

9  
201



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO

ESCUELA NACIONAL DE ESTUDIOS PROFESIONALES  
**ZARAGOZA**

DESARROLLO DE CATALIZADORES DE  
HIDRODESULFURACION Como SOPORTADOS  
SOBRE  $\gamma$  —ALUMINA MODIFICADA CON BORO

**T E S I S**

QUE PARA OBTENER EL TITULO DE  
**I N G E N I E R O Q U I M I C O**  
P R E S E N T A :

**MARIA RAFAELA GUTIERREZ LARA**



México, D. F.

TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN

1991



## **UNAM – Dirección General de Bibliotecas Tesis Digitales Restricciones de uso**

### **DERECHOS RESERVADOS © PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL**

Todo el material contenido en esta tesis está protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

## INDICE GENERAL

### INTRODUCCION

#### CAPITULO I HIDROTRATAMIENTO

A. Antecedentes	6
B. Concepto	8
C. Reacciones de hidrotreatmento	8
C.1 Reacción de hidrodesulfuración (HDS) del tiofeno	8
C.2 Reacción de hidrogenación (HDN) de la quinoleína	11
C.3 Reacción de la hidrogenación de ciclohexeno	11
D. Hidrodesulfuración	14
D.1 Mecanismos de la hidrodesulfuración del tiofeno	15

#### CAPITULO II TIPOS DE CATALIZADORES EN HIDROTRATAMIENTO

A. Avances en los estudios de los diferentes catalizadores	
A.1 Catalizadores del tipo Cobalto-Molibdeno	21
A.2 Catalizadores del tipo Níquel-Molibdeno	23
B. Modificación del soporte	24
B.1 Concepto de acidez y área superficial	26

#### CAPITULO III PREPARACION DE CATALIZADORES DE HIDROTRATAMIENTO

A. Componentes presentes en la preparación de catalizadores	
A.1 Metales base	33
A.2 Promotores	35



E. Reacción (es) prueba	64
F. Resultados	64
CAPITULO V      DISCUSION DE RESULTADOS	66
CONCLUSIONES	68
BIBLIOGRAFIA	70
APENDICES	74

## INTRODUCCION

El siguiente trabajo se desarrolló experimentalmente dentro del laboratorio de catálisis y fluidización en el departamento de Ingeniería Química de la Facultad de Química.

La hidrodesulfuración catalítica es un proceso de utilidad fundamental en el campo de la refinación del petróleo. Es innegable la importancia industrial que en la últimas décadas ha tomado la preparación de catalizadores empleados en transformaciones químicas realizadas con un alto grado de eficacia.

En el capítulo I se menciona al hidrotratamiento y algunas reacciones más utilizadas, así como mecanismos de reacción de la hidrodesulfuración (HDS).

Dentro del segundo capítulo se analizan los diferentes tipos de catalizadores que se emplean fundamentalmente en los catalizadores para hidrotratamiento. Se presenta una revisión previa sobre los avances de los diferentes catalizadores como la modificación al soporte, también se menciona la importancia de la acidez y área superficial para el catalizador.

El procedimiento de preparación, las materias primas utilizadas y los parámetros importantes que influyen en la preparación de catalizadores; se mencionan en el capítulo III. Este estudio se realiza con el fin de mostrar que los catalizadores de hidrotratamiento son muy sensibles al método de preparación.

La descripción del trabajo experimental y los resultados obtenidos se presentan en el capítulo IV. Citándose la secuencia de preparación del catalizador y los métodos utilizados. En el capítulo V se presenta la discusión de los resultados obtenidos y finalmente las conclusiones para este trabajo.

