La impregnación es el método más simple y directo de deposición, e implica mezclar un soporte poroso sólido con el componente activo en disolución. La Ilustración 1-5 indica esquemáticamente este método.

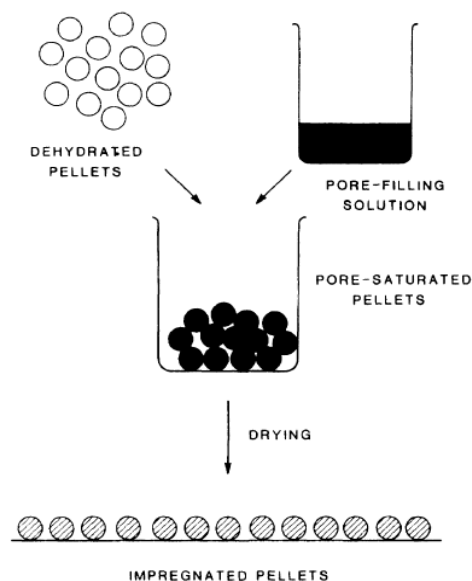


Ilustración 1-5: Esquema de la impregnación del componente activo sobre un soporte

Fuente: (Richardson, 1992)

La impregnación en sí, consiste en llenar los poros con una solución de sal metálica de concentración suficiente para dar la carga correcta (Richardson, 1992), el volumen de poro del soporte se satura con un solvente (usualmente agua) antes de la impregnación y el soluto se transfiere hacia el interior de los poros solamente por difusión (Suárez, 2002). Este proceso puede describirse como la secuencia de pasos que se indican en la Ilustración 1-6.



Ilustración 1-6: Pasos de la impregnación

Fuente: (Suárez, 2002)



- a) Difusión del soluto de la solución de impregnación a la boca de los poros de la superficie externa del soporte a través de la interfase solución soporte.
- b) Difusión del soluto al interior de los poros que están previamente humedecidos
- c) Adsorción del soluto sobre las paredes del poro

1.8.1 Secado

El secado es necesario para cristalizar la sal en la superficie del poro (Richardson, 1992), usualmente se realiza a temperaturas entre 50 y 200°C; durante este período, la solución retenida por los poros del soporte puede migrar por flujo capilar o por difusión y hacer que el soluto se redistribuya por desorción y re-adsorción. Como el solvente se evapora, el soluto se precipita en tanto que la solución dentro de los poros se sobresatura (Suárez, 2002).

1.8.2 Activación por calcinación

Calcinación es el proceso de someter una sustancia a la acción del calor, pero sin fusión, con el propósito de causar algún cambio en su constitución física o química (Lenntech BV, 2017). En la calcinación se producen varios procesos: a) pérdida de agua o CO₂, b) cambios en la distribución de tamaño de poro, c) generación de fase activa, d) acondicionamiento de la superficie, e) estabilización de propiedades (Richardson, 1992).

En la etapa final de la preparación, el precursor catalítico se convierte a su forma activa, normalmente por calcinación a temperaturas por encima de los 200°C. Si para la activación se requiere también reducción, el proceso se puede llevar a cabo en una atmósfera reductora usando, por ejemplo hidrógeno. Generalmente la calcinación se lleva a cabo con aire u oxígeno, con lo cual se busca descomponer las sales produciendo los correspondientes óxidos. En la calcinación se afectan las propiedades físicas y químicas del



catalizador, cambiando el tamaño de poro y la distribución del tamaño de poro. Los cambios químicos y estructurales que pueden ocurrir durante la calcinación dan lugar a problemas en la transición del equipo de laboratorio al de nivel industrial, ya que la transformación que ocurre afecta la selectividad, actividad, la durabilidad y la resistencia mecánica (Suárez, 2002).

Aunque se refiera específicamente solamente al tratamiento térmico, la calcinación se utiliza comúnmente para implicar todas las variables de proceso asociadas al horno: composición de la atmósfera de la fase del gas en contacto con el catalizador, y el perfil térmico (tasas de rampa, temperaturas de retención y tiempos de espera) (Regalbuto, 2007).

Operacionalmente el secado y la calcinación se diferencian por la temperatura, mientras el primero ocurre alrededor de los 100°C, la segunda se da a temperaturas partiendo de 200°C hasta 1200°C (Suárez, 2002).

Variables del proceso de impregnación

Dentro de las variables que se pueden manejar en éste proceso, se citan las siguientes (Suárez, 2002):

- Volumen de la solución de impregnación
- Tiempo de impregnación
- pH de la solución de impregnación
- Naturaleza de la impregnación
- Interacción elemento activo-soporte

1.9 Adsorción

A través de la información que se obtiene de los datos de equilibrio de adsorción, es posible establecer las características del adsorbente; por tanto, el



equilibrio de adsorción se utiliza para caracterizar materiales para su posterior uso como adsorbente o catalizador (Hermida, 2012).

La adsorción es el resultado de atracción entre las moléculas de la superficie del sólido (adsorbente) y las del fluido (adsorbato). Esta atracción puede ser de dos tipos: adsorción física o química (Izquierdo, Cunill, Tejero, Iborra, & Fité, 2004). La adsorción puede ocurrir en cualquier tipo de interfase (L-G, S-G, L-S), sin embargo las diferentes características de las interfases sólidas y líquidas hace necesario un análisis particular de cada caso (Trejo, 2017).

Adsorción física o fisisorción: es causada esencialmente por las fuerzas de Van der Waals (Hayes & Mmbaga, 2013). Estas fuerzas son relativamente de baja resistencia (Hayes & Mmbaga, 2013), y, normalmente surgen de la interacción de vapor para formar un líquido (Viswanathan, Sivasanker, & Ramaswamy, 2002). Este tipo de adsorción tiene un gran interés en la catálisis por sólidos, pues proporciona un método de medida de áreas superficiales de catalizadores y de determinación de tamaño de poros y de la distribución de los mismos (Izquierdo, Cunill, Tejero, Iborra, & Fité, 2004).

Adsorción química o quimisorción: fue propuesta por Langmuir en 1916. En este caso las moléculas de gas se mantienen unidas a la superficie formando un enlace químico fuerte (Tuñón, Uv.es, 2017). La importancia de la quimisorción es importante pues casi todas las reacciones catalizadas por un sólido requieren, como etapa intermedia en el proceso global, la quimisorción de uno o más reactantes (Izquierdo, Cunill, Tejero, Iborra, & Fité, 2004).

La Tabla 1-6 indica algunos criterios de distinción entre los fenómenos de adsorción y quimisorción.

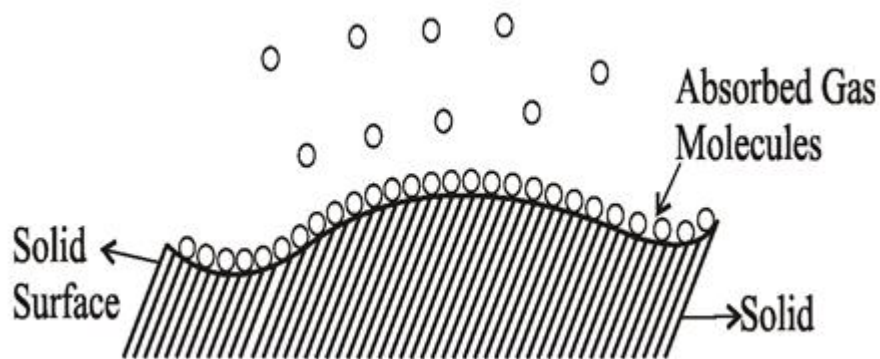
	Fisisorción	Quimisorción
Adsorbente	Todos los sólidos	Algunos sólidos
Adsorbato	Todos los gases por debajo del punto crítico	Algunos gases químicamente activos
Intervalo de Temperatura	Temperatura baja	Temperatura alta
Calor de adsorción	Bajo	Alto
Velocidad y energía de activación	Muy rápida, energía baja	No activado, energía baja Activado, energía alta
Cubrimiento	Multicapas	Monocapa
Reversibilidad	Alta reversibilidad	Puede ser reversible
Importancia	Por la determinación del área superficial total y distribución de tamaño de poros	Para determinación de concentración superficial, velocidad de adsorción y desorción, cinética de reacciones superficiales.

Tabla 1-6: Diferencias entre el proceso de Fisisorción y Quimisorción

Fuente: (Suárez, 2002)

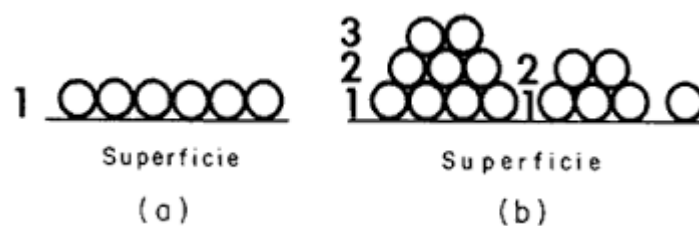
1.9.1 Adsorción de gases sobre sólidos

En el proceso de adsorción de sólidos por gases, al sólido se lo llama adsorbente, mientras que al gas se le denomina adsorbato. La magnitud de la adsorción de gases por un sólido depende de diversos factores como son la temperatura, la presión del gas y, por supuesto, la naturaleza y extensión de la superficie accesible (Albella, Cintas, Miranda, & Serratosa, 1993). En la Ilustración 1-7 se indica el proceso de adsorción de un gas por un sólido, en el que la superficie del sólido actúa como adsorbente y las moléculas del gas como adsorbato.



*Ilustración 1-7: Esquema de la adsorción de un gas por un sólido
(Agray, 2017)*

Cuando un gas o vapor entran en contacto con una superficie de un material sólido, parte de sus moléculas se asocian a dicha superficie, recubriéndola en forma de capas moleculares (mono o multi-moleculares) que se denominan capas adsorbidas (Albella, Cintas, Miranda, & Serratosa, 1993); esto se explica en la Ilustración 1-8, en a) la formación de una sola capa de moléculas adsorbidas en la superficie del sólido (monocapa), en b) se indica la formación de multicapas moleculares formadas (Suárez, 2002).



*Ilustración 1-8: a) Adsorción en monocapa, b) Adsorción en Multicapa
Fuente: (Suárez, 2002)*

Isotermas de Adsorción

La capacidad de adsorción está definida en base a las isotermas de adsorción en disolución. La isoterma de adsorción es la relación de dependencia a una temperatura constante de la cantidad de adsorbato adsorbido por peso unitario

de adsorbente, con respecto a la concentración del adsorbato en equilibrio (Ponce Ochoa, 2005). La ilustración 1-9 indica un ejemplo típico de una isoterma de adsorción a 77K de una muestra de soporte catalítico de carbón activado.

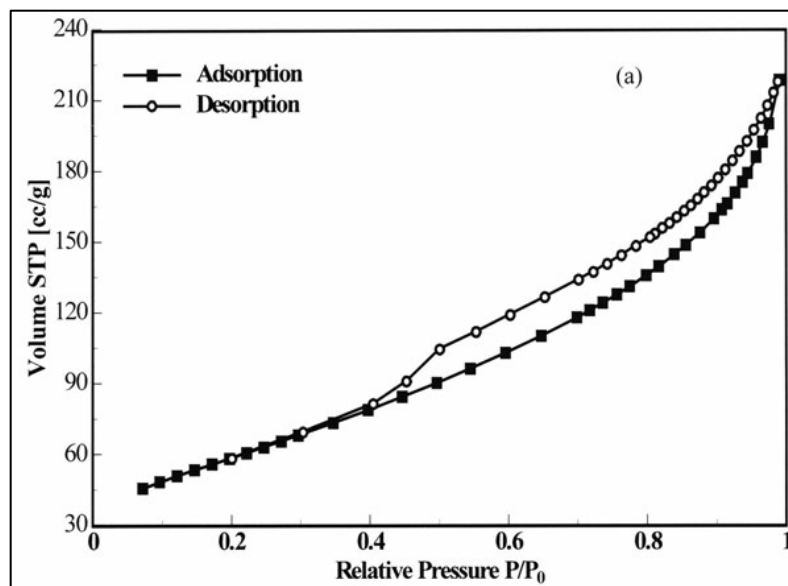


Ilustración 1-9: Isotherma de adsorción de N_2 a 77K en un catalizador de alúmina

Fuente: (Lowell, Shields, Thomas, & Thommes, 2004)

La concentración de reactante adsorbido se relaciona con la concentración (presión) del reactante de la fase fluida. La concentración en la superficie depende de la presión de la fase gaseosa, de la temperatura, de la extensión de la superficie y de la naturaleza del sistema reaccionante. Para determinar la concentración, lo más común es mantener la temperatura constante y medir la cantidad adsorbida a distintas presiones; se obtiene así una isoterma de adsorción (Suárez, 2002).

1.9.1.1 Tipos de Isothermas de Adsorción

El primer paso en la interpretación de una isoterma es la inspección de su forma. La clasificación de las isothermas de adsorción y ciclos de histéresis fue propuesta por la IUPAC y proporciona un punto de partida para identificar los

mecanismos de relleno de la adsorción y del poro, y así decidir que procedimientos experimentales son más probables para producir la información cuantitativa útil (Ertl, Knözinger, Schüth, & Weitkamp, 2008). En la Ilustración 1-10 se indican los tipos de isothermas de adsorción correspondientes a la clasificación propuesta por la IUPAC.

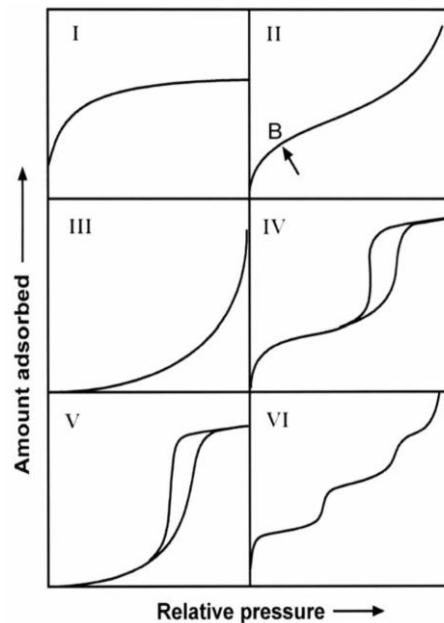


Ilustración 1-10: Clasificación de las isothermas de adsorción según la IUPAC

Fuente: (Lowell, Shields, Thomas, & Thommes, 2004)

-Tipo I: denominado isoterma de Langmuir, corresponde a una adsorción en monocapa. La cantidad adsorbida aumenta con la presión (P) hasta alcanzar un valor límite correspondiente al recubrimiento de la superficie por una monocapa. Es la isoterma característica de un proceso únicamente de quimisorción (Tuñón, 2017). Las isothermas Tipo 1 son dadas por adsorbentes microporosos (tamaño de poro $<2\text{nm}$) como zeolitas y muchos carbones activados. La conformación limitante en la meseta depende principalmente del volumen de microporos accesible en el lugar del área de la superficie interna. Así, si la meseta es casi plana, la adsorción multicapa sólo es posible en una pequeña superficie externa (Ertl, Knözinger, Schüth, & Weitkamp, 2008).



-Tipo II: son dadas por la fisisorción de gases en la mayoría de adsorbentes no porosos o macroporosos (Ertl, Knözinger, Schüth, & Weitkamp, 2008).

Este tipo de isoterma es indicativo de una adsorción física en multicapa. El rápido ascenso inicial corresponde a la formación de la primera capa (B), que tiene en este caso una constante de formación mayor que para el resto de capas (la entalpía de formación de la primera capa es más negativa que para el resto de capas). Al seguir aumentando la presión se forma la segunda capa de moléculas adsorbidas, seguida de otras más (Tuñón, Uv.es, 2017). Este punto indica la etapa en la cual la cobertura de la monocapa es completa y la multicapa comienza a ocurrir (Lowell, Shields, Thomas, & Thommes, 2004).

-Tipo III: corresponde también a una adsorción física en multicapas pero donde la constante de equilibrio de formación de la primera capa es igual que para las siguientes (no se observa diferencia entre el llenado de la primera capa y del resto) (Tuñón, Uv.es, 2017). Indica una débil interacción entre adsorbato y adsorbente (Coronas, 2012). Este tipo es característico en sólidos macroporosos (tamaño de poro $>50\text{nm}$) (Suárez, 2002).

-Tipos IV y V: corresponde a adsorción en multicapas sobre materiales mesoporosos (tamaño de poro entre 2 y 50nm). La monocapa inicial y la adsorción multicapa en las paredes mesoporosas es seguida por la condensación capilar (Ertl, Knözinger, Schüth, & Weitkamp, 2008).

Difieren del Tipo II y III por la presencia de una rama horizontal (saturación) y un ciclo de histéresis (las curvas de adsorción y desorción difieren). El ciclo de histéresis es debido a la condensación por la forma irregular de los capilares. El proceso de desorción no es de equilibrio mientras que el de adsorción si, de ahí la histéresis (Tuñón, Uv.es, 2017).

-Tipo VI es representativa de la adsorción de capa por capa en una superficie no porosa altamente uniforme (Ertl, Knözinger, Schüth, & Weitkamp, 2008). Este tipo de isoterma es indicativa de un sólido no vertido con una superficie

casi completamente deformada (Webb & Orr, 1997). Ejemplo: adsorción de gases nobles en carbón grafitizado.

1.9.1.2 Tipos de Ciclos de Histéresis

Durante el proceso de adsorción el capilar se llena por completo al llegar a la presión correspondiente al tamaño del interior del poro, pero durante la desorción se vacía por completo al reducirse la presión al valor correspondiente al tamaño de la garganta (Ilustración 1-11). Esta diferencia entre la presión de llenado y la presión de vaciado de un poro es la que genera histéresis (De Santiago, 2011).

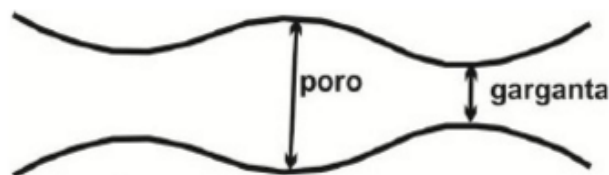


Ilustración 1-11: Capilar de diámetro variable

Fuente: (De Santiago, 2011)

La histéresis que aparece en el rango de multicapa de las isothermas de fisisorción se asocia normalmente con la condensación capilar en la estructura de mesoporos (De Santiago, 2011). A partir de esto se han definido cuatro tipos de ciclos de histéresis, que se presentan en la Ilustración 1-12:

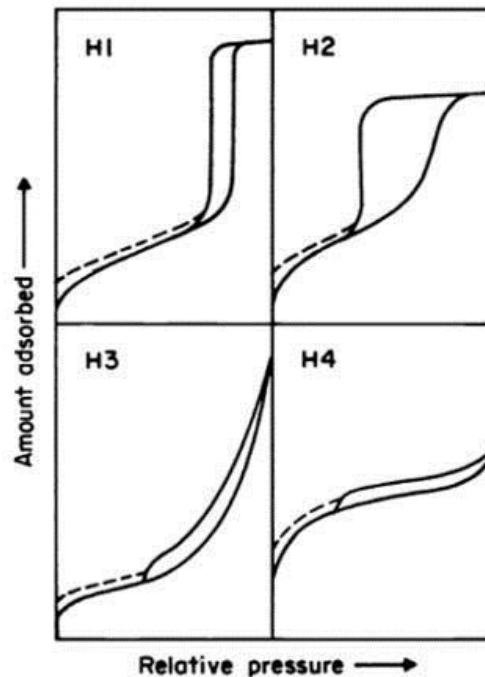


Ilustración 1-12: Tipos de ciclos de histéresis

Fuente: (Castro, 2017)

-Tipo H1: Este ciclo de histéresis se caracteriza por tener una curva de adsorción y una curva de desorción prácticamente vertical y paralela. Se observa habitualmente en materiales mesoporosos con una distribución de tamaños de poro muy estrecha y en aglomerados de partículas esferoidales de tamaño uniforme (De Santiago, 2011). Se asocia a materiales porosos con canales de poros cilíndricos definidos en forma de esferas uniformes (Lowell, Shields, Thomas, & Thommes, 2004).

-Tipo H2: Este tipo de histéresis, mucho más ancha que el caso anterior, se caracteriza por presentar una curva de desorción mucho más vertical que la curva de adsorción. En cualquier caso, este ciclo de histéresis corresponde a una distribución de tamaños de poro más amplia que la que se deduce del ciclo de histéresis de tipo H1 (De Santiago, 2011).

Corresponde a materiales desordenados, que no tienen una distribución de tamaño bien definida (Lowell, Shields, Thomas, & Thommes, 2004), generalmente los poros presentan una forma de tintero (Trujillo, 2017).



-Tipo H3: Este tipo de ciclo, a diferencia de los tipos H1 y H2, se caracteriza por no presentar una plataforma de adsorción límite en condiciones de presión relativas altas cercanas a la presión de saturación. Es característico de materiales compuestos por partículas laminares, como las arcillas, y poros flexibles con morfología de tipo rendija (De Santiago, 2011). Los poros se presentan formas de hojas o rajas (Trujillo, 2017).

-Tipo H4: Ciclo característico de sólidos que contienen poros en forma de rendija muy estrechos, como los carbones activados. Como en el tipo anterior, este ciclo no presenta una adsorción límite en condiciones de presión relativas altas cercanas a la presión de saturación (De Santiago, 2011).

1.10 Medición del área superficial: método BET

El área superficial de un material es una propiedad de importancia fundamental para el control de velocidad de interacción química entre sólidos y gases o líquidos. La magnitud de esta área determina, por ejemplo, cuán rápido se quema un sólido, cuán pronto se disuelve un polvo dentro de un solvente, cuán satisfactoriamente un catalizador promueve una reacción química, o cuán efectivamente elimina un contaminante (Curia, 2010). El área BET de un catalizador es una de las primeras propiedades que uno quiere saber en el desarrollo de catalizadores (Chorkendorff & Niemantsverdriet, 2003).

La medida del área superficial de un sólido, expresado generalmente como metros cuadrados de superficie por gramo de sólido (m^2/g), es uno de los parámetros principales que caracterizan un polvo, particularmente catalizadores y adsorbentes (Busca, 2014).

Teoría de BET: El área superficial se obtiene por medio de medida de adsorción física por el llamado método BET, desarrollado por Brunauer, Emmet y Teller (Suárez, 2002), en 1938 extendieron la teoría cinética de Langmuir a la adsorción de múltiples capas (Lowell, Shields, Thomas, & Thommes, 2004) (la teoría de Langmuir describe que una molécula se adsorbe en un sitio de

superficie libre y que una monocapa de tales especies se puede lograr, teniendo un calor constante de adsorción ΔH_1), la extensión indica que las capas adicionales se pueden adsorber sobre la primera capa formada, con los calores de adsorción equivalentes al calor latente de la vaporización del gas (ΔH_L) como indica la ilustración 1-13 (estas capas subsecuentes también se comportan según el modelo de Langmuir). En la mayoría de casos, la segunda capa y la posterior comienzan a formarse antes de que la primera capa esté completa (Ross, 2012).

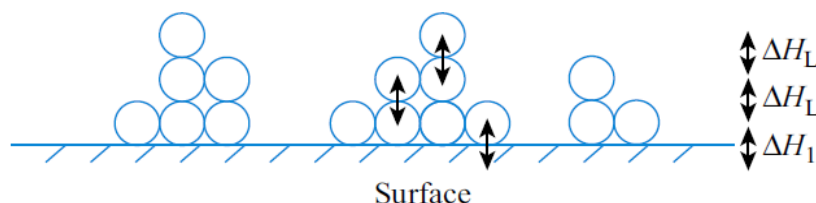


Ilustración 1-13: Representación esquemática de la formación de la primera y posterior capa de moléculas en la adsorción según la teoría de BET.

Fuente: (Ross, 2012)

La muestra a analizar es colocada en una bureta donde se somete a pre-tratamiento, bajo vacío y a una temperatura de aproximadamente 300°C, a fin de limpiar la superficie del agua presente o cualquier otra impureza que pudiese estar adsorbida (Ruiz, 2008). Seguidamente se realiza la medida de sucesivos volúmenes de un gas no polar, generalmente Nitrógeno o gases nobles, adsorbidos sobre la superficie interna de los poros del sólido (midiendo la adsorción física y desorción del nitrógeno a temperatura del nitrógeno líquido (77 K)), a la vez que se mide la presión de las moléculas que adsorben, hasta lograr la saturación de la superficie; esto se representa en una isoterma de adsorción.

Las isotermas se obtienen por las mediciones volumétricas de la adsorción/desorción de nitrógeno a 77K, es decir las curvas VADS (volumen



adsorbido) vs P/P_0 (presión parcial). La relación entre las moléculas adsorbidas y la presión a temperatura constante se puede recoger en una isoterma de adsorción. Estas isotermas, que nos informan directamente del volumen adsorbido a una determinada presión nos permiten también calcular el área superficial del sólido, el tamaño de poro y su distribución (Curia, 2010).

Ecuación de BET

Para su deducción se parte de tres supuestos (Tuñón, 2017):

- i) todos los centros de adsorción de la superficie son equivalentes
- ii) la capacidad de adsorción de un centro no depende del grado de ocupación de los centros vecinos.
- iii) sobre cada centro pueden adsorberse varias capas de moléculas, siendo el calor de adsorción para todas ellas equivalentes excepto para la primera.

Para desarrollar el modelo BET se postuló una situación de equilibrio en la que las moléculas que llegan de la fase gaseosa y que se condensan en los sitios disponibles, tienen una velocidad igual a la velocidad de las moléculas que se evaporan de los sitios ocupados. En el momento en que se obtiene un equilibrio entre la velocidad de condensación de moléculas de gas en una capa ya adsorbida y la velocidad de evaporación de esta capa, y considerando un número infinito de capas (De Santiago, 2011), se obtiene la representación de la isoterma BET en su forma linealizada habitual, según la ecuación (Curia, 2010):

$$\frac{P}{V(P_0 - P)} = \frac{1}{V_m C} + \frac{(C - 1)P}{V_m C P_0} \quad (1)$$

Donde V es el volumen de gas adsorbido en condiciones normales (760 mm Hg y 273,15 K) a una presión parcial P del adsorbato, P_0 es la presión de saturación del N_2 a 77 K, V_m es el volumen de gas requerido para formar una

monocapa y C es una constante relacionada con la energía de adsorción (Curia, 2010). El valor de C es:

$$C = A \exp \left[\frac{E_1 - E_L}{RT} \right] \quad (2)$$

Siendo A una constante, E_1 el calor medio de adsorción en la primera capa, E_L el calor de licuefacción del adsorbato, R y T tienen sus significados habituales (constante universal de los gases y temperatura absoluta) (Martínez, 1990).

El parámetro C proporciona una indicación de la fuerza de la interacción adsorbente-adsorbato pero no se puede utilizar para calcular cuantitativamente la entalpía de adsorción. Su valor se encuentra en la mayoría de los casos entre 50 y 300, cuando se utiliza nitrógeno a 77K (De Santiago, 2011).

Para el cálculo de las constantes C y V_m , se utilizan los valores obtenidos mediante el corte con la coordenada y la pendiente de la recta derivada de la linealización del modelo de BET (Ruiz, 2008), tal como indica la Ilustración 1-14. Esta sección lineal se limita para el rango de presiones parciales entre 0,05 y 0,35 (Quantachrome Instruments, 2014).

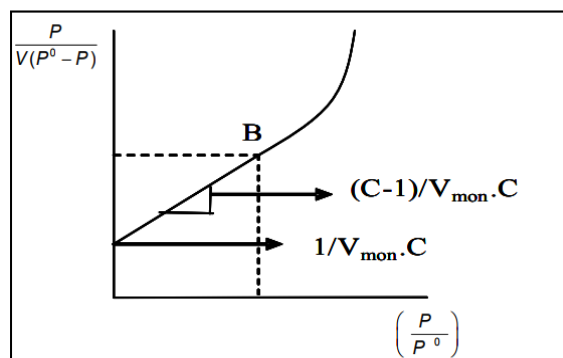


Ilustración 1-14: Región lineal en la isoterma de adsorción para determinar los valores de las constantes C y V_m .

Fuente: (Ruiz, 2008)



Una vez conocido el volumen de gas adsorbido en la monocapa (V_m), se obtiene el área de la superficie (S) de la muestra a partir de la ecuación (Curia, 2010):

$$S = \frac{V_m * A_n * N}{M} \quad (3)$$

Donde A_n es el número de Avogadro, M es el volumen molar del gas y N es el área ocupada por cada molécula de N_2 adsorbida (Curia, 2010).

1.11 Diseño Factorial 2^k

El objetivo de un diseño factorial es estudiar el efecto de varios factores sobre una o varias respuestas, cuando se tiene el mismo interés sobre todos los factores (Gutiérrez & Salazar, 2008). En esta investigación, el diseño factorial se utiliza para determinar la influencia de las variables del proceso de calcinación sobre el área superficial específica del catalizador aplicando un modelo de regresión lineal para obtener un polinomio de la forma (Montgomery, 2017):

$$Y_n = \beta_0 + \sum_{j=1}^k \beta_j X_j + \sum_{i < j} \beta_{ij} X_{ij} + \beta_{ijk} X_{ijk} \quad (4)$$

Que permitirá (Gutiérrez & Salazar, 2008; Montgomery, 2017):

- Verificar el comportamiento de los efectos principales β_{ij} , pudiendo estos ser sinérgicos si el coeficiente es positivo o antagónicos si el coeficiente es negativo.
- Determinar las interacciones posibles entre variables independientes y su efecto en la variable de salida Y .



La familia de diseños factoriales 2^k consiste en k factores, todos con dos niveles de prueba. Los factores pueden ser de tipo cualitativo (máquinas, tipos de material, operador, la presencia o ausencia de una operación previa, etc.), o de tipo cuantitativo (temperatura, humedad, velocidad, presión, etc.). Para estudiar la manera en que influye cada factor sobre la variable de respuesta es necesario elegir al menos dos niveles de prueba para cada uno de ellos. Con el diseño factorial completo se corren aleatoriamente todas las posibles combinaciones que pueden formarse con los niveles de los factores a investigar (Gutiérrez & Salazar, 2008).

Efecto principal y efecto de interacción: el *efecto de un factor* se define como el cambio observado en la variable de respuesta debido a un cambio de nivel de tal factor. En particular, los efectos principales son los cambios en la media de la variable de respuesta que se deben a la acción individual de cada factor (Gutiérrez & Salazar, 2008).

Los valores absolutos (sin importar el signo) de los efectos principales y del efecto de interacción son una medida de importancia de su efecto sobre la variable de respuesta. Sin embargo, como se tienen estimaciones muestrales, para saber si los efectos son estadísticamente significativos (diferentes de cero) se requiere el análisis de varianza (ANOVA) (Gutiérrez & Salazar, 2008).

Diseños factoriales con tres factores

Cuando se quiere investigar la influencia de tres factores (A , B y C) sobre una o más variables de respuesta, y el número de niveles de prueba en cada uno de los factores es a , b y c , respectivamente, se puede construir el arreglo factorial $a \times b \times c$, que consiste de $a \times b \times c$ tratamientos o puntos experimentales. Entre los arreglos de este tipo que se utilizan con frecuencia en aplicaciones diversas se encuentran: el factorial 2^3 , el factorial 3^3 y los factoriales mixtos con no más de cuatro niveles en dos de los factores (Gutiérrez & Salazar, 2008).

Con el diseño factorial 2^3 se estudian tres factores en dos niveles cada uno. Consta de $2^3 = 2 \times 2 \times 2 = 8$ tratamientos diferentes. La matriz de diseño se

construye fácilmente alternando el signo menos y el signo más en la primera columna, dos menos y dos más en la segunda columna, y cuatro menos y cuatro más en la tercera; el diseño resulta acomodado en el orden estándar o de Yates (Gutiérrez & Salazar, 2008), tal como indica la Tabla 1-7.

Tratamiento	Notación de Yates	A	B	C	D	E
1	(1)	-	-	-	-	-
2	a	+	-	-	-	-
3	b	-	+	-	-	-
4	c	+	+	-	-	-
5	ab	-	-	+	-	-
6	ac	+	-	+	-	-
7	bc	-	+	+	-	-
8	abc	+	+	+	-	-

Tabla 1-7: Tabla de signos del diseño factorial 2³

Fuente: (Gutiérrez & Salazar, 2008)

Factoriales 2^k con punto al centro

Cuando en un diseño factorial 2^k los k factores admitan un nivel de prueba intermedio, es recomendable implementar un tratamiento adicional formado por la combinación del nivel intermedio o medio de todos los factores. Esta combinación se le conoce como punto central. Hay dos razones por las que es deseable correr el punto central con cierto número de réplicas:

a) la primera es obtener grados de libertad adicionales para el error en la tabla de ANOVA, sin perjudicar el balance en la estimación ni los efectos de interés (Gutiérrez & Salazar, 2008).

b) La segunda razón, dirigida a factores cuantitativos, es que las repeticiones al centro permiten detectar la posible presencia de curvatura en al menos uno de los factores objeto de estudio. La curvatura a la que nos referimos son los efectos cuadráticos A^2 , B^2 , ... (véase ilustración 1-15). Una vez detectados

estos efectos, el experimento se aumenta con más puntos experimentales para analizar dicha curvatura (Gutiérrez & Salazar, 2008).

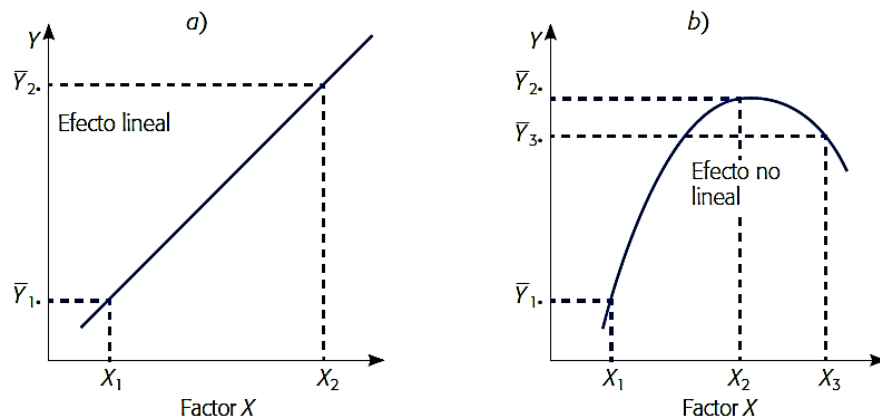


Ilustración 1-15: Ejemplos de efecto lineal y efecto con curvatura

Fuente: (Gutiérrez & Salazar, 2008)

Profundizando en la posible existencia de curvatura, consideremos un factor X de tipo continuo que se supone tiene efecto sobre la respuesta Y. Dicho efecto desconocido podría ser de tipo lineal, al menos en forma aproximada, como en la figura 1-15a, o de tipo cuadrático como en la figura 1-15b. En esta misma figura se observa que para estudiar un efecto lineal, o aproximadamente lineal, basta con probar el factor X en dos niveles, mientras que para estudiar un efecto cuadrático son necesarios al menos tres niveles del factor X (Gutiérrez & Salazar, 2008).

CAPÍTULO 2: METODOLOGÍA

La metodología de la presente investigación se divide en 3 etapas: a) La síntesis de los catalizadores de Al_2O_3 10%Ni, TiO_2 10%Ni, ZrO_2 10%Ni b) El estudio de las curvas de calcinación y de la influencia de la calcinación sobre el área superficial específica del catalizador, y c) La obtención de las isotermas de adsorción mediante el análisis BET. Cada etapa está conformada por actividades específicas como muestra el diagrama 2-1, cuya ejecución y resultados obtenidos son de utilidad para los procesos subsecuentes dentro del proyecto de Producción de Hidrógeno.

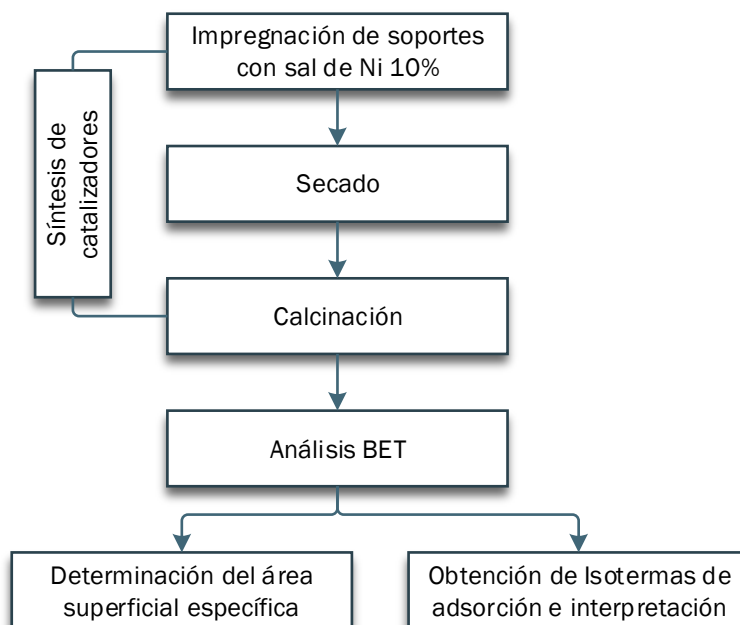


Diagrama 2-1: Resumen de la metodología utilizada en la investigación

Fuente: Autor

Todos los experimentos se realizaron en el laboratorio de Ingeniería de Reactores y Catálisis de la Facultad de Ciencias Químicas de la Universidad de Cuenca, utilizando para tal fin los equipos que son parte del proyecto: “Producción de Hidrógeno a Partir de la Biomasa Procedente de los Residuos

de la Planta de Banano mediante Gasificación Catalítica en Agua a Temperatura Supercrítica”.

2.1 Síntesis de catalizadores: método de impregnación húmeda incipiente

En la síntesis de catalizadores, el método que se aplicó fue adaptado de las metodologías utilizadas en el *“Screening of supported transition metal catalysts for hydrogen production from glucose via catalytic supercritical water gasification”* (Zhang, Champagne, & Xu, 2011) y de *“An integrated hydrolysis-reforming process for the production of hydrogen from wet biomass feedstocks”* (Azadi, Foroughi, Dai, Azadi, & Farnood, 2013).

Los catalizadores se sintetizaron mediante el método de impregnación húmeda incipiente, utilizando como medio activo una sal de níquel al 10% P/P (concentración peso) y soportes de alúmina (Al_2O_3), titania (TiO_2) y circonia (ZrO_2). Los soportes y la sal de níquel fueron suministrados por Sigma Aldrich®, y se usaron en su forma comercial sin tratamientos previos de ningún tipo.

La síntesis de los catalizadores está conformada por: impregnación, secado y activación por calcinación.

Impregnación y Secado

Para la impregnación y secado se utilizaron los siguientes equipos, materiales y reactivos:

Equipos

- Estufa Marca BIOBASE Oven modelo BJPX-Summer.
- Balanza Analítica BOECO modelo BAS 31 plus, precisión de 0,1mg.



Materiales

- Bureta de 25ml
- Vaso de precipitación de 100ml
- Balón de aforo de 100ml
- Crisoles de porcelana
- Espátula
- Varilla de vidrio
- Piceta plástica
- Soporte metálico

Reactivos

- Nitrato de Níquel Hexahidratado ($\text{Ni}[\text{NO}_3]_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) Sigma Aldrich®
- Óxido de Aluminio (Al_2O_3) Sigma Aldrich® pureza >98%
- Óxido de Titanio (TiO_2) Sigma Aldrich®
- Óxido de Zirconio (ZrO_2) Sigma Aldrich®
- Agua destilada

Preparación de la sal de Níquel al 10% (P/P)

La preparación de la solución de Níquel como medio activo se realizó mediante una disolución en concentración al 10% (peso) de Nitrato de Níquel hexahidratado. Se determinó que para una solución de Ni al 10% (peso), se requiere de 24.5439 de $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$; si disolvió la sal con agua destilada y se aforó a un volumen de 50ml en un balón. Los cálculos para la formulación de la sal, se presentan en el Anexo 1.

➤ Impregnación

El proceso de impregnación se realizó de la siguiente manera:



- Se pesó 12g de los soportes de alúmina, titania, circonia en crisoles de porcelana limpios y secos.
- Se adicionó la solución de Níquel 10% (peso) en cada uno de los soportes en una relación de 1ml de solución por cada gramo de soporte (en función de las cantidades calculadas), mezclando con una espátula el soporte con la solución hasta obtener una mezcla pastosa, cuidando que la solución cubra el sólido sin que sobre apenas líquido.
- Se dejó impregnar la solución del medio activo de Ni 10% sobre los soportes durante un período de 24 horas a temperatura ambiente (24,5°C).

➤ **Secado**

- Transcurrido el tiempo de impregnación, se secaron los catalizadores en una estufa durante 6 horas a 110°C, para eliminar el contenido excedente de solvente, de manera que los poros se sobresaturen con la solución de níquel.
- Se retiraron los catalizadores de la estufa y se colocaron en un desecador, para evitar que los efectos del ambiente interfieran haciendo que los catalizadores adquieran humedad.
- Se trituró cada catalizador en un mortero, un polvo uniforme, evitando que se compacte sobre la superficie del crisol, para mejorar el proceso de activación por calcinación.

El proceso de obtención de catalizadores desde la impregnación hasta el secado se presenta en las Ilustraciones siguientes:

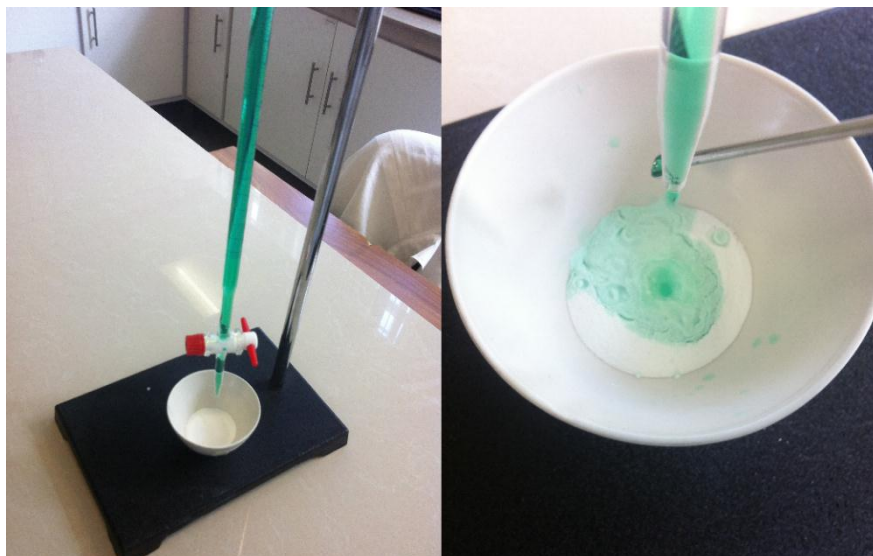


Ilustración 2-1: Adición de la solución de Ni 10% sobre los soportes metálicos.

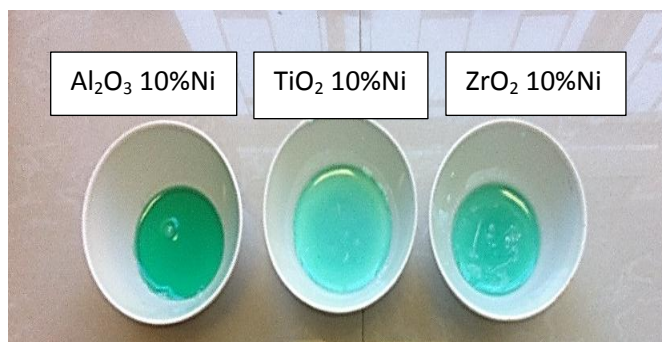


Ilustración 2-2: Catalizadores luego de la impregnación durante 24h.

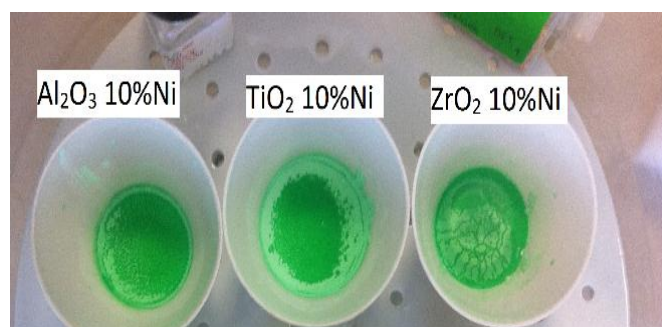


Ilustración 2-3: Catalizadores luego del proceso de secado en la estufa.