C A P I T U L O I

H I D R O T R A T A M I E N T O



# I HIDROTRATAMIENTO

## A. ANTECEDENTES

El hidrotratamiento durante las últimas cinco décadas se ha convertido en uno de los procesos más importantes para las refinerías de petróleo. Esto presenta uno de los más grandes problema para la tecnología, así como la necesidad de incrementar la conversión o eliminar el azufre de las fracciones más pesadas de petróleo. No hace muchos años, la desulfuración del petróleo ha significado un propósito en el hidrotratamiento de los residuos. Para el hidroprocesamiento se han encontrado nuevos usos importantes como es el de incrementar progresivamente la alimentaciones de fracciones pesados por cracking, hidrocracking y coking. El propósito general de cada tratamiento es remover el azufre, nitrógeno y metales, junto con una reducción de carbonos.

## B. CONCEPTO

El hidrotratamiento se clasifica dentro de lo procesos llamados genéricamente como hidroprocesamiento que son procesos encargados de mejorar la calidad de los productos de la refinación del petróleo y también de eliminar las impurezas presentes en los cortes "sucios" de petróleo.

Los tratamientos catalítico con hidrógeno de fracciones de petróleo fueron también llamados de "hidrorefinación", el cual consta principalmente de dos aspectos : de la hidrogenación de hidrocarburos no saturados, y la hidrogenólisis de los heteroátomos. Dentro de las reacciones del proceso de hidrotratamiento se presentan, la hidrogenación de compuestos no saturados, la isomerización e hidrogenólisis de pequeñas moléculas que contienen heteroátomos de azufre (S), nitrógeno (N) y oxígeno (O) [1].

Los compuestos orgánicos que contienen azufre destacan por su carácter indeseable ya que causan corrosión y también envenenan algunos de los catalizadores utilizados en procesos como son especialmente sensibles a la presencia del azufre; en estos procesos el azufre no sólo causa la pérdida del catalizador, también disminuye la calidad de los productos.

En México el proceso de hidrodesulfuración (HDS) es utilizado para la eliminación de azufre en los destilados intermedios, cuyo contenido de azufre va desde 100 a 200 ppm. Es también utilizado en el tratamiento de naftas de reformación en cuyo caso el contenido de azufre es de 1.2-1.6% . Este procedimiento (HDS) se emplea inclusive en el tratamiento del diesel y aceites lubricantes, los cuales contienen azufre y su combustión puede causar serios problemas de corrosión debido a la presencia de  $SO_2$ .

## C. REACCIONES DEL HIDROTRATAMIENTO

La mayoría de las reacciones de hidrotratamiento en los procesos industriales utilizan temperaturas comprendidas entre los 200 y 400°C y presiones desde 1 a 60 atm, dependiendo de las características de los cortes de petróleo a procesar.

### C.1 Reacción de hidrodesulfuración (HDS) del tiofeno

El tiofeno es una de las moléculas prueba más utilizadas por los investigadores, debido a la dificultad con que sobre esta molécula se lleva a cabo la reacción de HDS.

Las reacciones de HDS son muy importantes pues en el petróleo se encuentran gran cantidad de los compuestos en los cuales el azufre se encuentra incorporado en sus estructuras como se denota en la tabla I.

En la figura 1 se muestra un esquema de la reacción del tiofeno según Y. Kawaguchi (2).



Mercaptanos	$R - SH$
Sulfuros (tioesteres)	$R - S - R'$
Disulfuros	$R - S - S - R'$
Tiofenos	
Benzotiofenos	