2.2 Activación por calcinación

En la activación por calcinación se convirtió precursor catalítico de Ni a su forma activa.

Equipos

- Mufla ALQUIMIA modelo 101, con recubrimiento interno de ladrillo aislante, sistema de control y combustión automático programable, temperatura máxima de trabajo de 1200°C, presión de trabajo 1-8 PSI.
- Termómetro de Infrarrojos EXTECH modelo 42545, con precisión de $\pm 2\%$ de la lectura, resolución de 0.1°C, escala 0-1000°C.
- Balanza Analítica BOECO modelo BAS 31 plus, precisión de 0,1mg.
- Cronómetro

Materiales

- Catalizadores de Al_2O_3 10%Ni, TiO_2 10%Ni, ZrO_2 10%Ni.
- Nitrógeno Gaseoso de alta pureza grado 5.0, proveedor INDURA.

2.2.1 Calibración de la Mufla

Para la calibración de la mufla se utilizó un termómetro de infrarrojos cuyos valores registrados fueron comparados con los determinados en el sensor de temperatura instalado en el interior de la mufla.

Se tomó una muestra de 2g de catalizador de Al_2O_3 10%Ni contenido en un recipiente de porcelana y se colocó dentro de la mufla en un punto determinado para la toma de las temperaturas con el infrarrojo y paralelamente se registró la temperatura a través del sensor del equipo según la curva de calcinación representada en la figura 2-1. Tomándose la temperatura del infrarrojo cada 20 minutos (para evitar pérdidas de calor debido a que para cada registro con este equipo se debía abrir la puerta de la mufla) y la del sensor de la mufla cada 10

minutos. El registro de temperaturas se realizó durante todo el ciclo de calcinación hasta llegar a la temperatura ambiente.

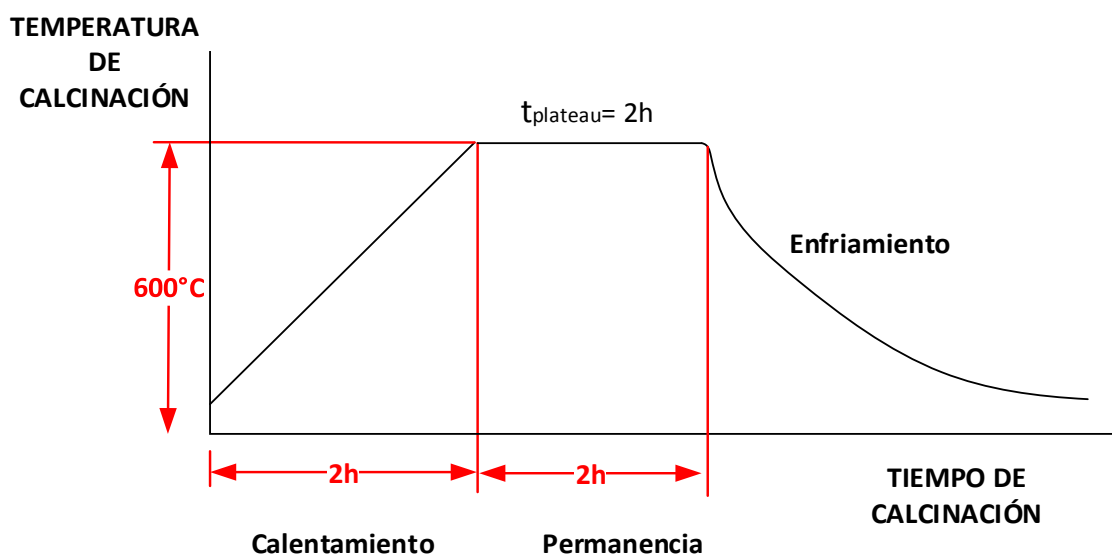


Figura 2-1: Rampa de calcinación programa en la mufla con 2h en rampa de calentamiento y 2h de permanencia a temperatura constante.

2.2.2 Planeación y Diseño de Experimentos de calcinación

En la presente investigación, se han seleccionado 3 factores para evaluar su efecto sobre el área superficial específica mediante un diseño factorial 2^k , es decir 8 experimentos de calcinación por cada catalizador de Al_2O_3 10%Ni, TiO_2 10%Ni, ZrO_2 10%Ni sintetizados anteriormente. Los factores seleccionados, corresponden a las variables temperatura de calcinación, tiempo en rampa de calentamiento y tiempo de permanencia a temperatura constante, correspondientes al proceso de activación por calcinación de un catalizador.

En la tabla 2-1 se presentan las variables experimentales evaluadas y sus niveles:

Variable	Símbolo	Nivel Bajo (-1)	Nivel Alto (+1)
Temperatura de calcinación	X_1	500°C	600°C
Tiempo de permanencia a temperatura constante	X_2	1h	2h
Tiempo en rampa de calentamiento	X_3	1h	2h

Tabla 2-1: Variables dependientes y niveles utilizados en el diseño experimental

Con este diseño experimental, se estudiaron tres factores o variables en dos niveles cada uno. El nivel bajo está codificado con (-1) y el nivel alto con (+1); la variable de salida o dependiente (Y) es el área superficial BET y las variables independientes o de entrada son la temperatura de calcinación, el tiempo de permanencia a temperatura constante y el tiempo en rampa de calentamiento. La matriz experimental utilizada viene dada por la tabla 2-2.

Tratamiento	Notación de Yates	A	B	C
1	(-1)	-	-	-
2	a	+	-	-
3	b	-	+	-
4	ab	+	+	-
5	c	-	-	+
6	ac	+	-	+
7	bc	-	+	+
8	abc	+	+	+

Tabla 2-2: Matriz Experimental para un diseño factorial 2^K

Fuente: (Pulido & Salazar, 2008)

La tabla 2-3 indica la matriz experimental desarrollada con las variables independientes que se analizaron para cada catalizador sintetizado.

Tratamiento	Notación de Yates	A	B	C	Temperatura (°C)	Tiempo de permanencia (h)	Tiempo de calentamiento (h)
1	(-1)	-	-	-	500°C	1h	1h
2	a	+	-	-	600°C	1h	1h
3	b	-	+	-	500°C	2h	1h
4	ab	+	+	-	600°C	2h	1h
5	c	-	-	+	500°C	1h	2h
6	ac	+	-	+	600°C	1h	2h
7	bc	-	+	+	500°C	2h	2h
8	abc	+	+	+	600°C	2h	2h

Tabla 2-3: Matriz de experimentos de calcinación correspondientes a un diseño factorial 2^3 para los catalizadores de Al_2O_3 10%Ni, TiO_2 10%Ni y ZrO_2 10%Ni

2.2.2.1 Criterios de reproducibilidad de la información

Para determinar la reproducibilidad estadística del diseño factorial 2^3 , se requirió:

- Realizar tres réplicas de los experimentos de calcinación en el nivel medio de las variables independientes (codificado con (0)). En la tabla 2-4 se describen los valores de cada nivel (alto, medio, bajo) de las variables independientes que se utilizaron en el desarrollo de los experimentos.

Variable	Codificación	Nivel Bajo (-1)	Nivel Medio (0)	Nivel Alto (+1)
Temperatura de calcinación	X_1	500°C	550°C	600°C
Tiempo de permanencia a temperatura constante	X_2	1h	1.5h	2h
Tiempo en rampa de calentamiento	X_3	1h	1.5h	2h

Tabla 2-4: Nivel bajo, medio y alto de las variables independientes



- ii. Replicar una vez más todos los experimentos de la matriz experimental de la Tabla 2-3 para cada catalizador.

Calcinación

Metodología

En un crisol de porcelana se pesó 2g de catalizador, se colocó en la mufla y de acuerdo al experimento de calcinación de la tabla 2-3 se programaron las condiciones de operación del equipo de la siguiente manera:

- Temperatura de la rampa
- Tiempo de la rampa de calentamiento
- Tiempo de permanencia a temperatura constante

Luego que se programó la rampa de calcinación, se encendió la mufla y se procedió con la calcinación. Finalizada la etapa de calcinación a temperatura constante, se enfriaron los catalizadores hasta temperatura ambiente mediante convección natural, luego se trituraron en un mortero hasta obtener un polvo fino, se colocaron en empaques herméticos y fueron almacenados en un desecador (desecante: carbonato de calcio).

2.2.3 Obtención de las curvas de calcinación

Las curvas de calcinación comprenden 3 etapas: calentamiento, permanencia a temperatura constante y enfriamiento.

Método

Construcción de la curva de calcinación

Se construyó una tabla de datos (t, T) y, a partir del encendido de la mufla se registró la evolución de la temperatura T con el tiempo t , registrándose los valores cada 10 minutos; en la etapa de enfriamiento se registró la temperatura

durante 2 horas, y utilizando las ecuaciones obtenidas con los datos experimentales mediante un análisis de regresión exponencial en la etapa de enfriamiento se proyectaron los valores de tiempo hasta alcanzar una temperatura de 25°C aproximadamente (condiciones normales) y se obtuvieron las curvas de calcinación a partir de estos valores (Anexo 5).

2.3 Determinación del área superficial BET y obtención de las isotermas de Adsorción

La fisisorción con nitrógeno (técnica BET) es una de las técnicas de caracterización más empleadas para la determinación de áreas superficiales, forma y distribución de tamaño de poros de un sólido, debido a que el N₂ es un gas inerte (no va a interactuar químicamente con el material a caracterizar) y sus propiedades físico-químicas se encuentran determinadas con un elevado nivel de precisión; las isotermas de adsorción dependen de la relación entre el volumen adsorbido de moléculas y la presión parcial ejercida a la temperatura del nitrógeno líquido (77K).

Equipos

- Equipo BET Quantachrome NOVA 2200e Surface Area & Pore Size Analyzer, equipado con: bomba de vacío, celdas de bulbo de 9mm, relleno varilla de vidrio, estación de desgasificación, estación de adsorción, dewar (recipiente de aluminio de 1L para carga de N₂ líquido).
- Balanza Analítica BOECO modelo BAS 31 plus, precisión de 0,1mg.
- Estufa Marca BIOBASE Oven modelo BJPX-Summer.

Materiales

- Catalizadores calcinados de Al₂O₃ 10%Ni, TiO₂ 10%Ni, ZrO₂ 10%Ni,



- Nitrógeno gaseoso de alta pureza grado 5.0
- Nitrógeno líquido de alta pureza grado 5.0
- Guantes criogénicos
- Espátula

Método

Para obtener las isothermas de adsorción y realizar la caracterización del área superficial de los catalizadores mediante fisisorción de N_2 , se desarrollaron las siguientes actividades:

- Se lavaron las celdas de bulbo de 9mm con agua destilada y se secaron durante 2h a 105°C en la estufa.
- En una balanza analítica se pesó aproximadamente 0,5g de muestra de catalizador contenido en la celda de bulbo. Este peso corresponde al peso de la muestra sin desgasificar.
- La muestra de catalizador se desgasificó al vacío durante 3 horas a una temperatura de 300°C; posteriormente se dejó enfriar hasta temperatura ambiente mediante convección natural.
- Se registró el peso de la muestra, este valor corresponde al peso de la muestra después de desgasificar, y se utilizó en el software del equipo BET como el peso real de la muestra a caracterizar (*input*).
- Se insertó la varilla de relleno en la celda de bulbo, y se cargó en la estación de adsorción con N_2 líquido.
- Se llenó el Dewar con N_2 líquido y se colocó en la estación de adsorción.
- En el software del equipo, se insertaron los parámetros del análisis tal como el peso de la muestra después de desgasificar, y el número de puntos que conforman la isoterma de adsorción de la siguiente manera: 25 puntos en adsorción y 19 puntos en desorción
- Una vez transcurrido aproximadamente 6 horas, el equipo generó los reportes de las isothermas de adsorción-desorción y del área superficial específica (ver Anexo 7).

- Este procedimiento se realizó de acuerdo a los criterios de reproducibilidad para cada catalizador de acuerdo a los experimentos de la Tabla 2-3.

El proceso del análisis BET realizado se muestra en las siguientes Ilustraciones:



Ilustración 2-4: Desgasificación de la muestra de catalizador en la estación de Degas del equipo BET.

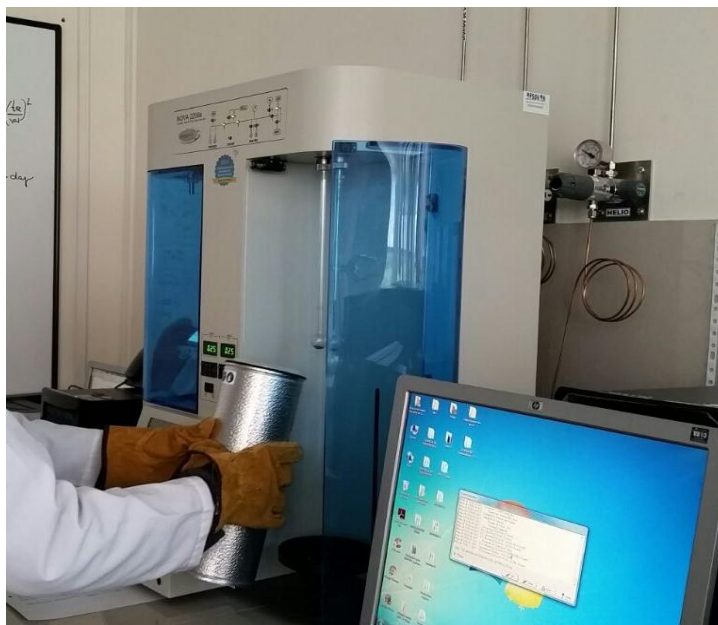


Ilustración 2-5: Cargado de Nitrógeno líquido en la estación de adsorción del equipo BET.



Ilustración 2-6: Fisisorción con N_2 líquido de la muestra de catalizador en la estación de adsorción

CAPÍTULO 3: RESULTADOS Y DISCUSIÓN

3.1 Influencia de la Calcinación sobre el Área Superficial Específica

3.1.1 Calibración de la Mufla

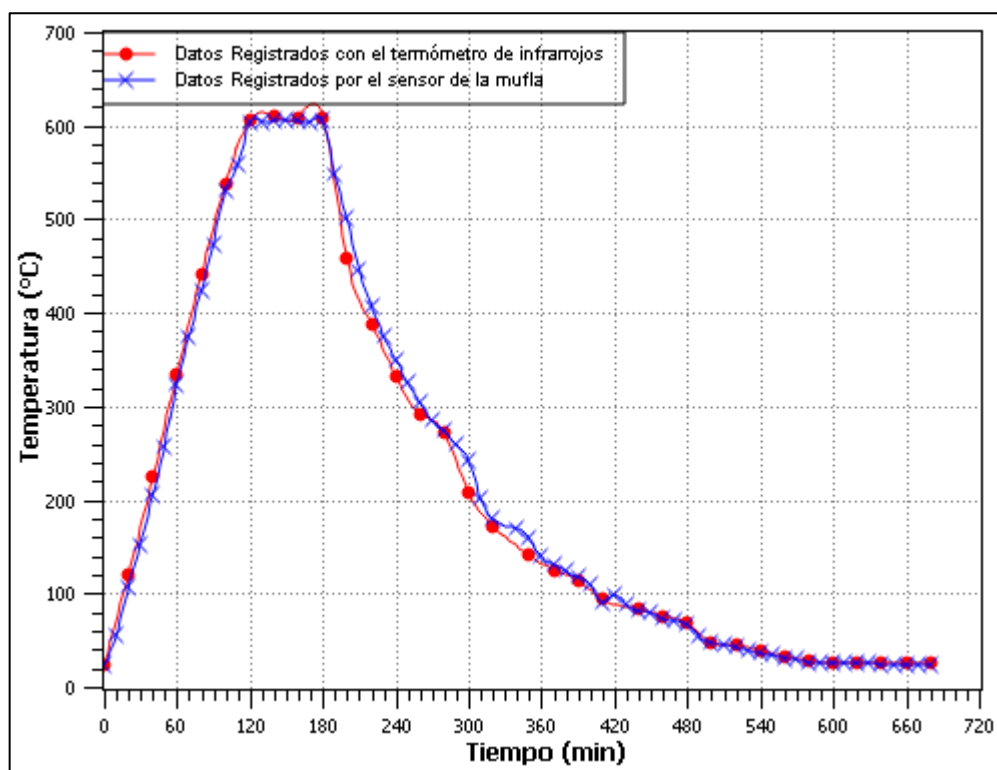


Gráfico 3-1: Curvas de calibración de la mufla: Temperatura registrada en el equipo y temperatura registrada por el termómetro de infrarrojos en la calcinación del catalizador de alúmina

En el gráfico 3-1 se indica el comportamiento de la temperatura de la mufla comparada con la temperatura registrada en el catalizador de Al_2O_3 10%Ni con un termómetro de infrarrojos correspondiente a la calibración del equipo; se determinó que la tasa de calentamiento durante 2h hasta alcanzar 600°C es de aproximadamente 4,9 °C/min (ver Anexo 4); las mediciones realizadas presentaron una diferencia porcentual mínima de 0,346% y máxima de 3,048% entre mediciones, lo que indica una baja variabilidad (Ver Anexo 2).

3.1.2 Curvas de calcinación

Los gráficos 3-2, 3-4 y 3-6 indican el proceso de calcinación realizado a 500°C con variaciones en los tiempos de calentamiento y permanencia (1 y 2h) y los gráficos 3-3, 3-5 y 3-7 indican el proceso de calcinación realizado a 600°C con variaciones en los tiempos de calentamiento y permanencia (1 y 2h) de los catalizadores de Al_2O_3 10%Ni, TiO_2 10%Ni y ZrO_2 10%Ni.

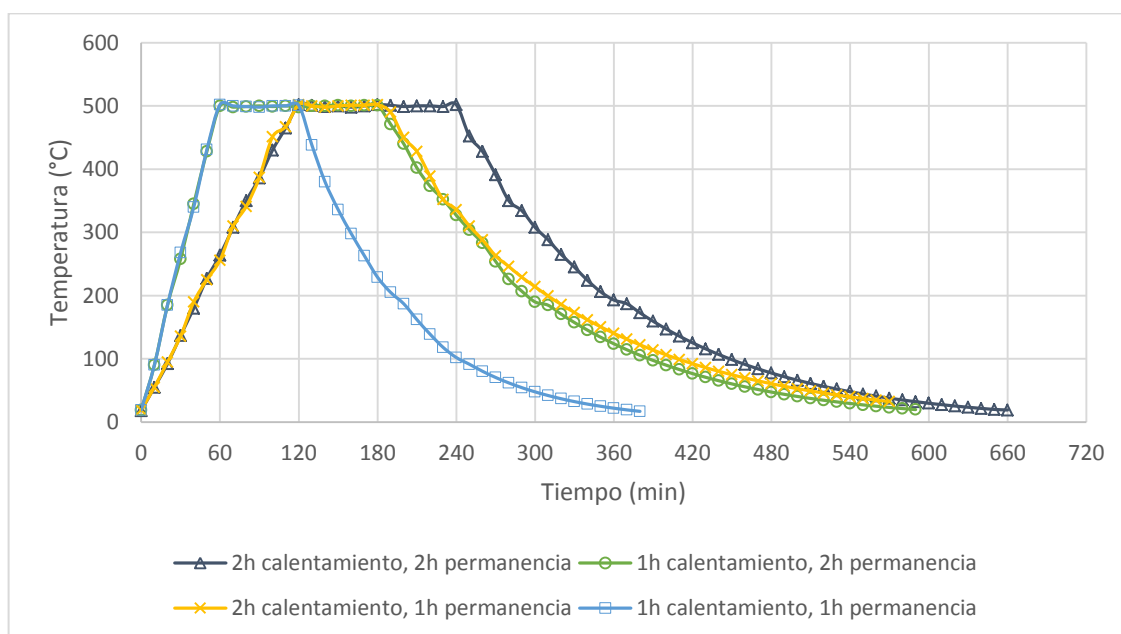


Gráfico 3-2: Curvas de calcinación del catalizador Al_2O_3 10%Ni a 500°C con variaciones en el tiempo de calentamiento y tiempo de permanencia a temperatura constante.

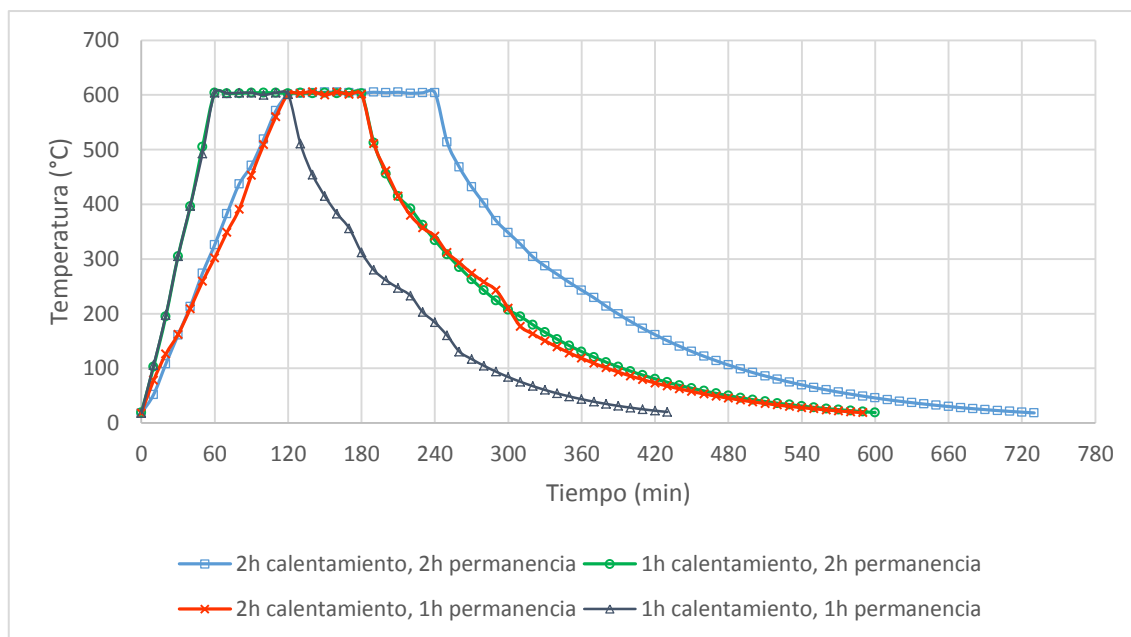


Gráfico 3-3: Curvas de calcinación del catalizador Al_2O_3 10%Ni a 600°C con variaciones en el tiempo de calentamiento y tiempo de permanencia a temperatura constante.

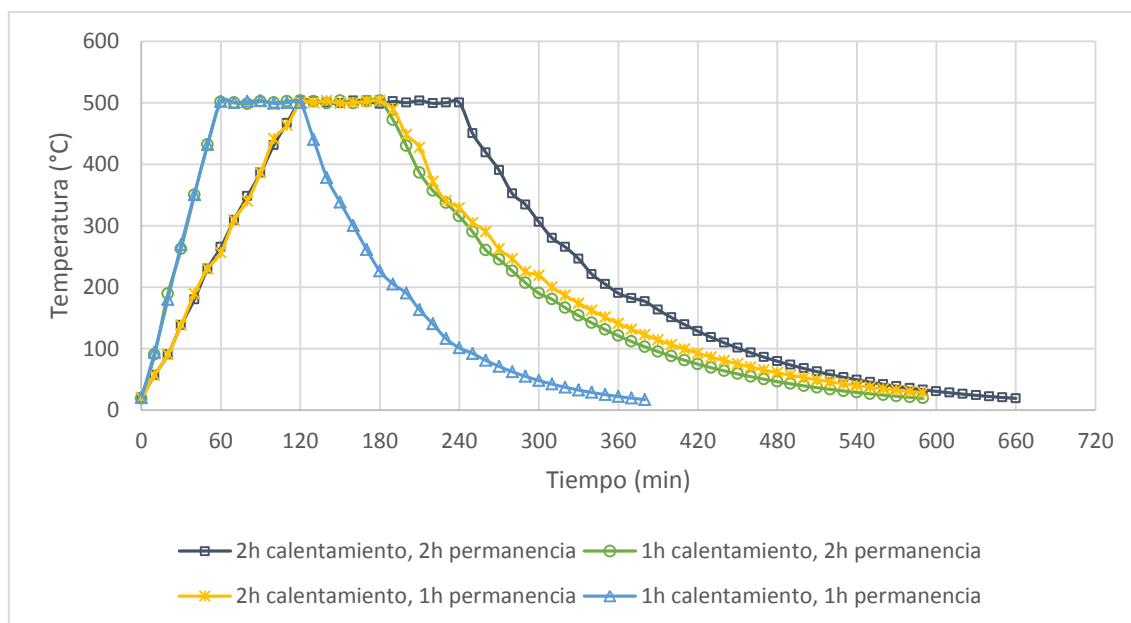


Gráfico 3-4: Curvas de calcinación del catalizador TiO_2 10%Ni a 500°C con variaciones en el tiempo de calentamiento y tiempo de permanencia a temperatura constante.

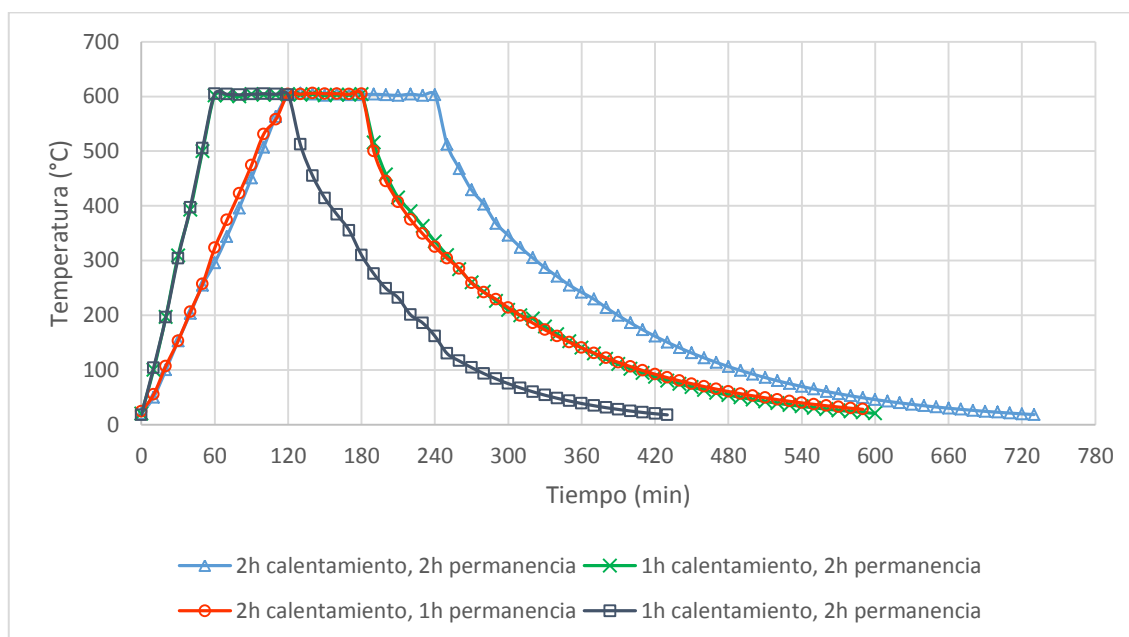


Gráfico 3-5: Curvas de calcinación del catalizador TiO_2 10%Ni a 600°C con variaciones en el tiempo de calentamiento y tiempo de permanencia a temperatura constante.

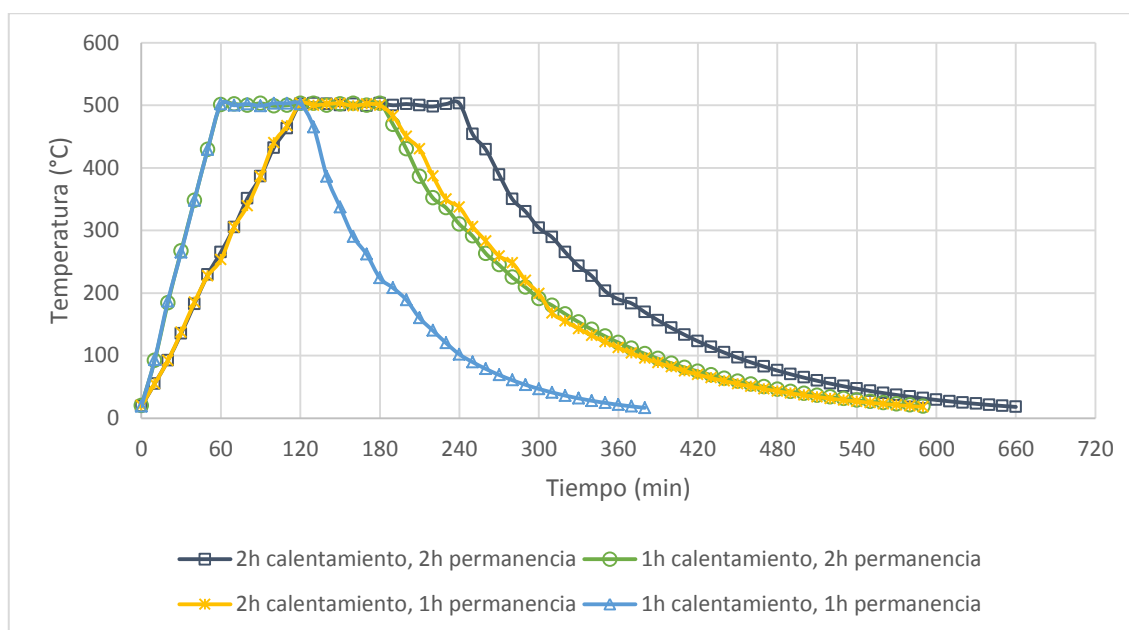


Gráfico 3-6: Curvas de calcinación del catalizador ZrO_2 10%Ni a 500°C con variaciones en el tiempo de calentamiento y tiempo de permanencia a temperatura constante.

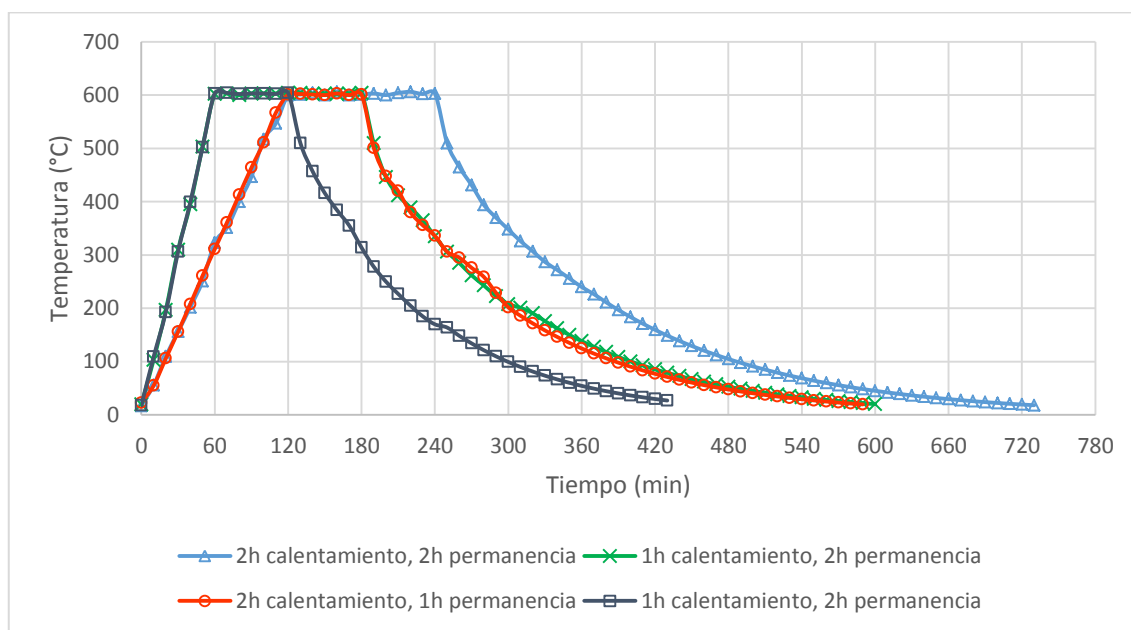


Gráfico 3-7: Curvas de calcinación del catalizador ZrO_2 10%Ni a 600°C con variaciones en el tiempo de calentamiento y tiempo de permanencia a temperatura constante

De acuerdo a los gráficos, la etapa de calentamiento representa un comportamiento lineal, descrito por un aumento progresivo de la temperatura con respecto al tiempo, no así en la etapa de enfriamiento, representado por un comportamiento exponencial, debido a que el proceso se da mediante convección natural, esto se evidenció mediante análisis de regresión lineal y exponencial, se obtuvieron las ecuaciones que confirman el comportamiento en las etapas anteriormente señaladas (ver anexo 5).

La tasa de calentamiento del proceso de calcinación oscila entre 4,9 °C/min y 9,74°C/min dependiendo de los tiempos y temperaturas que se consideren para el calentamiento.

La etapa de permanencia a temperatura constante presentó variaciones entre 0,51% y 0,16% con respecto a la estabilidad de temperatura para las calcinaciones realizadas a 600°C y 500°C respectivamente (ver anexo 4).

La temperatura de enfriamiento disminuyó hasta alcanzar un valor cercano al de la temperatura ambiente ($\approx 25^{\circ}\text{C}$), haciéndose asintótico con respecto a la temperatura ambiente, obteniéndose así un punto de equilibrio dentro de esta etapa (enfriamiento total del catalizador).

Un proceso total de calcinación oscila entre 360 y 720 minutos dependiendo de la temperatura de calcinación y de los tiempos que se consideren para el calentamiento y permanencia a temperatura constante.

3.2 Determinación del Área superficial Específica BET

Los gráficos 3-8, 3-9, 3-10, 3-11, 3-12 y 3-13 muestran los resultados del área superficial específica promedio (pruebas 1 y 2 del Anexo 6) de los catalizadores de Al_2O_3 10%Ni, TiO_2 10%Ni y ZrO_2 10%Ni.

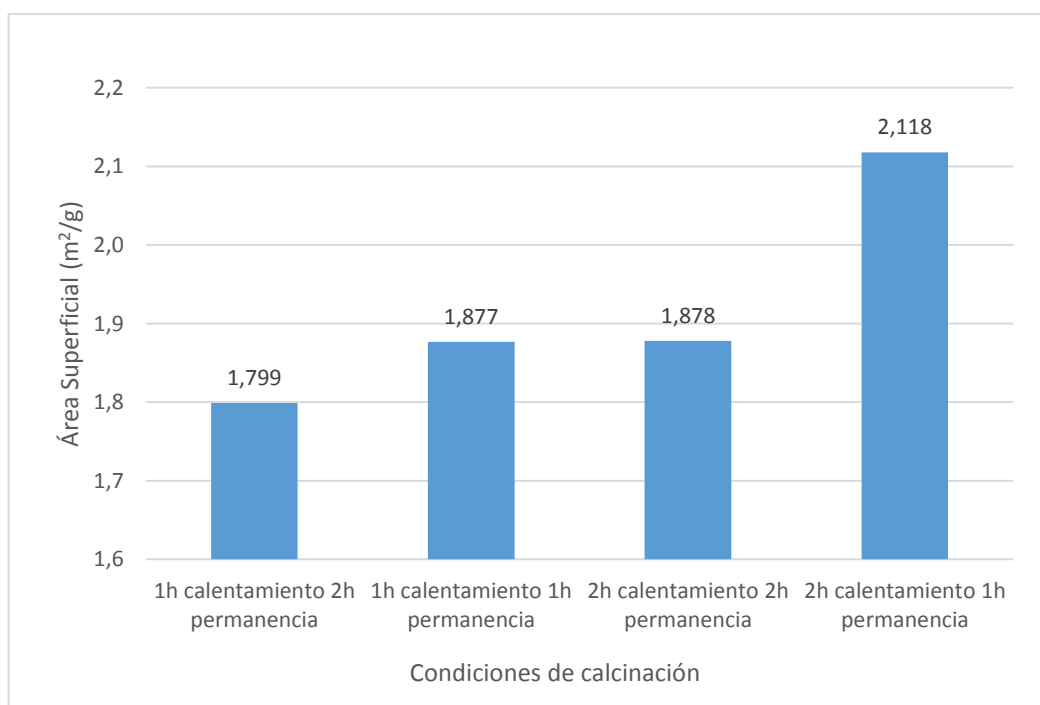


Gráfico 3-8: Resultados del análisis BET del catalizador Al_2O_3 10%Ni calcinado a 500°C con variaciones en los tiempos de calentamiento y permanencia

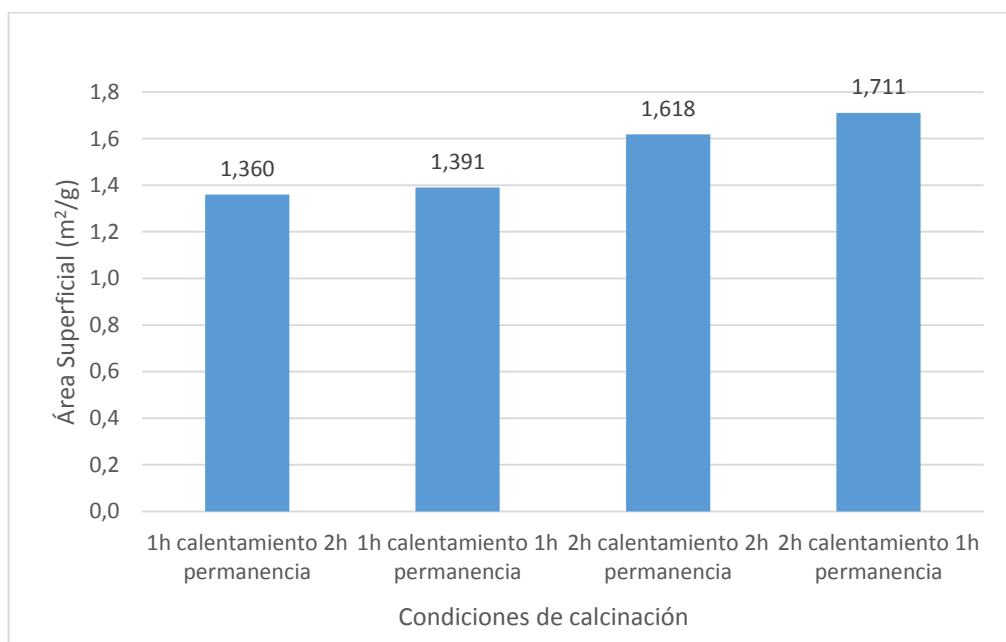


Gráfico 3-9: Resultados del análisis BET del catalizador Al_2O_3 10%Ni calcinado a 500°C con variaciones en los tiempos de calentamiento y permanencia

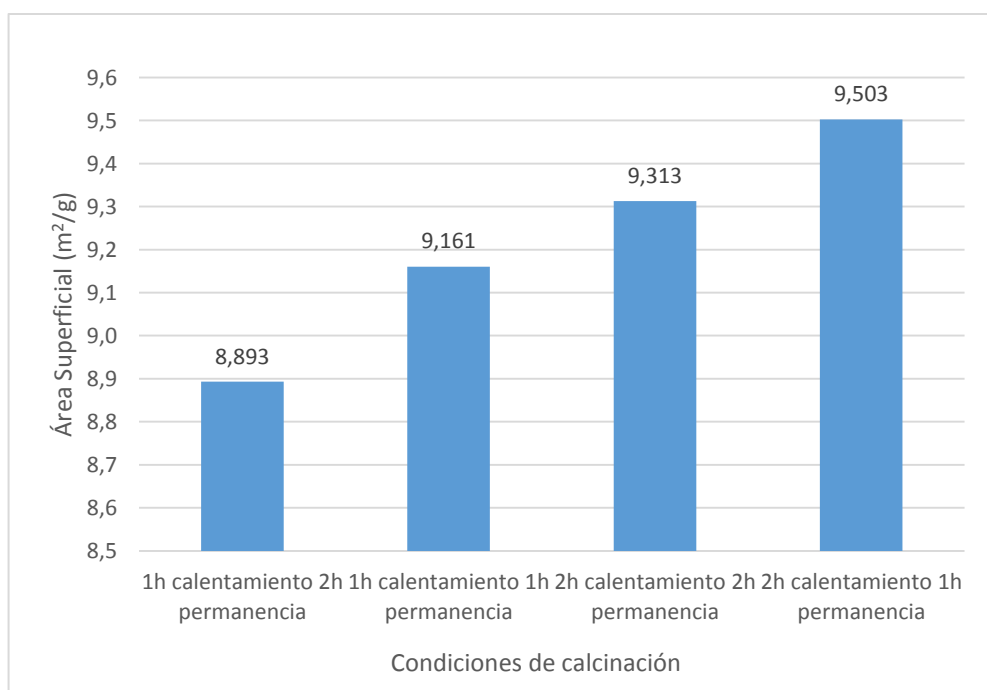


Gráfico 3-10: Resultados del análisis BET del catalizador TiO_2 10%Ni calcinado a 500°C con variaciones en los tiempos de calentamiento y permanencia

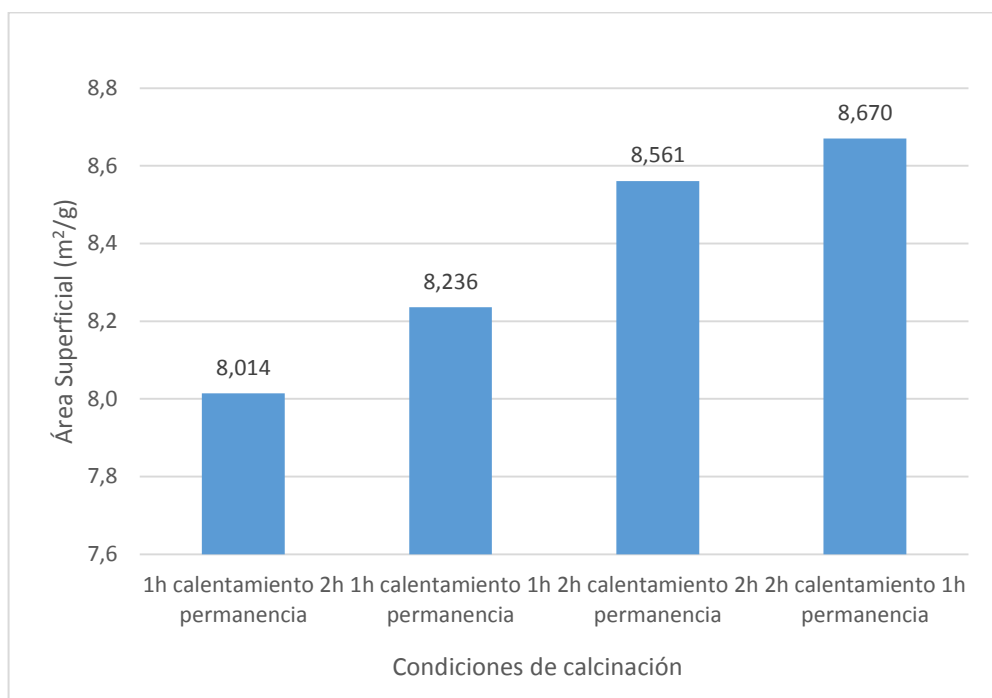


Gráfico 3-11: Resultados del análisis BET del catalizador TiO_2 10%Ni calcinado a 600°C con variaciones en los tiempos de calentamiento y permanencia