TABLA I

Compuestos de azufre más comunes en los  
cortes de petróleo

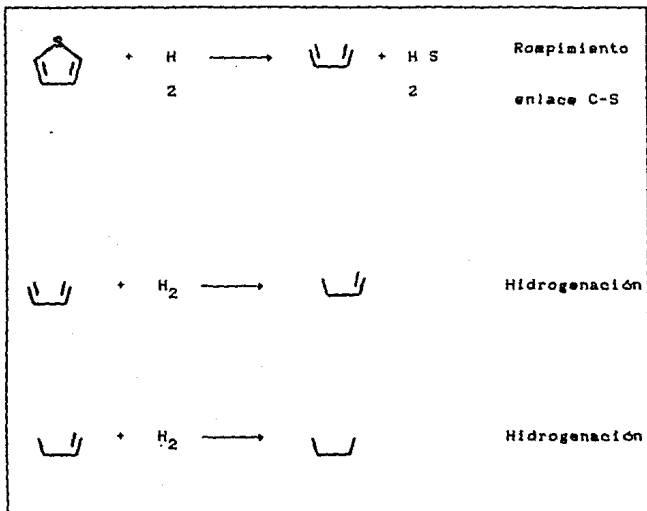


Figura 1. Reacción de hidrosulfuración del tiofeno

## C.2 Reacción de hidrogenación (HDN) de la quinoleína

La reacción de HDN sobre la quinoleína como la muestra About-Gheith [3] se puede ver en la figura 2.

La presencia de nitrógeno aumenta los problemas de envenenamiento de los catalizadores, pues compuestos del tipo de la piridina tienden a unir fuertemente los sitios activos de algunos catalizadores restando efectividad al catalizador. Otro problema derivado de la presencia del nitrógeno es el alto índice contaminante que presentan sus óxido  $\text{NO}$ ,  $\text{NO}_2$ ,  $\text{N}_2\text{O}_3$  etc todos ellos productos de la combustión de compuestos nitrogenados.

## C.3 Reacción de la hidrogenación del ciclohexeno

Las reacciones de hidrot ratamiento se llevan a cabo de la siguiente forma (no necesariamente en un orden secuencial)

- a) Rompimiento del enlace heteroátomo-carbono
- b) Hidrogenación de los enlaces C-C no saturados

La hidrogenación se presenta en ambas reacciones (HDS y HDN). Dentro de los procesos petroquímicos, existen algunos casos en que necesitamos eliminar el heteroátomo sin hidrogenar y viceversa. Debido a esto destaca la necesidad de estudiar el poder hidrogenante del catalizador, así como las selectividades hacia la hidrogenación o hacia otra reacción de hidrogenación del ciclohexeno (figura 3).