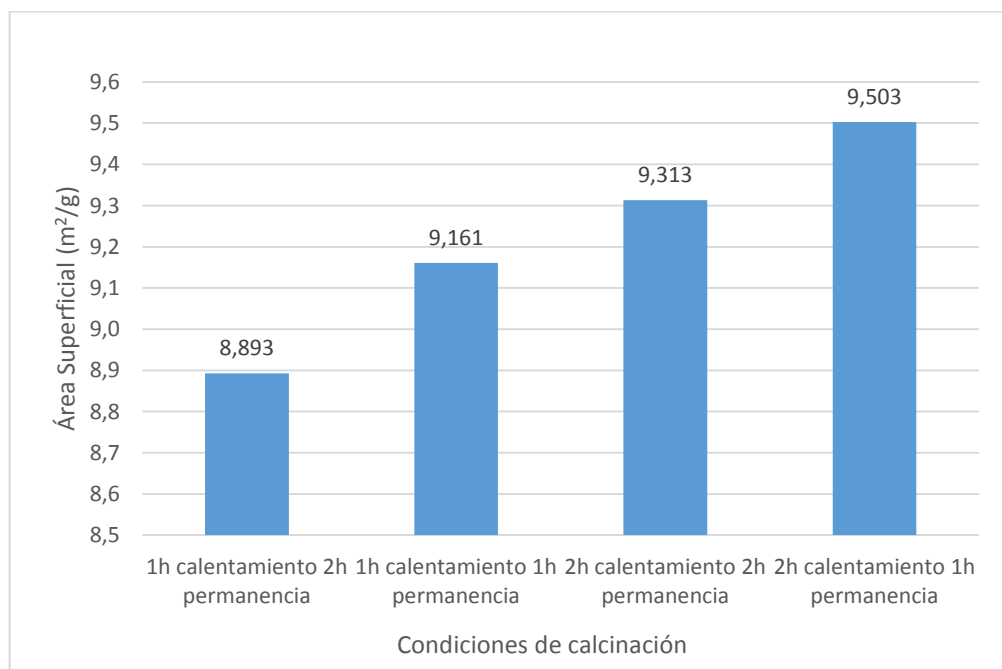


Gráfico 3-12: Resultados del análisis BET del catalizador ZrO_2 10%Ni calcinado a 500°C con variaciones en los tiempos de calentamiento y permanencia

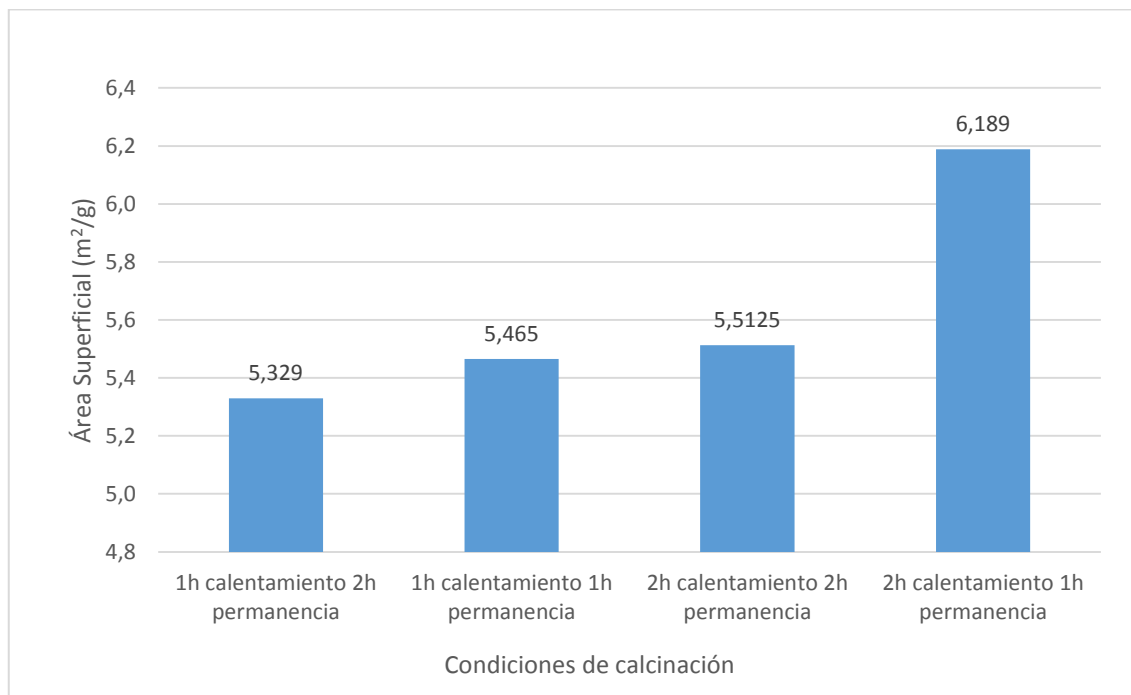


Gráfico 3-13: Resultados del análisis BET del catalizador ZrO_2 10%Ni calcinado a 600°C con variaciones en los tiempos de calentamiento y permanencia

Todas las muestras luego de la calcinación presentaron áreas superficial específicas entre 1,306 y $9,502 \text{ m}^2/\text{g}$, valores similares a los que se presentan en otros estudios relacionados. Estos valores son más altos en las muestras de TiO_2 10%Ni.

De igual manera se observa que la mayor área superficial específica se presentó con un tiempo de 2h de calentamiento, 1h de permanencia a la temperatura de 500°C . Estableciéndose que la temperatura de calcinación y los tiempos de calentamiento y permanencia tienen influencia sustancial sobre el área superficial del catalizador.

En las tablas 3-1, 3-2 y 3-3 se indican los resultados promedio del área superficial específica obtenida mediante el análisis BET de los catalizadores de Al_2O_3 10%Ni, TiO_2 10%Ni y ZrO_2 10%Ni, para los experimentos de calcinación realizados a temperaturas de 500°C y 600°C con variaciones en los tiempos de calentamiento y permanencia a temperatura constante.

Los resultados obtenidos nos demuestran que cuando se varía el tiempo de permanencia a la temperatura dada y se mantienen iguales los tiempos de calentamiento existe una variación en el área superficial que es menor a la que se obtiene cuando permanece el mismo tiempo a temperatura constante y se varía el tiempo de calentamiento.

Al₂O₃ 10%Ni		
Experimentos		Área superficial específica (m²/g)
Calcinación a 600°C	1h calentamiento 2h permanencia	1,360
	1h calentamiento 1h permanencia	1,391
	2h calentamiento 2h permanencia	1,618
	2h calentamiento 1h permanencia	1,711
Calcinación a 500°C	1h calentamiento 2h permanencia	1,799
	1h calentamiento 1h permanencia	1,877
	2h calentamiento 2h permanencia	1,878
	2h calentamiento 1h permanencia	2,118

Tabla 3-1: Área superficial BET del catalizador de Al₂O₃ 10%Ni calcinado a 500°C y 600°C con variaciones en el tiempo de calentamiento y permanencia a temperatura constante

De acuerdo a la tabla 3-1, la muestra de catalizador de Al₂O₃ 10%Ni que mayor área presentó a 600°C y 500°C fue la calcinada con tiempos 2h de calentamiento y 1h de permanencia, el área resultante es de 1,711 m²/g y 2,118 m²/g respectivamente, siendo esta última la más alta de este grupo; la menor área fue de 1,391 m²/g para la muestra calcinada a 600°C y 1,877 m²/g a 500°C con 1h de calentamiento y 2h de permanencia.

TiO₂ 10%Ni		
	Experimentos	Área superficial específica (m²/g)
Calcinación a 600°C	1h calentamiento 2h permanencia	8,014
	1h calentamiento 1h permanencia	8,236
	2h calentamiento 2h permanencia	8,561
	2h calentamiento 1h permanencia	8,670
Calcinación a 500°C	1h calentamiento 2h permanencia	8,893
	1h calentamiento 1h permanencia	9,161
	2h calentamiento 2h permanencia	9,313
	2h calentamiento 1h permanencia	9,503

Tabla 3-2: Área superficial BET del catalizador de TiO₂ 10%Ni calcinado a 500°C y 600°C con variaciones en el tiempo de calentamiento y permanencia a temperatura constante

De acuerdo a la tabla 3-2, la muestra de catalizador de TiO₂ 10%Ni que mayor área presentó a 600°C y 500°C fue la calcinada con tiempos 2h de calentamiento y 1h de permanencia, el área resultante fue de 8,670 m²/g y 9,503 m²/g respectivamente, siendo esta última la más alta de este grupo; la menor área fue de 8,014 m²/g para la muestra calcinada a 600°C y 8,893 m²/g a 500°C con 1h de calentamiento y 2h de permanencia.

ZrO₂ 10%Ni		
	Experimentos	Área superficial específica (m²/g)
Calcinación a 600°C	1h calentamiento 2h permanencia	5,329
	1h calentamiento 1h permanencia	5,465
	2h calentamiento 2h permanencia	5,513
	2h calentamiento 1h permanencia	6,189
Calcinación a 500°C	1h calentamiento 2h permanencia	5,720
	1h calentamiento 1h permanencia	5,932
	2h calentamiento 2h permanencia	6,063
	2h calentamiento 1h permanencia	6,224

Tabla 3-3: Área superficial BET del catalizador de TiO₂ 10%Ni calcinado a 500°C y 600°C con variaciones en el tiempo de calentamiento y permanencia a temperatura constante



De acuerdo a la tabla 3-3, la muestra de catalizador de ZrO_2 10%Ni que mayor área presentó a 600°C y 500°C fue la calcinada con tiempos 2h de calentamiento y 1h de permanencia, el área resultante fue de $6,189 \text{ m}^2/\text{g}$ y $6,244 \text{ m}^2/\text{g}$ respectivamente, siendo esta última la más alta de este grupo; la menor área fue de $5,329 \text{ m}^2/\text{g}$ para la muestra calcinada a 600°C y $5,720 \text{ m}^2/\text{g}$ a 500°C con 1h de calentamiento y 2h de permanencia.

3.2.1 Análisis Estadístico de Datos

El análisis estadístico de datos se realizó con el objetivo de confirmar la influencia de las variables del proceso de calcinación que se analizaron en el inciso anterior y determinar que el comportamiento lineal que estas presentan (ver Anexo 8).

Las tablas 3-4, 3-5 y 3-6 indican los resultados del mejor ANOVA (depurado) y del análisis de la falta de ajuste del modelo lineal para los catalizadores de Al_2O_3 10%Ni, TiO_2 10%Ni y ZrO_2 10%Ni.

Mejor ANOVA						
Factor de variación	SC	GL	CM	F ₀	FCRIT	Significancia
X ₁	0,634	1	0,634	27,934	4,41	SI
X ₃	0,202	1	0,202	8,912	4,41	SI
Falta de Ajuste	0,261	1	0,261	0,261	4,41	SI / el modelo no ajusta adecuadamente
Error Puro	0,170	18	0,009			
Total	1,268	21				
R ² = 0.66; R _{aj} =0.62						

Tabla 3-4: Mejor ANOVA y falta de ajuste del modelo lineal del catalizador de Al_2O_3 10%Ni

Mejor ANOVA						
Factor de variación	SC	GL	CM	F ₀	FCRIT	Significancia
X ₁	2,887	1	2,887	116,209	4,45	SI
X ₂	0,159	1	0,159	6,399	4,45	SI
X ₃	0,769	1	0,769	30,937	4,45	SI
Falta de Ajuste		1	0,015	0,577	4,45	NO/ el modelo se ajusta adecuadamente
Error Puro			0,025			
Total						
R ² = 0.90; R _{aj} =0.88						

Tabla 3-5: Mejor ANOVA y falta de ajuste del modelo lineal del catalizador de TiO₂ 10%Ni

Mejor ANOVA						
Factor de variación	SC	GL	CM	F ₀	FCRIT	Significancia
X ₁	0,521	1	0,521	25,979	4,49	SI
X ₂	0,351649	1	0,352	17,549	4,49	SI
X ₃	0,595	1	0,595	29,704	4,49	SI
X ₁ X ₂ X ₃	0,088	1	0,088	4,372	4,49	NO
Falta de Ajuste		1	0,018	0,898	4,49	NO/el modelo se ajusta adecuadamente
Error Puro			0,020			
Total						
R ² = 0.82; R _{aj} =0.78						

Tabla 3-6: Mejor ANOVA y falta de ajuste del modelo lineal del catalizador de ZrO₂ 10%Ni

De acuerdo a la tabla 3-4, el modelo de primer orden no se ajusta en forma satisfactoria para describir el comportamiento del área superficial específica del catalizador de Al₂O₃ 10%Ni; los coeficientes de determinación R² (0,66) y R²_{aj} (0,62), presentaron valores por debajo del coeficiente de determinación recomendado de al menos 70% (Gutiérrez & Salazar, 2008); a partir de esto, podemos decir que las variables presentan un comportamiento cuadrático y no lineal, pero fue útil este análisis para determinar la significancia de las variables del proceso de calcinación.

De acuerdo a las tablas 3-5 y 3-6, el modelo de primer orden se ajustó adecuadamente para describir el comportamiento del área superficial

específica de los catalizadores de TiO_2 10%Ni y ZrO_2 10%Ni. Los coeficientes de determinación R^2 presentaron valores aceptables en la respuesta de la variable experimental, $R^2=0,9$ (TiO_2 10%Ni), $R^2= 0,82$ (ZrO_2 10%Ni) lo que indica que la calidad del ajuste es satisfactorio (Gutiérrez & Salazar, 2008) para describir la relación existente entre variables (R^2 es cercano a 1), es decir, que el 90% y 82% de la variación observada en el área superficial de cada catalizador es explicada por el modelo lineal (en el Anexo 8 se indican las ecuaciones del modelo lineal obtenidas).

Se verifica que las variables temperatura de calcinación (x_1) y tiempo de permanencia a temperatura constante (x_2) tienen un comportamiento antagónico con la variable de salida “Y” (área superficial específica), es decir, al aumentar la temperatura de calcinación y el tiempo de permanencia a temperatura constante, el área superficial específica disminuirá, y al disminuir la temperatura y el tiempo de permanencia, esta aumentará, siempre y cuando se trabaje dentro del dominio experimental de temperatura y tiempos de calcinación. La variable tiempo en rampa de calentamiento (x_3) tiene un comportamiento sinérgico con la variable de salida “Y” (área superficial específica), es decir, al aumentar el tiempo de calentamiento, aumentará el área superficial específica, y al disminuir el tiempo, esta disminuirá, siempre y cuando se trabaje dentro del dominio experimental de temperatura y tiempos de calcinación.

3.3 Isotermas de adsorción

Las isotermas de adsorción dependen de la relación entre el volumen adsorbido de moléculas del gas y la presión parcial ejercida a la temperatura del nitrógeno líquido (77K).

En los gráficos 3-14- 3-15 y 3-16 se presentan las isotermas de adsorción-desorción correspondientes a los análisis de las muestras de los catalizadores de Al_2O_3 10%Ni, TiO_2 10%Ni y ZrO_2 10%Ni calcinados a 500°C con 2h de

calentamiento y 2h de permanencia, condiciones que permitieron obtener la mayor área superficial específica.

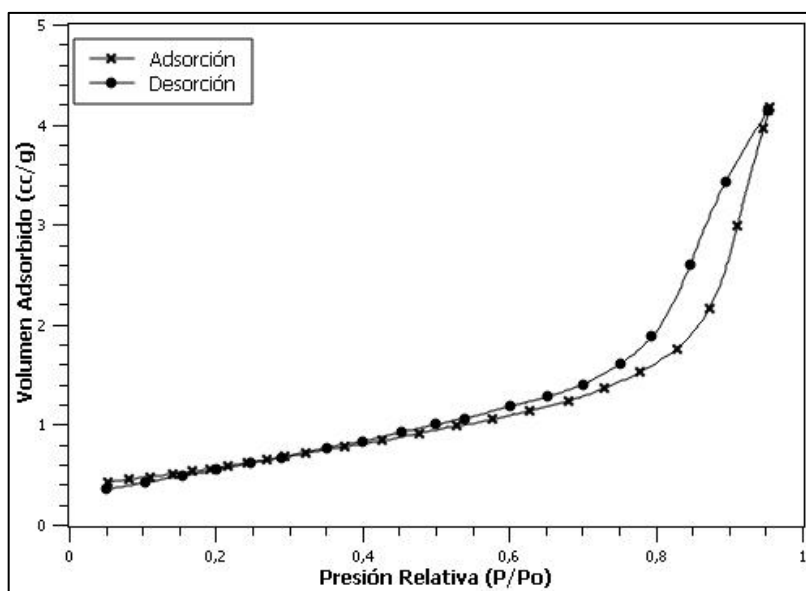


Gráfico 3-14: Isoterma de adsorción-desorción del catalizador Al_2O_3 10%Ni calcinado a 500°C con 2h de calentamiento y un tiempo de permanencia a temperatura constante de 1h

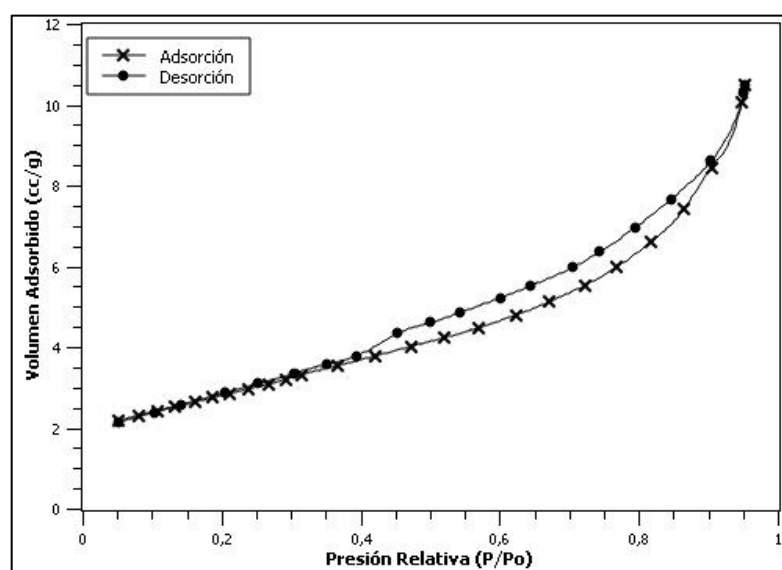


Gráfico 3-15: Isoterma de adsorción-desorción del catalizador TiO_2 10%Ni calcinado a 500°C con 2h de calentamiento y un tiempo de permanencia a temperatura constante de 1h

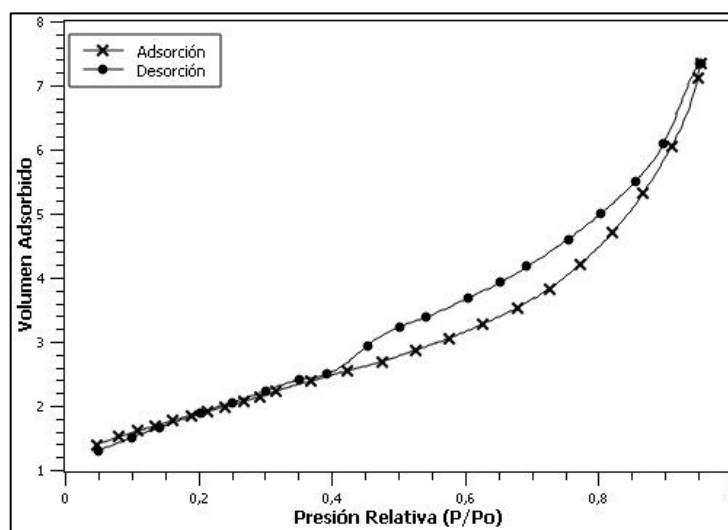


Gráfico 3-16: Isoterma de adsorción-desorción del catalizador ZrO_2 10%Ni calcinado a 500°C con 2h de calentamiento y un tiempo de permanencia a temperatura constante de 1h

Según la clasificación de la IUPAC, las isotermas de adsorción de los catalizadores de Al_2O_3 10%Ni, TiO_2 10%Ni y ZrO_2 10%Ni representan una isoterma de tipo II, característica de materiales macroporosos, con un tamaño de poro $>50\text{nm}$, y una adsorción en multicapa. La saturación de la monocapa se da en el rango de presiones relativas entre 0,2 y 0,4, posterior a estos valores, se forma la multicapa, se presentaron ciclos de histéresis del tipo H3, lo que indica que los poros tienen forma de hojas o rajas. Se observó que la cantidad de gas adsorbido sobre la superficie del catalizador aumenta gradualmente hasta alcanzar un valor máximo, y de acuerdo a las isotermas analizadas se evidenció que la capacidad de adsorción de cada catalizador se relaciona con su superficie específica.



CONCLUSIONES

- i. Las condiciones de calcinación que corresponden a la mayor área superficial específica de los catalizadores de Al_2O_3 10%Ni, TiO_2 10%Ni y ZrO_2 10%Ni son a 2h en la etapa de calentamiento con una tasa de $4.02^\circ\text{C}/\text{min}$ y 1h de permanencia a 500°C ; en concordancia con lo anterior, las condiciones que generaron la menor área superficial específica son a 1h en la etapa de calentamiento con una tasa de $9,74^\circ\text{C}/\text{min}$ y 2h de permanencia a 600°C ; bajo este contexto, el catalizador que mayor área presentó fue el de TiO_2 10%Ni; y el catalizador que menor área presentó fue el de Al_2O_3 10%Ni.
- ii. La temperatura de calcinación y el tiempo de permanencia a temperatura constante presentan un comportamiento antagónico, mientras que el tiempo de calentamiento un comportamiento sinérgico con respecto al área superficial específica de los catalizadores estudiados.
- iii. Los catalizadores de Al_2O_3 10%Ni, TiO_2 10%Ni y ZrO_2 10%Ni presentaron isotermas de adsorción de Tipo II con ciclos de histéresis H3 correspondientes a características macroporosas.



RECOMENDACIONES

- Una vez que se ha completado la etapa de secado de un catalizador (posterior a su síntesis), es imprescindible evitar que este adquiera cierta humedad de la atmósfera, lo que podría influir en el análisis BET, haciendo que el proceso de degasificación no sea efectivo, ya que los poros del material podrían contener una cantidad de agua tal que, el tiempo de degasificación que se ha establecido no permita eliminar por completo el agua adsorbida, y no se obtenga el peso real de la muestra para el posterior proceso de adsorción, por lo que es recomendable mantenerlo almacenado en empaques herméticos dentro de un desecador previo al análisis.
- Antes de iniciar un proceso de calcinación se debe calibrar la mufla, debiéndose también proporcionar los mecanismos adecuados y seguros en el equipo para el registro de temperatura con el instrumento de calibración.
- Para la caracterización del área superficial específica BET, se debe tener precisión en el pesaje de la muestra, para evitar altas variaciones en los resultados de los duplicados con respecto al valor exacto.

ANEXOS

Anexo 1: Parámetros utilizados para la preparación de la solución de Níquel 10%

Concentración de Ni	10g Ni/100ml solución
Masa Molecular de $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	290,79 g/gmol
Masa atómica de Ni	58,6934 g/gmol
Cantidad de $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ para obtener 10g de Ni en 50ml de solución	24,7719 g

Tabla A-1: Parámetros utilizados para la preparación de la solución de Ni al 10%

Cantidad de Soporte para preparar catalizadores: 12g de Al_2O_3 , TiO_2 , ZrO_2 .

Cantidad de solución de Ni 10% a preparar: 36ml (Al_2O_3 , TiO_2 , ZrO_2)

Se prepararon 50ml de solución de Níquel en un balón de aforo.

Anexo 2: Datos registrados en la calcinación del catalizador Al_2O_3 10%Ni para la calibración de la mufla

Etapas	Tiempo Total (min)	Temperatura de termómetro de infrarrojo (°C)	Temperatura registrada en la mufla (°C)	Diferencia Porcentual (%)
Calentamiento	0	24,1	24	0,415
	20	136,9	126	9,287
	40	221,4	209	5,601
	60	318,2	302	5,091
	80	394,8	391	0,963
	100	524	509	2,863
	120	601,3	601	0,348
	Diferencia porcentual promedio			3,315
Permanencia	140	608,1	606	0,345
	160	607,1	605	0,346
	180	603,1	601	0,346
	Diferencia porcentual promedio			0,346
Enfriamiento	200	463,2	461	0,48
	220	383,5	380	0,92
	240	346,5	342	1,34
	260	296,5	293	1,16
	280	260,9	258	1,13
	300	233,7	229	2,02
	320	172,6	169	2,07
	340	144,8	141	2,65
	360	129,9	126	3,00
	380	117,9	112	5,00
	400	104,8	101	3,67
	420	93,6	90	3,85
	440	83,8	81	3,34
	460	75,9	73	3,82
	480	67,7	67	1,03
	500	47,4	47	0,84
	520	45,2	42	7,08
	540	38,5	36	6,49
	560	32,8	31	5,49
	580	28,0	26	7,14
	600	25,8	25	3,10
	620	25,4	25	1,57
	640	25,3	24	5,14
	660	25,1	24	4,38
	680	25,1	24	4,38
Diferencia porcentual promedio total (%)				3,048

Anexo 3: Datos de calcinación de los catalizadores Al_2O_3 10%Ni, TiO_2 10%Ni y ZrO_2 10%Ni calcinados según los experimentos de la tabla 2-3

600°C 2h calentamiento, 2h permanencia			
Temperatura (°C)			
Ciclo de Calentamiento			
Tiempo (min)	Al_2O_3 10%Ni	TiO_2 10%Ni	ZrO_2 10%Ni
0	18	20	17
10	52	50	56
20	108	100	110
30	161	153	156
40	213	203	202
50	274	255	251
60	326	296	323
70	383	344	351
80	437	396	400
90	471	451	447
100	519	507	517
110	571	563	547
120	601	603	600
Ciclo de permanencia			
130	603	606	601
140	604	604	604
150	605	602	600
160	605	604	606
170	604	603	600
180	603	603	601
190	605	604	603
200	604	603	600
210	605	602	604
220	603	604	606
230	604	602	602
240	604	603	603
Ciclo de enfriamiento			
250	514	512	510
260	468	468	465
270	432	429	431
280	402	403	394
290	370	368	370
300	348	346	348
310	327	324	326
320	304	305	307
330	287	287	287
340	272	271	272
350	257	255	256
360	243	242	240

600°C 1h calentamiento, 2h permanencia			
Temperatura (°C)			
Ciclo de Calentamiento			
Tiempo (min)	Al_2O_3 10%Ni	TiO_2 10%Ni	ZrO_2 10%Ni
0	19	20	20
10	103	100	103
20	195	197	197
30	305	309	310
40	396	393	395
50	505	500	503
60	604	602	602
Ciclo de permanencia			
60	604	602	604
70	603	602	603
80	603	600	600
90	604	604	603
100	604	603	603
110	604	603	603
120	603	604	604
130	604	603	604
140	603	604	602
150	604	602	603
160	603	603	602
170	604	603	603
180	603	604	604
Ciclo de enfriamiento			
180	603	604	604
190	513	516	510
200	456	457	446
210	415	415	412
220	392	390	389
230	362	363	365
240	334	335	335
250	309	310	306
260	285	284	285
270	263	260	262
280	243	243	243
290	224	226	223
300	207	210	208



600°C 2h calentamiento, 1h permanencia			
Temperatura (°C)			
Ciclo de Calentamiento			
Tiempo (min)	Al ₂ O ₃ 10%Ni	TiO ₂ 10%Ni	ZrO ₂ 10%Ni
0	18	24	23
10	78	55	55
20	126	107	106
30	162	153	156
40	209	206	208
50	259	257	261
60	302	323	311
70	349	374	361
80	391	423	413
90	453	474	464
100	509	531	511
110	560	558	567
120	601	604	601
Ciclo de permanencia			
120	601	604	601
130	603	604	602
140	606	606	601
150	600	605	600
160	605	605	603
170	601	604	600
180	601	605	601
Ciclo de enfriamiento			
180	601	605	601
190	511	500	501
200	461	445	448
210	415	407	420
220	380	375	380
230	357	349	356
240	342	325	336
250	312	304	306
260	293	285	295
270	274	259	276
280	258	242	259
290	243	229	229
300	210	214	202

600°C 1h calentamiento, 1h permanencia			
Temperatura (°C)			
Ciclo de Calentamiento			
Tiempo (min)	Al ₂ O ₃ 10%Ni	TiO ₂ 10%Ni	ZrO ₂ 10%Ni
0	18	18	18
10	106	104	109
20	197	196	193
30	305	304	306
40	397	397	399
50	493	505	502
60	604	605	603
Ciclo de permanencia			
60	604	605	603
70	603	604	604
80	604	603	602
90	604	604	603
100	600	605	603
110	604	604	602
120	601	603	604
Ciclo de enfriamiento			
120	601	603	604
130	511	512	510
140	454	455	457
150	415	414	416
160	383	384	384
170	356	355	355
180	312	310	314
190	280	276	278
200	261	249	250
210	247	232	227
220	233	201	205
230	203	186	185
240	184	162	170

500°C 2h calentamiento, 2h permanencia			
Temperatura (°C)			
Ciclo de Calentamiento			
Tiempo (min)	Al ₂ O ₃ 10%Ni	TiO ₂ 10%Ni	ZrO ₂ 10%Ni
0	18	20	19
10	55	57	55
20	92	90	92
30	137	138	135
40	180	180	182
50	227	230	229
60	264	265	265
70	308	309	305
80	350	348	351
90	386	386	386
100	430	431	432
110	465	467	463
120	502	503	502
Ciclo de permanencia			
120	501	503	502
130	501	502	503
140	499	500	502
150	500	499	500
160	498	503	502
170	500	503	499
180	502	498	503
190	501	502	500
200	499	500	502
210	500	503	500
220	500	499	498
230	499	500	502
240	502	500	503
Ciclo de enfriamiento			
240	502	500	503
250	452	450	454
260	428	419	429
270	391	390	389
280	350	352	350
290	334	334	330
300	308	306	304
310	288	280	289
320	265	265	265
330	245	246	243
340	224	221	227
350	206	205	203
360	193	190	190

500°C 1h calentamiento, 2h permanencia			
Temperatura (°C)			
Ciclo de Calentamiento			
Tiempo (min)	Al ₂ O ₃ 10%Ni	TiO ₂ 10%Ni	ZrO ₂ 10%Ni
0	19	19	20
10	90	90	92
20	185	189	184
30	258	262	267
40	345	350	348
50	428	432	429
60	500	501	501
Ciclo de permanencia			
60	500	501	501
70	498	500	502
80	499	498	500
90	500	502	503
100	499	500	499
110	500	502	500
120	498	503	503
130	500	502	503
140	500	499	500
150	501	503	502
160	500	499	503
170	501	502	500
180	501	503	503
Ciclo de enfriamiento			
180	501	503	503
190	471	472	469
200	440	430	430
210	402	386	386
220	373	357	352
230	352	337	336
240	327	315	310
250	304	290	291
260	283	260	263
270	254	245	245
280	226	226	225
290	207	207	209
300	190	190	191



500°C 2h calentamiento, 1h permanencia			
Temperatura (°C)			
Ciclo de Calentamiento			
Tiempo (min)	Al ₂ O ₃ 10%Ni	TiO ₂ 10%Ni	ZrO ₂ 10%Ni
0	19	20	20
10	55	57	55
20	95	90	92
30	136	138	137
40	190	189	185
50	225	230	227
60	256	256	253
70	310	309	305
80	341	340	339
90	387	386	386
100	451	441	440
110	467	463	467
120	502	500	503
Ciclo de permanencia			
130	500	500	500
140	498	503	502
150	500	499	503
160	501	500	499
170	501	502	502
180	502	503	500
Ciclo de enfriamiento			
190	490	489	483
200	450	448	450
210	428	427	430
220	389	372	387
230	352	340	350
240	336	329	337
250	310	305	306
260	288	290	283
270	263	262	259
280	246	246	248
290	229	225	220
300	214	219	199

500°C 1h calentamiento, 1h permanencia			
Temperatura (°C)			
Ciclo de Calentamiento			
Tiempo (min)	Al ₂ O ₃ 10%Ni	TiO ₂ 10%Ni	ZrO ₂ 10%Ni
0	19	20	19
10	90	94	93
20	185	180	187
30	268	269	265
40	340	350	348
50	431	432	429
60	502	502	502
Ciclo de permanencia			
60	502	502	501
70	500	500	500
80	499	502	502
90	498	503	499
100	500	499	503
110	500	500	503
120	501	500	502
Ciclo de enfriamiento			
120	501	500	502
130	438	440	465
140	380	378	386
150	336	338	337
160	298	300	290
170	263	261	262
180	229	226	224
190	205	205	208
200	187	190	189
210	162	163	160
220	139	140	140
230	118	116	120
240	102	101	102

Anexo 4: Tasa de calentamiento (dT/dt) para las calcinaciones a 600°C y 500°C con variación de 1h y 2h en la rampa de calentamiento

600°C/2h calentamiento	600°C/1h calentamiento	500°C/ 2h calentamiento	500°C/ 1h calentamiento
dT/dt (°C/min)			
3,8	8,53	3,63	7,22
5,2	9,17	3,62	9,35
4,7	11,07	4,50	7,98
5,0	8,97	4,75	8,20
5,3	10,52	4,37	8,33
5,4	10,20	3,18	7,12
4,7		4,78	
5,0		3,72	
5,0		4,13	
5,6		5,13	
4,5		2,78	
4,1		3,67	
dT/dt promedio (°C/min)			
4,9	9,74	4,02	8,03
Diferencia Porcentual en valores de temperatura el etapa de permanencia			
600°C		500°C	
0,51%		0,16%	

Los valores de la presente tabla fueron obtenidos a partir de los datos de temperatura del Anexo 3. Se incluyen en la tabla los valores de la diferencia porcentual de temperatura de la etapa de permanencia a temperatura constante de 500°C y 600°C.

Anexo 5: Ecuaciones lineales y exponenciales de las etapas de calentamiento y enfriamiento del ciclo de calcinación de los catalizadores de Al_2O_3 10%Ni, TiO_2 10%Ni y ZrO_2 10%Ni

Ecuación curva calentamiento				
Experimento		Al_2O_3 10%Ni	TiO_2 10%Ni	ZrO_2 10%Ni
Calcinación a 600°C	2h calentamiento 2h permanencia	$y = 5,0681x + 13,912$	$y = 4,978x + 4,4725$	$y = 4,9176x + 10,868$
	1h calentamiento 2h permanencia	$y = 9,8571x + 8,1429$	$y = 9,7929x + 9,2143$	$y = 9,8x + 10,286$
	2h calentamiento 1h permanencia	$y = 4,817x + 19,978$	$y = 5,0577x + 11,077$	$y = 4,9901x + 11,132$
	1h calentamiento 1h permanencia	$y = 9,7571x + 10,143$	$y = 9,8714x + 8$	$y = 9,8107x + 9,9643$
Calcinación a 500°C	2h calentamiento, 2h permanencia	$y = 4,1066x + 16,22$	$y = 4,1049x + 17,088$	$y = 4,1016x + 16,67$
	1h calentamiento, 2h permanencia	$y = 8,1393x + 16,536$	$y = 8,1821x + 17,821$	$y = 8,1464x + 18,607$
	2h calentamiento, 1h permanencia	$y = 4,133x + 16,176$	$y = 4,1137x + 17,099$	$y = 4,1115x + 15,538$
	1h calentamiento, 1h permanencia	$y = 8,1643x + 17,214$	$y = 8,1857x + 18,286$	$y = 8,15x + 18,786$
Ecuación curva enfriamiento				
Experimento		Al_2O_3 10%Ni	TiO_2 10%Ni	ZrO_2 10%Ni
Calcinación a 600°C	2h calentamiento 2h permanencia	$y = 3054,1e^{-0,007x}$	$y = 3059,3e^{-0,007x}$	$y = 3020,6e^{-0,007x}$
	1h calentamiento 2h permanencia	$y = 2519,3e^{-0,008x}$	$y = 2501,6e^{-0,008x}$	$y = 2466,2e^{-0,008x}$
	2h calentamiento 1h permanencia	$y = 2243e^{-0,008x}$	$y = 2619,1e^{-0,009x}$	$y = 2222e^{-0,008x}$
	1h calentamiento 1h permanencia	$y = 1716,9e^{-0,009x}$	$y = 2033,9e^{-0,011x}$	$y = 1997,4e^{-0,01x}$
Calcinación a 500°C	2h calentamiento, 2h permanencia	$y = 3800,5e^{-0,008x}$	$y = 3571,3e^{-0,008x}$	$y = 3833,3e^{-0,008x}$
	1h calentamiento, 2h permanencia	$y = 1988,9e^{-0,007x}$	$y = 2151,2e^{-0,008x}$	$y = 2105,2e^{-0,008x}$
	2h calentamiento, 1h permanencia	$y = 2205,8e^{-0,008x}$	$y = 1750,6e^{-0,007x}$	$y = 2129,8e^{-0,008x}$
	1h calentamiento, 1h permanencia	$y = 2356,7e^{-0,013x}$	$y = 2373,6e^{-0,013x}$	$y = 2310,5e^{-0,013x}$



Anexo 6: Resultados del análisis BET por duplicado correspondiente a los catalizadores de Al_2O_3 10%Ni, TiO_2 10%Ni, ZrO_2 10%Ni

N° Exp	Área superficial BET (m^2/g)								
				Al_2O_3 10%Ni		TiO_2 10%Ni		ZrO_2 10%Ni	
	x_1 (°C)	x_2 (h)	x_3 (h)	Prueba 1	Prueba 2	Prueba 1	Prueba 2	Prueba 1	Prueba 2
1	600	2	2	1,631	1,605	8,783	8,339	5,536	5,489
2	600	2	1	1,371	1,410	8,011	8,017	5,307	5,351
3	600	1	2	1,722	1,700	8,865	8,475	6,195	6,183
4	600	1	1	1,340	1,379	8,295	8,176	5,51	5,42
5	500	2	2	1,934	1,822	9,138	9,488	6,074	6,052
6	500	2	1	1,791	1,807	8,946	8,84	5,767	5,672
7	500	1	2	2,156	2,080	9,466	9,559	6,243	6,205
8	500	1	1	1,996	1,757	9,185	9,136	5,92	5,944

X_1 : Temperatura de calcinación (°C)

X_2 : Tiempo de permanencia a temperatura constante (h)

X_3 : Tiempo en rampa de calentamiento (h)

Anexo 7: Evidencias de Reportes de análisis BET

UNIVERSIDAD DE CUENCA
LABORATORIO DE INGENIERIA DE REACTORES Y CATALISIS
Quantachrome NovaWin ©1994-2013, Quantachrome Instruments v11.03



Analysis		Report	
Operator:	U de Cuenca	Date:	2017/08/10
Sample ID:	Ni10%Al2O3	Operator:	U de Cuenca
Sample Desc:	Catalizador de Ni10%Al2O3 2h 1h 500 (Prueba 1)	Date:	2017/11/21
Sample weight:	0.5478 g	Filename:	Celda 1.-Al2O3 10%Ni 500°C_2h_1h.qps
Outgas Time:	3.0 hrs	Comment:	Celda 1
Analysis gas:	Nitrogen	Sample Volume:	1 cc
Press. Tolerance:	0.100/0.100 (ads/des)	Outgas Temp:	300.0 C
Analysis Time:	286.5 min	Bath Temp:	273.0 K
Cell ID:	0	Equil time:	90/90 sec (ads/des)
		End of run:	2017/08/10 21:58:54
		Equil timeout:	240/240 sec (ads/des)
		Instrument:	Nova Station A

Analysis Data

Administrative information

Analysis performed on: 2017/08/10
Analysis performed by: U de Cuenca
Comments: Celda 1
Instrument: NOVA Station: A
Instrument version: 0.00
Software version: 11.0

Sample information

Id: Ni10%Al2O3
Description: Catalizador de Ni10%Al2O3 2h 1h 500 (Prueba 1)
Weight: 0.5478 g
Volume: 1 cc

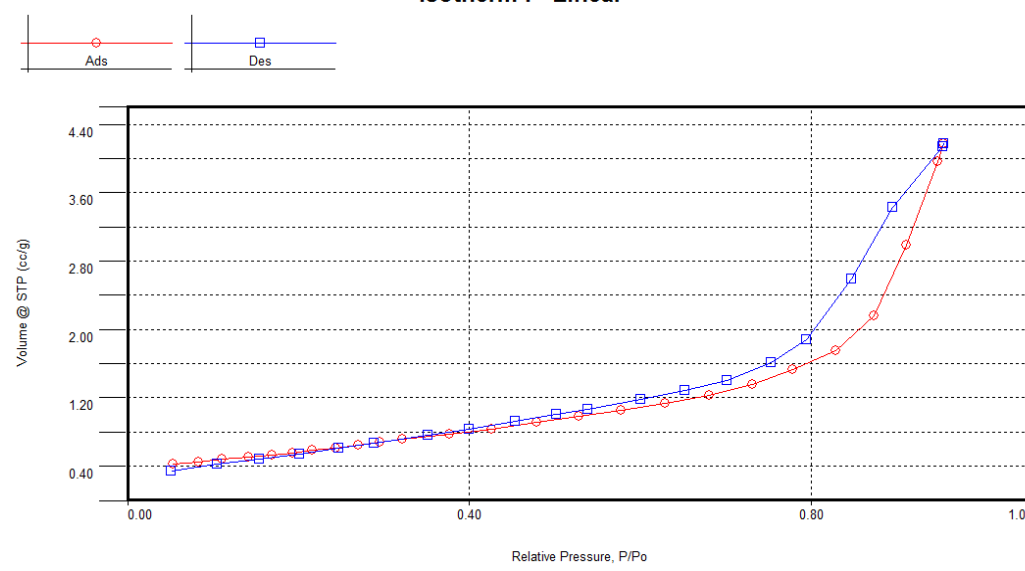
Sample preparation information

Outgas time: 3.0 hrs
Outgas temperature: 300.0 C

Analysis information

Ambient temperature: 295.5 K
Thermal delay: 300 sec
Pressure tolerance: 0.100/0.100 (ads/des)
Equilibration time: 90/90 sec (ads/des)
Equilibration timeout: 240/240 sec (ads/des)

Isotherm : Linear



Analysis
Operator: U de Cuenca
Sample ID: Ni10%Al2O3
Date: 2017/08/10
Filename: Celda 1.-Al2O3 10%Ni 500°C_2h_1h.qps
Report
Operator: U de Cuenca
Date: 2017/11/21

Isotherm

Relative Pressure	Volume @ STP [cc/g]	Relative Pressure	Volume @ STP [cc/g]	Relative Pressure	Volume @ STP [cc/g]
5.36750e-02	0.4242	5.77704e-01	1.0493	7.01118e-01	1.3990
8.29220e-02	0.4543	6.29413e-01	1.1401	6.52853e-01	1.2813
1.10333e-01	0.4783	6.81244e-01	1.2309	6.01107e-01	1.1783
1.41575e-01	0.5060	7.30825e-01	1.3625	5.38869e-01	1.0622
1.68676e-01	0.5328	7.78977e-01	1.5267	5.01436e-01	1.0016
1.92869e-01	0.5530	8.29067e-01	1.7582	4.53999e-01	0.9225
2.16554e-01	0.5841	8.73360e-01	2.1570	4.00155e-01	0.8334
2.43533e-01	0.6148	9.11509e-01	2.9844	3.51523e-01	0.7678
2.70710e-01	0.6467	9.48180e-01	3.9620	2.89087e-01	0.6699
2.95185e-01	0.6773	9.55557e-01	4.1751	2.46827e-01	0.6130
3.22380e-01	0.7112	9.53948e-01	4.1399	2.01065e-01	0.5452
3.76366e-01	0.7796	8.95935e-01	3.4311	1.54326e-01	0.4875
4.26447e-01	0.8363	8.46955e-01	2.5950	1.04556e-01	0.4207
4.78390e-01	0.9129	7.94965e-01	1.8767	5.13510e-02	0.3494
5.28330e-01	0.9844	7.52949e-01	1.6125		

MBET summary

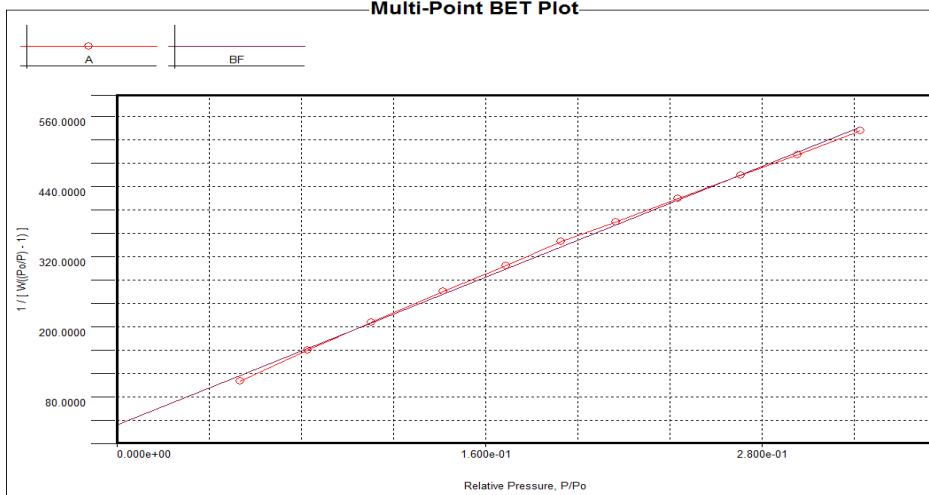
Slope = 1583.841
Intercept = 3.168e+01
Correlation coefficient, r = 0.999155
C constant = 51.029
Surface Area = 2.156 m²/g

Multi-Point BET

Relative Pressure [P/Po]	Volume @ STP [cc/g]	1 / [W((Po/P) - 1)]	Relative Pressure [P/Po]	Volume @ STP [cc/g]	1 / [W((Po/P) - 1)]
5.36750e-02	0.4242	1.0699e+02	2.16554e-01	0.5841	3.7863e+02
8.29220e-02	0.4543	1.5925e+02	2.43533e-01	0.6148	4.1897e+02
1.10333e-01	0.4783	2.0744e+02	2.70710e-01	0.6467	4.5927e+02
1.41575e-01	0.5060	2.6079e+02	2.95185e-01	0.6773	4.9477e+02
1.68676e-01	0.5328	3.0471e+02	3.22380e-01	0.7112	5.3521e+02
1.92869e-01	0.5530	3.4575e+02			

Analysis
Operator: U de Cuenca
Sample ID: Ni10%Al2O3
Date: 2017/08/10
Filename: Celda 1.-Al2O3 10%Ni 500°C_2h_1h.qps
Report
Operator: U de Cuenca
Date: 2017/11/21

Multi-Point BET Plot



Analysis		Report	
Operator:	U de Cuenca	Operator:	U de Cuenca
Sample ID:	Cat TiO2 Ni10%	Filename:	Celda 1.-TiO2Ni10%_(J)_(9.466).qps
Sample Desc:	Catalizador de Ni10%TiO2_2h_1h_500°C (Prueba 1)	Comment:	Celda 1
Sample weight:	0.5266 g	Sample Volume:	1 cc
Outgas Time:	3.0 hrs	Outgas Temp:	300.0 C
Analysis gas:	Nitrogen	Bath Temp:	273.0 K
Press. Tolerance:	0.100/0.100 (ads/des)	Equil time:	90/90 sec (ads/des)
Analysis Time:	176.0 min	End of run:	2017/10/24 17:02:24
Cell ID:	0	Equil timeout:	240/240 sec (ads/des)
		Instrument:	Nova Station A

Analysis Data

Administrative information

Analysis performed on: 2017/10/24
 Analysis performed by: U de Cuenca
 Comments: Celda 1
 Instrument: NOVA Station: A
 Instrument version: 0.00
 Software version: 11.0

Sample information

Id: Cat TiO2 Ni10%
 Description: Catalizador de Ni10%TiO2_2h_1h_500°C (Prueba 1)
 Weight: 0.5266 g
 Volume: 1 cc

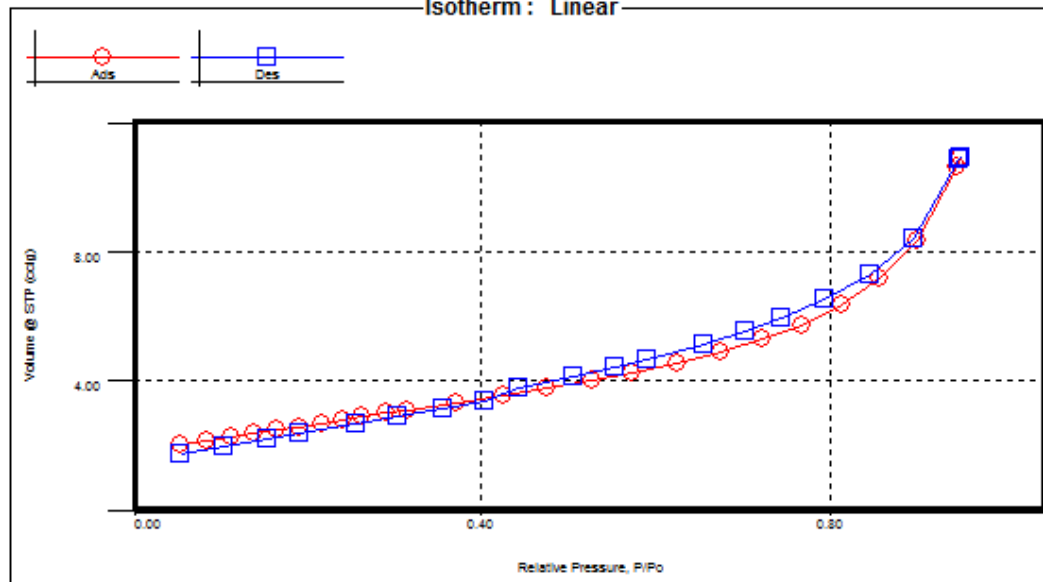
Sample preparation information

Outgas time: 3.0 hrs
 Outgas temperature: 300.0 C

Analysis information

Ambient temperature: 295.5 K
 Thermal delay: 300 sec
 Pressure tolerance: 0.100/0.100 (ads/des)
 Equilibration time: 90/90 sec (ads/des)
 Equilibration timeout: 240/240 sec (ads/des)

Isotherm : Linear



Analysis
Operator: U de Cuenca
Sample ID: Cat TiO2 Ni10%
Date: 2017/10/24
Filename:

Report
Operator: U de Cuenca
Celda 1.-TiO2Ni10%_(J)_(9.466).qps
Date: 2017/11/21

Isotherm

Relative Pressure	Volume @ STP [cc/g]	Relative Pressure	Volume @ STP [cc/g]	Relative Pressure	Volume @ STP [cc/g]
5.36160e-02	2.0090	5.73732e-01	4.2459	7.04103e-01	5.5609
8.39210e-02	2.1477	6.25031e-01	4.5596	6.54845e-01	5.1604
1.12638e-01	2.2673	6.75131e-01	4.9190	5.91200e-01	4.6865
1.38255e-01	2.3737	7.23500e-01	5.2970	5.52614e-01	4.4413
1.63721e-01	2.4785	7.68325e-01	5.7535	5.04727e-01	4.1616
1.89576e-01	2.5823	8.13594e-01	6.3737	4.43275e-01	3.7907
2.16060e-01	2.6914	8.58248e-01	7.1948	4.04179e-01	3.3827
2.40713e-01	2.7912	9.00483e-01	8.3525	3.54656e-01	3.1369
2.62984e-01	2.8864	9.45762e-01	10.6675	3.04112e-01	2.9103
2.90491e-01	2.9983	9.51698e-01	10.9529	2.54892e-01	2.6799
3.14227e-01	3.0975	9.48805e-01	10.9008	1.89546e-01	2.3782
3.69988e-01	3.3266	8.97354e-01	8.4418	1.52964e-01	2.2104
4.25466e-01	3.5507	8.46083e-01	7.2901	1.04358e-01	1.9860
4.75925e-01	3.7708	7.94017e-01	6.5690	5.32940e-02	1.7355
5.26591e-01	4.0110	7.45412e-01	5.9621		

MBET summary

Slope = 364.486
Intercept = 3.410e+00
Correlation coefficient, r = 0.999959
C constant = 107.887
Surface Area = 9.466 m²/g

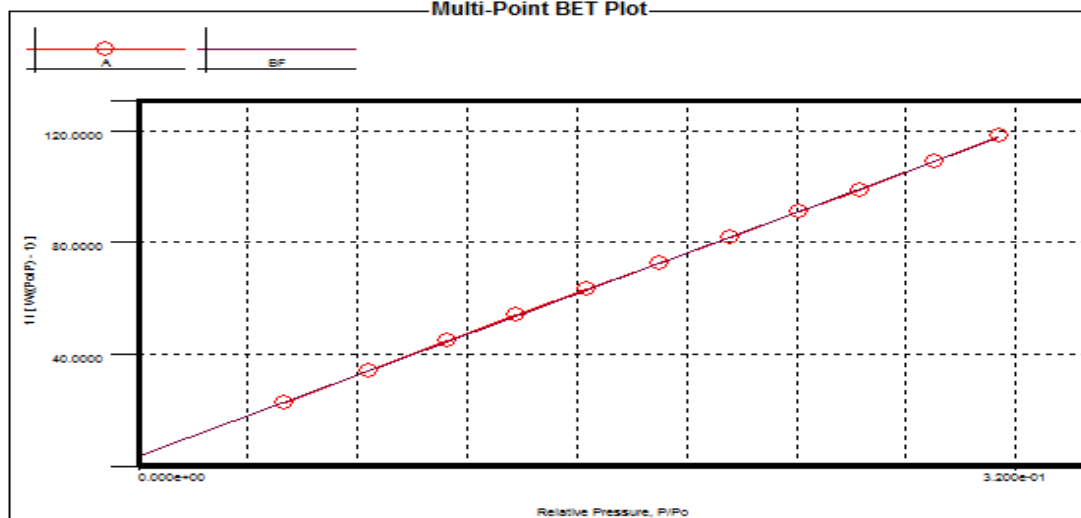
Multi-Point BET

Relative Pressure [P/Po]	Volume @ STP [cc/g]	1 / [VV((Po/P) - 1)]	Relative Pressure [P/Po]	Volume @ STP [cc/g]	1 / [VV((Po/P) - 1)]
5.36160e-02	2.0090	2.2563e+01	2.16060e-01	2.6914	8.1934e+01
8.39210e-02	2.1477	3.4128e+01	2.40713e-01	2.7912	9.0877e+01
1.12638e-01	2.2673	4.4794e+01	2.62984e-01	2.8864	9.8912e+01
1.38255e-01	2.3737	5.4078e+01	2.90491e-01	2.9983	1.0925e+02
1.63721e-01	2.4785	6.3199e+01	3.14227e-01	3.0975	1.1836e+02
1.89576e-01	2.5823	7.2621e+01			

Analysis
Operator: U de Cuenca
Sample ID: Cat TiO2 Ni10%
Date: 2017/10/24
Filename:

Report
Operator: U de Cuenca
Celda 1.-TiO2Ni10%_(J)_(9.466).qps
Date: 2017/11/21

Multi-Point BET Plot





Analysis		Report			
Operator:	U de Cuenca	Date:	2017/11/10	Date:	2017/11/21
Sample ID:	Cat.ZrO2Ni10%	Filename:	ZrO2 10%Ni (1)_6243.qps		
Sample Desc:	Catalizador de Ni10%ZrO2_2h_1h_500°C_ (Prueba 1)	Comment:	Celda 1		
Sample weight:	0.559 g	Sample Volume:	1 cc		
Outgas Time:	3.0 hrs	OutgasTemp:	300.0 C		
Analysis gas:	Nitrogen	Bath Temp:	273.0 K		
Press. Tolerance:	0.100/0.100 (ads/des)	Equil time:	90/90 sec (ads/des)	Equil timeout:	240/240 sec (ads/des)
Analysis Time:	169.7 min	End of run:	2017/11/10 15:12:05	Instrument:	Nova Station A
Cell ID:	0				

Analysis Data Administrative information

Analysis performed on: 2017/11/10
Analysis performed by: U de Cuenca
Comments: Celda 1
Instrument: NOVA Station: A
Instrument version: 0.00
Software version: 11.0

Sample information

Id: Cat.ZrO2Ni10%
Description: Catalizador de Ni10%ZrO2_2h_1h_500°C_ (Prueba 1)
Weight: 0.559 g
Volume: 1 cc

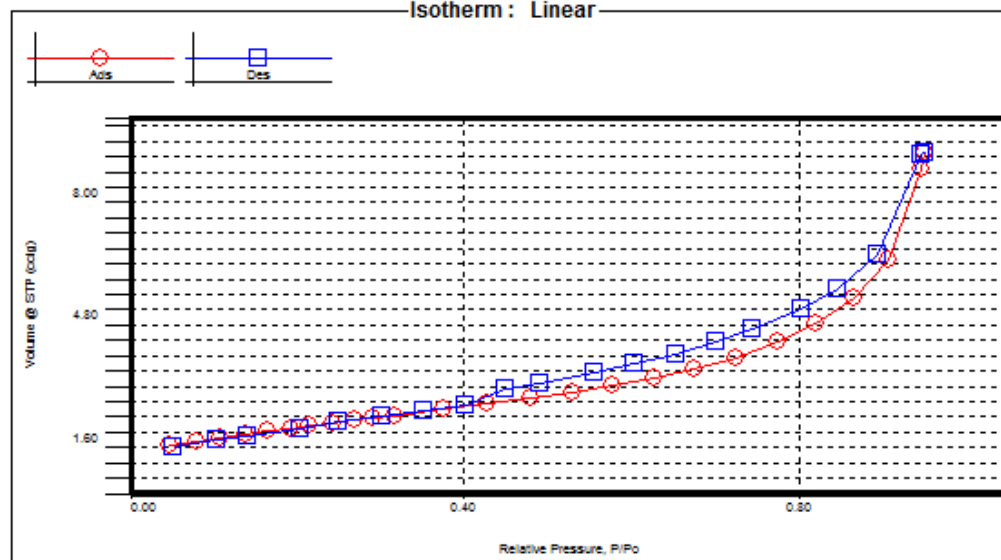
Sample preparation information

Outgas time: 3.0 hrs
Outgas temperature: 300.0 C

Analysis information

Ambient temperature: 295.5 K
Thermal delay: 300 sec
Pressure tolerance: 0.100/0.100 (ads/des)
Equilibration time: 90/90 sec (ads/des)
Equilibration timeout: 240/240 sec (ads/des)

Isotherm : Linear



Analysis
Operator: U de Cuenca Date: 2017/11/10
Sample ID: Cat ZrO2Ni10% Filename: ZrO2 10%Ni_(1)_ (6243).qps

Report
Operator: U de Cuenca Date: 2017/11/21

Isotherm

Relative Pressure	Volume @ STP [cc/g]	Relative Pressure	Volume @ STP [cc/g]	Relative Pressure	Volume @ STP [cc/g]
4.69810e-02	1.2413	5.76868e-01	2.8099	7.01770e-01	3.9616
7.88280e-02	1.3596	6.26362e-01	3.0141	6.53655e-01	3.6501
1.07935e-01	1.4509	6.74647e-01	3.2383	6.03727e-01	3.3806
1.37514e-01	1.5401	7.24255e-01	3.5535	5.54875e-01	3.1429
1.65166e-01	1.6184	7.75922e-01	3.9611	4.89528e-01	2.8861
1.92195e-01	1.6959	8.21259e-01	4.4330	4.48546e-01	2.7205
2.14897e-01	1.7584	8.66039e-01	5.0868	4.01848e-01	2.5213
2.43305e-01	1.8363	9.06908e-01	6.1090	3.51296e-01	2.1606
2.69426e-01	1.9106	9.46804e-01	8.4678	3.02161e-01	2.0128
2.91145e-01	1.9671	9.50620e-01	8.8844	2.49785e-01	1.8552
3.15614e-01	2.0332	9.47739e-01	8.8322	2.02483e-01	1.7084
3.74451e-01	2.1879	8.94305e-01	6.2632	1.40679e-01	1.5110
4.28272e-01	2.3363	8.46455e-01	5.3541	1.02370e-01	1.3838
4.78466e-01	2.4793	8.03489e-01	4.8387	5.16860e-02	1.1911
5.28800e-01	2.6358	7.44821e-01	4.2781		

MBET summary

Slope = 551.230
Intercept = 6.562e+00
Correlation coefficient, r = 0.999933
C constant = 85.008
Surface Area = 6.243 m²/g

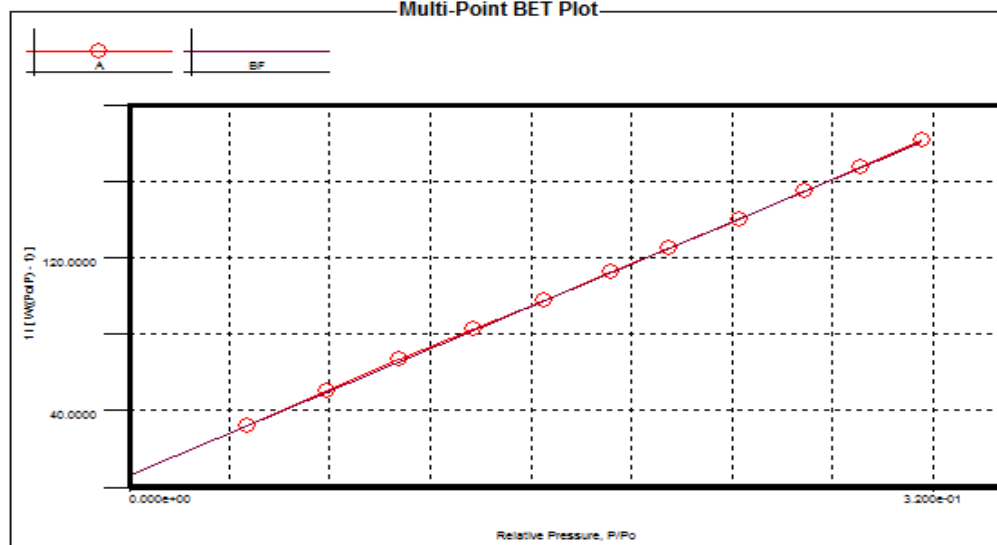
Multi-Point BET

Relative Pressure [P/Po]	Volume @ STP [cc/g]	1 / [VV((Po/P) - 1)]	Relative Pressure [P/Po]	Volume @ STP [cc/g]	1 / [VV((Po/P) - 1)]
4.69810e-02	1.2413	3.1776e+01	2.14897e-01	1.7584	1.2455e+02
7.88280e-02	1.3596	5.0359e+01	2.43305e-01	1.8363	1.4010e+02
1.07935e-01	1.4509	6.6724e+01	2.69426e-01	1.9106	1.5444e+02
1.37514e-01	1.5401	8.2830e+01	2.91145e-01	1.9671	1.6706e+02
1.65166e-01	1.6184	9.7811e+01	3.15614e-01	2.0332	1.8148e+02
1.92195e-01	1.6959	1.1225e+02			

Analysis
Operator: U de Cuenca Date: 2017/11/10
Sample ID: Cat ZrO2Ni10% Filename: ZrO2 10%Ni_(1)_ (6243).qps

Report
Operator: U de Cuenca Date: 2017/11/21

Multi-Point BET Plot



Anexo 8: Análisis Estadístico de Datos

Ajuste de los datos a un modelo de Primer Orden

Se utilizaron los resultados del área superficial específica de los catalizadores de Al_2O_3 10%Ni, TiO_2 10%Ni y ZrO_2 10%Ni correspondientes a los experimentos del diseño factorial completo (con 2 repeticiones: y_1 , y_2) incluidas 6 réplicas al centro (puntos centrales: c_1 , c_2 , c_3), para realizar el ajuste de los datos a un modelo de primer orden, y verificar la influencia o significancia de las variables del proceso de calcinación sobre el área superficial específica de cada catalizador.

Exp	x_1	x_2	x_3	x_1x_2	x_1x_3	x_2x_3	$x_1x_2x_3$	y_1 (m^2/g)	y_2 (m^2/g)
1	-1	-1	-1	1	1	1	-1	1,996	1,757
2	1	-1	-1	-1	-1	1	1	1,340	1,379
3	-1	1	-1	-1	1	-1	1	1,791	1,807
4	1	1	-1	1	-1	-1	-1	1,371	1,410
5	-1	-1	1	1	-1	-1	1	2,156	2,080
6	1	-1	1	-1	1	-1	-1	1,722	1,700
7	-1	1	1	-1	-1	1	-1	1,934	1,822
8	1	1	1	1	1	1	1	1,631	1,605
c_1	0	0	0	0	0	0	0	1,508	1,553
c_2	0	0	0	0	0	0	0	1,563	1,491
c_3	0	0	0	0	0	0	0	1,339	1,392

Tabla A-2: Matriz experimental del diseño factorial 2^k completa con resultados del área superficial específica (m^2/g) del catalizador de Al_2O_3 10%Ni

Exp	x_1	x_2	x_3	x_1x_2	x_1x_3	x_2x_3	$x_1x_2x_3$	y_1 (m^2/g)	y_2 (m^2/g)
1	-1	-1	-1	1	1	1	-1	9,185	9,136
2	1	-1	-1	-1	-1	1	1	8,295	8,176
3	-1	1	-1	-1	1	-1	1	8,946	8,84
4	1	1	-1	1	-1	-1	-1	8,011	8,017
5	-1	-1	1	1	-1	-1	1	9,466	9,559
6	1	-1	1	-1	1	-1	-1	8,865	8,475
7	-1	1	1	-1	-1	1	-1	9,138	9,488
8	1	1	1	1	1	1	1	8,783	8,339
c_1	0	0	0	0	0	0	0	8,928	8,691
c_2	0	0	0	0	0	0	0	8,943	8,646
c_3	0	0	0	0	0	0	0	8,722	8,484

Tabla A-3: Matriz experimental del diseño factorial 2^k completa con resultados del área superficial específica (m^2/g) del catalizador de TiO_2 10%Ni

Exp	x_1	x_2	x_3	x_1x_2	x_1x_3	x_2x_3	$x_1x_2x_3$	y_1 (m^2/g)	y_2 (m^2/g)
1	-1	-1	-1	1	1	1	-1	5,92	5,944
2	1	-1	-1	-1	-1	1	1	5,51	5,42
3	-1	1	-1	-1	1	-1	1	5,767	5,672
4	1	1	-1	1	-1	-1	-1	5,307	5,351
5	-1	-1	1	1	-1	-1	1	6,243	6,205
6	1	-1	1	-1	1	-1	-1	6,195	6,183
7	-1	1	1	-1	-1	1	-1	6,074	6,052
8	1	1	1	1	1	1	1	5,536	5,489
c_1	0	0	0	0	0	0	0	5,585	5,767
c_2	0	0	0	0	0	0	0	5,742	6,077
c_3	0	0	0	0	0	0	0	5,742	5,526

Tabla A-4: Matriz experimental del diseño factorial 2^k completa con resultados del área superficial específica (m^2/g) del catalizador de ZrO_2 10%Ni

Debemos recordar que, de acuerdo a la tabla 2-3 (matriz experimental) la variable x_1 es la temperatura de calcinación, x_2 el tiempo de permanencia a temperatura constante y x_3 el tiempo en rampa de calentamiento.

El modelo de primer orden planteado en función de la ecuación (4) es:

$$y = \beta_0 + \beta_1 x_1 + \beta_2 x_2 + \beta_3 x_3 + \beta_{12} x_1 x_2 + \beta_{13} x_1 x_3 + \beta_{23} x_2 x_3 + \beta_{123} x_1 x_2 x_3 \quad (5)$$

El modelo está conformado por 7 variables independientes o efectos de interés (fuentes de variación) denotados por x_1 , x_2 , x_3 , $x_1 x_2$, $x_1 x_3$, $x_2 x_3$, $x_1 x_2 x_3$, y 8 parámetros o coeficientes denotados por β .

Análisis de Varianza ANOVA

Para determinar si el modelo de primer orden es el adecuado, se realizó un ANOVA (análisis de varianza) para los datos de área superficial específica de cada catalizador de acuerdo a las tablas 3-4, 3-5 y 3-6; este análisis comprende la determinación de la suma de cuadrados, cuadrados medios, los grados de libertad de cada efecto y el valor del estadístico F_0 .

Para determinar la significancia de las variables independientes (efectos), se plantearon las siguientes pruebas de hipótesis sobre el modelo:

Hipótesis Nula: indica que los coeficientes no son significativos cuando:

$$H_0: \beta_1 = \beta_2 = \dots = 0 \quad (6)$$

Hipótesis afirmativa: indica que los coeficientes son significativos cuando:

$$H_A: \beta_i \neq \beta_j \quad (7)$$

Se rechaza la hipótesis nula si se cumple la condición: $F_0 > F_{crit}$, y se confirma que los coeficientes son significativos. Las pruebas de hipótesis se realizaron a partir del estadístico F_0 calculado para cada fuente de variación y



comparado con $F_{crit} = 4,60$ (valor obtenido con 0,05 grados de significancia de acuerdo a tablas).

Las tablas A-5, A-6, A-7 muestran los resultados del ANOVA realizado para cada catalizador.

ANOVA						
Fuente de variación	SC	GL	CM	Estadístico F_0	FCRIT	Significancia
X_1	0,634	1	0,634	26,006	4,60	SI
X_2	0,036	1	0,036	1,477	4,60	NO
X_3	0,202	1	0,202	8,297	4,60	SI
X_1X_2	0,016	1	0,016	0,669	4,60	NO
x_1x_3	0,017	1	0,017	0,685	4,60	NO
x_2x_3	0,021	1	0,021	0,842	4,60	NO
$x_1x_2x_3$	0,000	1	0,000	0,015	4,60	NO
ERROR	0,341	14	0,024			
TOTAL	1,268	21	0,060			
REGRESION	0,926	7	0,132			

Tabla A-5: ANOVA para el área superficial específica del catalizador de Al_2O_3 10%Ni

ANOVA						
Fuente de variación	SC	GL	CM	Estadístico F_0	FCRIT	Significancia
X_1	2,887	1	2,887	95,571	4,60	SI
X_2	0,159	1	0,159	5,263	4,60	SI
X_3	0,769	1	0,769	25,443	4,60	SI
X_1X_2	0,005	1	0,005	0,154	4,60	NO
x_1x_3	0,011	1	0,011	0,363	4,60	NO
x_2x_3	0,008	1	0,008	0,270	4,60	NO
$x_1x_2x_3$	0,000	1	0,000	0,016	4,60	NO
ERROR	0,423	14	0,030			
TOTAL	4,262	21	0,203			
REGRESION	3,839	7	0,548			

Tabla A-6: ANOVA para el área superficial específica del catalizador de TiO_2 10%Ni



ANOVA						
Fuente de variación	SC	GL	CM	Estadístico F_0	FCRIT	Significancia
X_1	0,521	1	0,521	34,025	4,60	SI
X_2	0,352	1	0,352	22,984	4,60	SI
X_3	0,595	1	0,595	38,904	4,60	SI
X_1X_2	0,048	1	0,048	3,149	4,60	NO
x_1x_3	0,018	1	0,018	1,209	4,60	NO
x_2x_3	0,060	1	0,060	3,907	4,60	NO
$x_1x_2x_3$	0,088	1	0,088	5,727	4,60	SI
ERROR	0,214	14	0,015			
TOTAL	1,896	21	0,090			
REGRESION	1,681	7	0,240			

Tabla A-7: ANOVA para el área superficial específica del catalizador de ZrO_2 10%Ni

De acuerdo a la tabla A-5, en el ANOVA catalizador de Al_2O_3 10%Ni, podemos apreciar que las variables con efectos significativos sobre el área superficial específica del catalizador son la temperatura de calcinación (x_1) y el tiempo en rampa de calentamiento (x_3); la variable tiempo de permanencia a temperatura constante (x_2), y la interacción entre variables tienen efectos no significativos.

De acuerdo a la tabla A-6, en el ANOVA del catalizador de TiO_2 10%Ni, se presentan efectos significativos sobre el área superficial la temperatura de calcinación (x_1), el tiempo de permanencia (x_2) y el tiempo en rampa de calentamiento (x_3);

De acuerdo a la tabla A-7, en el ANOVA del catalizador de ZrO_2 10%Ni, presentan efectos significativos sobre el área superficial la temperatura de calcinación (x_1), el tiempo de permanencia (x_2) y el tiempo en rampa de calentamiento (x_3) y la interacción entre estas tres variables ($x_1x_2x_3$); las demás interacciones entre variables no presentan efectos significativos.

Determinación del mejor ANOVA y falta de Ajuste

Se realizó un mejor ANOVA (depurado), descartando los efectos no significativos para verificar los efectos significativos, para ello se utilizaron las mismas pruebas de hipótesis (5) y (6) en el análisis de las variables independientes; también se determinó la falta de ajuste del modelo para cada catalizador, tal y como indican las tablas A-5, A-6 Y A-7.

Para determinar la falta de ajuste, se realizaron las siguientes pruebas de hipótesis (Gutiérrez & Salazar, 2008):

Hipótesis Nula:

$$H_0: \text{El modelo se ajusta adecuadamente a los datos} \quad (8)$$

Hipótesis afirmativa:

$$H_A: \text{El modelo no se ajusta en forma satisfactoria} \quad (9)$$

Se rechaza la hipótesis nula si se cumple la condición: $F_0 > F_{crit}$, y se confirma que la falta de ajuste es significativa. Las pruebas de hipótesis se realizaron a partir del estadístico F_0 calculado y comparado con $F_{crit} = 4,41$ (valor obtenido con 0,05 grados de significancia de acuerdo a tablas).

En la tabla A-8, se presentan los valores de los estimadores (β) cuyas variables tuvieron significancia dentro del modelo de primer orden para los catalizadores de TiO_2 10%Ni y ZrO_2 10%Ni. Los valores obtenidos se utilizaron para generar el modelo de regresión planteado (ec 5).

Catalizador	β_0	β_1	β_2	β_3
TiO₂ 10%Ni	8,779	-0,425	-0,100	0,219
ZrO₂ 10%Ni	5,787	-0,180	-0,148	0,193



*Tabla A-8: Estimadores determinados para el modelo de primer orden de los catalizadores
TiO₂ 10%Ni y ZrO₂ 10%Ni*

El modelo de regresión de primer orden que se obtuvo fue:

Catalizador de TiO₂ 10%Ni

$$y = 8,779 - 0,425x_1 - 0,100x_2 + 0,219x_3 \quad (10)$$

Catalizador de ZrO₂ 10%Ni

$$y = 5,787 - 0,180x_1 - 0,1480x_2 + 0,193x_3 \quad (11)$$

BIBLIOGRAFÍA Y REFERENCIAS

- Agray, S. (06 de 09 de 2017). *Chemistry Desk*. Obtenido de Adsorption: <http://chemistry-desk.blogspot.com/2012/10/adsorption.html>
- Albella, J. M., Cintas, A. M., Miranda, T., & Serratosa, J. M. (1993). *Introducción a la Ciencia de los Materiales: Técnicas de Preparación y Caracterización*. Madrid: Consejo Superior de Investigaciones Científicas (CSIC).
- Alonso, F. T., & Gimeno, J. R. (1996). *Catálisis Heterogénea*. Murcia, España: Servicio de Publicaciones Universidad de Murcia.
- ASTM International. (4 de Octubre de 2017). *ASTM International*. Obtenido de Standard Test Method for Conducting Temperature Uniformity Surveys of Furnaces Used to Heat Treat Steel Products: <https://www.astm.org/DATABASE.CART/HISTORICAL/A991A991M-10.htm>
- Atkins, P., & De Paula, J. (2006). *Química Física 8ª Edición*. Buenos Aires, Argentina: Médica Panamericana.
- Azadi, P., Foroughi, H., Dai, T., Azadi, F., & Farnood, R. (2013). An integrated hydrolysis-reforming process for the production of hydrogen from wet biomass feedstocks. *FUEL: The Science and technology of Fuel and Energy*, 1223-1230.
- Bagheri, S., Julkapli, N. M., & Hamid, S. B. (2014). Titanium Dioxide as a Catalyst Support in Heterogeneous Catalysis. *The Scientific World Journal*, vol 2014.
- Becker, R. S., & Wentworth, W. E. (2001). *General Chemistry*. España: Reverté S.A.
- Bender, M. (1997). *Catálisis y acción enzimática*. Barcelona: 1997.
- Bravo, J., Kidder, M., & Schwartz, V. (2013). *Novel Materials for Catalysis and Fuels Processing*. Washington: Oxford University Press.
- Bucalá, V. (13 de julio de 2014). *CONICET: Instituto de Investigaciones Bioquímicas de Bahía Blanca*. Obtenido de Reactores Químicos y Biológicos: <http://www.criba.edu.ar/cinetica/reactores/Capitulo%2010.pdf>
- Busca, G. (2014). *Heterogeneous Catalytic Materials: Solid State Chemistry, Surface Chemistry and Catalytic Behaviour*. Amsterdam: Elsevier B.V.
- Castro, J. (06 de Abril de 2017). *ResearchGate.net*. Obtenido de Integración de los procesos heterogéneos en el análisis de la cinética de producción de biodiésel usando enzimas inmovilizadas en un reactor por lotes: https://www.researchgate.net/figure/316148428_fig10_Figura-11-Tipos-de-ciclos-de-histeresis-Tomado-de-Esquivel-2011-Tipo-de-histeresis
- Chorkendorff, I., & Niemantsverdriet, J. W. (2003). *Concepts of Modern Catalysis and Kinetics*. Weinheim: Wiley-Vch Verlag GmbH & Co. KGaA.



- Coronas, J. (2012). *Ampliación de Procesos Industriales: Tema 6. Adsorción. Curso 2011-2012*. Zaragoza.
- Cuevas, R. (18 de 07 de 2017). *Clasificación de los Catalizadores*. Obtenido de http://depa.fquim.unam.mx/amyd/archivero/clasificacioncatalizadores_6456.pdf
- Curia, M. V. (2010). *Estudio Fisicoquímico y Catalítico del Sistema Mn-O-V. Tesis*. La Plata: Universidad Nacional de la Plata.
- De Santiago, C. (2011). *La fisisorción de Nitrógeno. Fundamentos físicos, normativa, descripción del equipo y procedimiento experimental. Informe*. Madrid: Centro de Estudios y Experimentación de Obras Públicas.
- Deutschmann, O., Knözinger, H., & Kochloefl, K. (2000). Heterogeneous Catalysis and Solid Catalysts, 1. Fundamentals. *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*.
- Diez, G. E. (26 de Noviembre de 2017). *ria.asturias.es*. Obtenido de Producción de bio-hidrógeno mediante gasificación catalítica de biomasa con captura integrada de CO₂. Tesis Doctoral: <http://ria.asturias.es/RIA/bitstream/123456789/8605/1/Tesis%20GONZALO%20ESTEBAN.pdf>
- Ertl, G., Knözinger, H., Schüth, F., & Weitkamp, J. (2008). *Handbook of Heterogeneous Catalysis*. Weinheim, Germany: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co.
- Ferrer, J. C. (31 de 07 de 2017). *Reactores Catalíticos Heterogéneos*. Obtenido de https://rua.ua.es/dspace/bitstream/10045/15296/1/Tema1_catalizadores_rua.pdf
- Fogler, H. S. (2001). *Elementos de Ingeniería de las Reacciones Químicas*. México: Pearson Educación de México.
- Fonseca, R. L. (20 de 07 de 2017). *Open Course Ware*. Obtenido de https://ocw.ehu.eus/pluginfile.php/3882/mod_resource/content/1/cineticaqui/transparencias-de-los-temas/transparencias_tema_10.pdf
- Friedrich, F. J. (2013). *Cinética Química Aplicada (Manual Docente)*. Santa Cruz de Tenerife: Arte Comunicación Visual.
- Frigols, J. L., & Doménech, R. G. (2011). *Introducción a la Fisicoquímica*. Valencia: Universidad de Valencia.
- Galvis, A. R. (2014). *Producción catalítica de hidrógeno a partir de residuos agrícolas. Tesis*. Barcelona: Universidad Politécnica de Catalunya.
- García, J., & Castellanos, M. (2012). Removal of synthetic dyes by Fenton process using activated carbon-supported Fe₂O₃ obtained from rose remnants. *Universitas Scientiarum, Journal of the Faculty Of Sciences Pontificia Javeriana*, 308-308.
- Giral, P. B., Banda, J. F., Pariente, J. P., & Quiroga, M. T. (2010). *Protagonistas de la Química en España: Los orígenes de la Catálisis*. Madrid: DiScript Preimpresión.



- Gonzales, L. F. (25 de 07 de 2011). *Ingeniería de las reacciones Químicas II (Trabajo de Investigación)*. Callao. Obtenido de http://www.unac.edu.pe/documentos/organizacion/vri/cdcitra/Informes_Finales_Investigacion/Setiembre_2011/IF_MACHACA%20GONZALES_FIQ/TEXT0.pdf
- Gutiérrez, H., & Salazar, R. d. (2008). *Análisis y Diseño de Experimentos, Segunda Edición*. México: McGraw-Hill Interamericana.
- Hameed, B. H. (06 de 09 de 2017). *Research Gate*. Obtenido de Adsorption Studies of Basic Dye on Activated Carbon Derived from Agricultural Waste: Hevea brasiliensis Seed Coat: https://www.researchgate.net/figure/222953482_fig1_Fig-1-Scanning-electron-micrograph-of-the-prepared-activated-carbon-magni-fication
- Hayes, R. E., & Mmbaga, J. (2013). *Introduction to Chemical Reactor Analysis, Second Edition*. Boca Raton: Taylor & Francis Group.
- Hermida, M. I. (2012). *Efecto de la composición de los gases de combustión en la captura de CO2 por nanotubos de carbono: un estudio de simulación. Tesis*. Sevilla: Universidad de Sevilla.
- Hougen, O. A., & Watson, K. M. (2006). *Principios de los Procesos Químicos*. España: Reverté S.A.
- Imhof, P., & Cornelis, J. (2013). *Catalytic Process Development for Renewable Materials*. Weinheim: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA.
- Izquierdo, J. F., Cunill, F., Tejero, J., Iborra, M., & Fité, C. (2004). *Cinética de las Reacciones Químicas*. Barcelona: Gráficas Rey S.L.
- Jong, K. P. (2009). *Syntesis of Solid Catalysts*. Weinheim: WILEY-VCH Verlag GmbH&Co.
- Krstić, V. (2005). *Catalizadores de Rh-soportado y su aplicación en la hidrogenación de crotonaldehído, Tesis*. Cantabria: Universidad de Cantabria, Departamento de Ingeniería Química y Química Inorgánica.
- Lazcano, O. I. (2013). *SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE CATALIZADORES DE Ni-CeO2 POR EL MÉTODO HIDROTHERMAL. Tesis*. Lerma: Universidad Tecnológica del Valle de Toluca.
- Lenntech BV. (10 de octubre de 2017). *Lenntech*. Obtenido de Calcination: <https://www.lenntech.com/chemistry/calcination.htm>
- Levenspiel, O. (2004). *Ingeniería de las reacciones químicas*. México: Limusa.
- Lowell, S., Shields, J. E., Thomas, M. A., & Thommes, M. (2004). *Characterization of Porous Solids and Powders: Surface and Area, Pore size and Density*. Dordrecht, The Netherlands: Kluwer Academic Publishers.
- Marín, N. (2004). *Hidrogenación estereo y enantioselectiva de compuestos orgánicos sobre sólidos mesoporosos del tipo MCM-41. Tesis*. Concepción: Universidad de Concepción.
- Martínez, J. M. (1990). *Adsorción Física de Gases y Vapores por Carbones*. Alicante: Espagrafic.



- Montgomery, D. (2017). *Design and analysis of experiments*. Cary, North Carolina: John Wiley & Sons.
- Nudelman, N. (. (2004). *Química Sustentable*. Santa Fe: CENTRO DE PUBLICACIONES UNIVERSIDAD NACIONAL DEL LITORAS.
- Ocsachoque, M. A. (2012). *Desarrollo de catalizadores Metálicos Soportados para la obtención de Gas de Síntesis. Tesis Doctoral*. La Plata, Argentina: Universidad Nacional de la Plata.
- Ortiz, G. M. (2012). *Preparación y actividad catalítica de sistemas cromo-arcilla y níquel-arcilla*. Salamanca: Universidad de Salamanca.
- Pinales, A. (06 de 09 de 2017). *Slide Player: Mitad del siglo XX Desarrollo Ciencia-Tecnología*. Obtenido de Mitad del siglo XX Desarrollo Ciencia-Tecnología: <http://slideplayer.es/slide/1048219/>
- Ponce Ochoa, E. (2005). *Diseño de un tren de potabilizacion para una planta generadora de agua embotellada. Tesis*. Puebla: Departamento de Ingeniería Civil. Escuela de Ingeniería, Universidad de las Américas Puebla.
- Pulido, H. G., & Salazar, R. D. (2008). *Análisis y Diseño de Experimentos, Segunda Edición*. México D.F: McGraw-Hill Interamericana.
- Quantachrome Instruments. (2014). *Gas Sorption System Operation Manual: Nova 2200e Surface Area & Pore Size Analyzer*. Florida, USA: Quantachrome Instruments;.
- Ramírez, M. L. (2005). *SÍNTESIS POR SOL-GEL Y CARACTERIZACIÓN DE CATALIZADORES Ag/Al₂O₃-CeO₂ PARA LA ELIMINACIÓN DEL ÓXIDO NÍTRICO. Tesis*. Puebla: Benemérita Universidad Autónoma de Puebla.
- Ramírez, Y. (2006). *Estudio del incremento de la superficie específica de soportes estructurados a base de esponjas de alúmina, para su uso en la preparación de catalizadores para la oxidación de compuestos orgánicos volátiles. Tesis*. Caracas: Universidad Central de Venezuela.
- Regalbuto, J. (2007). *Catalyst Preparation*. New York: CRC Press- Taylor & Francis Group.
- Richardson, J. T. (1992). *Principles of Catalyst Development*. Houston: Springer Science+Business Media New York.
- Rodriguez Gregorich, A., & Ramos Sánchez, L. (2011). Catálisis Heterogénea: Preparación de catalizadores sólidos (Parte I). *Tecnología Química 2011*, 31(2), 226-232.
- Ross, J. R. (2012). *Heterogeneous Catalysis*. Amsterdam: ELSEVIER B.V.
- Ruiping, L., Yutao, L., Chang-An, W., & Shengnian, T. (2017). Fabrication of porous alumina–zirconia ceramics by gel-casting and infiltration methods. *Elsevier*, 1-5.
- Ruiz, X. (2008). *ESTUDIO DE LA ADSORCIÓN DE 1-BUTENO Y BUTADIENO SOBRE CATALIZADORES A BASE DE Pd-Ni/ Al₂O₃ MODIFICADA CON Ce. Tesis*. Caracas: Universidad Simón Bolívar.



- Sá, J. (2015). *Fuel Production with Heterogeneous catalysis*. Boca Raton: Taylor & Francis Group, LLCRC.
- Salvador, A. R. (2004). *Catalizadores y Procesos Catalíticos*. Madrid: Realigraf S.A.
- Sierra, R. B. (2012). *Catalizadores para el aprovechamiento energético de derivados de biomasa. Tesis Doctoral*. Alicante : Universidad de Alicante.
- Soler, J. (3 de Noviembre de 2017). *La importancia de la catálisis en la industria química*. Obtenido de repositorio.educacionsuperior.gob.ec:
<http://repositorio.educacionsuperior.gob.ec/bitstream/28000/4681/1/Anexo%201.%20Presentaci%C3%B3n%20La%20importancia%20de%20la%20catálisis%20en%20la%20industria%20química.pdf>
- Suárez, L. M. (2002). *Introducción a la Catálisis Heterogénea*. Bogotá: Universidad Nacional de Colombia.
- Toledo, B. (2014). *Aerogeles: Nueva Ruta de Síntesis. Tesis*. Bilbao: Universidad del País Vasco.
- Trejo, J. V. (10 de 08 de 2017). *Depa.fquim.unam.mx*. Obtenido de UNAMAMYd: Físico Química de Alimentos:
http://depa.fquim.unam.mx/amyd/archivero/Unidad3.Fenomenossuperficiales.Adsorcion_23226.pdf
- Trujillo, I. M. (23 de 11 de 2017). Curso de capacitación en caracterización de sólidos porosos o pulverizados mediante fisisorción de nitrógeno. Universidad de Cuenca. *Caracterización de Sólidos Porosos o Pulverizados mediante Fisisorción de Nitrógeno*. Cuenca, Azuay, Ecuador.
- Tuñón, I. (14 de 11 de 2017). *Uv.es*. Obtenido de Química Física Avanzada. Curso Ciencias Químicas. Tema 7. Superficies Sólidas: Adsorción y catálisis Heterogénea:
https://www.uv.es/tunon/pdf_doc/Superficies_Solidas_A.pdf
- Vallejo Pérez , M. J. (2014). *Diseño de una planta de recuperación de platino a partir de un catalizador que fue utilizado en la unidad de continuous catalytic reforming (CCR). Tesis*. Quito: Escuela Politécnica Nacional.
- Viswanathan, B., Sivasanker, S., & Ramaswamy, A. (2002). *Catalysis: Principles and Applications*. Nwe Delhi, India: Narosa Publishing House.
- Webb, P., & Orr, C. (1997). *Analytical Methods in Fine Particle Technology*. Norcross, Georgia: Micromeritics Instrument Corp.
- Wijngaarden, R., Kronberg, A., & Westerterp, K. (1998). *Industrial Catalysis: Optimizing Catalysts and Processes*. Weinheim: WILEY-VCH Verlag GmbH.
- Zhang, L., Champagne, P., & Xu, C. (. (2011). Screening of supported transition metal catalysts for hydrogen production from glucose via catalytic supercritical water gasification. *International Journal of Hydrogen Energy*, 9591-9601.