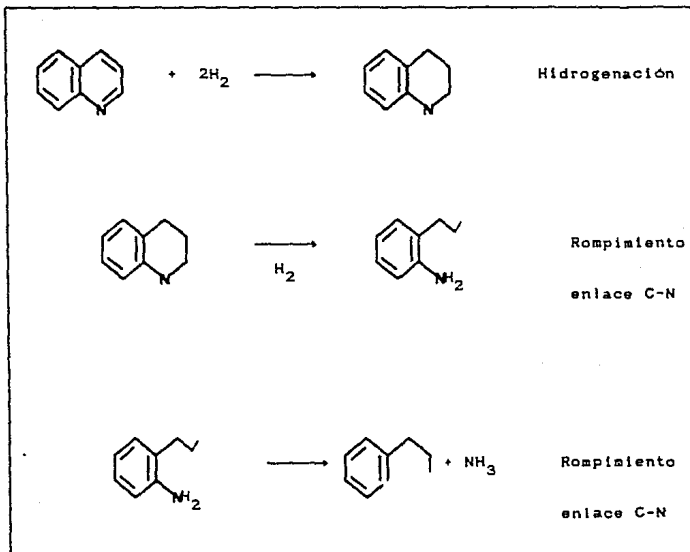


Figura 2 Reacción de hidrogenación de la quinoleína

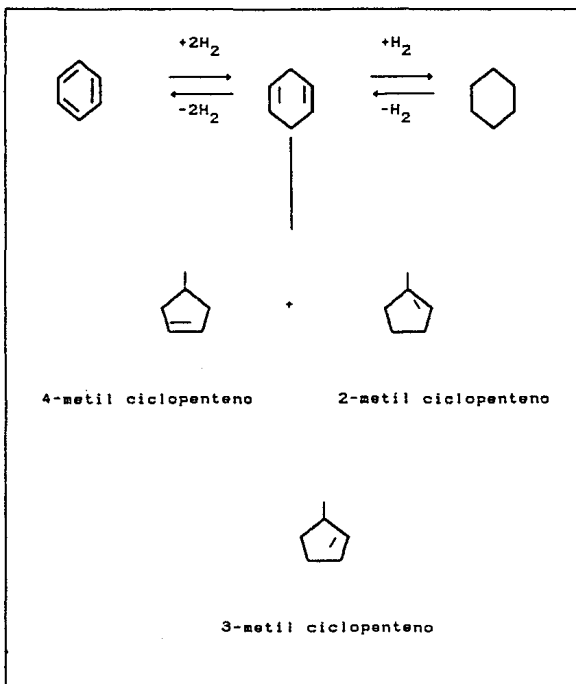


Figura 3 Posibles reacciones del ciclohexeno



## D. HIDRODESULFURACION

La hidrodesulfuración catalítica es básicamente la eliminación de los compuestos de azufre contenidos en las diferentes fracciones del petróleo por medio de la reacción de estos compuestos con hidrógeno en presencia de un catalizador de hidrogenación.

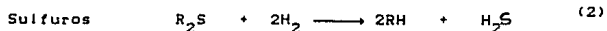
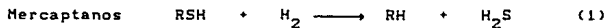
Entre las principales razones que hacen importante el eliminar los compuestos de azufre estan:

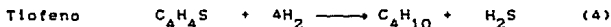
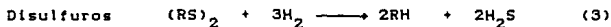
a) El tratar la fracciones del petróleo con contenidos elevados de azufre, ya que si no es eliminado, se incrementan los costos de operación debido a la corrosión del equipo y a la modificación de las características finales del petróleo, como el color, el olor y la susceptibilidad inadecuada al plomo.

b) El azufre específicamente el  $SO_2$  contribuye a la contaminación del aire.

Hay principalmente cuatro clases de compuestos de azufre, involucrado en la hidrodesulfuración. Estos son mercaptanos, sulfuros, disulfuros y tiofénicos.

Las reacciones que involucran la hidrodesulfuración son las siguientes:



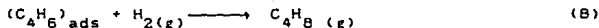
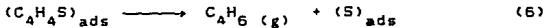
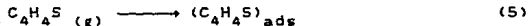


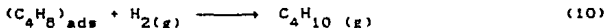
Las reacciones de hidrodesulfuración son casi siempre exotérmicas. Para la descomposición del tiofeno, por ejemplo, el calor de reacción es de aproximadamente -120,000 BTU/lbmol del tiofeno.

La mayoría de los trabajos sobre hidrodesulfuración utilizan un catalizador níquel-molibdeno ó un cobalto-molibdeno, el último es más común.

#### D.1 Mecanismos de la hidrodesulfuración del tiofeno

La descomposición heterogénea de tiofeno en catalizadores Cobalto-Molibdeno puede dividirse en la siguiente secuencia de etapas:





La mayoría de trabajos mecanístico que involucran de alguna forma dos tipos diferentes de sitios ácidos comp sitios activos son representados por las ecuaciones (6) y (10).

Desikan y Amberg [4,5] desarrollaron un mecanismo detallado de dos sitios teóricos por desulfuración del tiofeno. En catalizadores Cobalto-Molibdono desulfurados con tiofeno localizando dos tipos de sitios, uno fuertemente ácido (un ácido fuerte de Lewis) y otro teniendo una baja afinidad de electrones (un sitio de ácido débil de Lewis). La fuerte adsorción de sulfuro de hidrógeno, tiofeno y piridina se lleva acabo en los ácidos fuertes. Sin embargo, la desulfuración se efectúa en los sitios de ácidos más débiles. Estos sitios son capaces de desulfurar en dos maneras: 1) el hidrógeno rompe el enlace carbono-azufre, removiendo el azufre en una etapa como se muestra en la figura 4 ó 2) donde ocurren una serie de reacciones intermedias. La figura 5 muestra la reacción que se lleva acabo.

Owens y Amberg [6] analizaron la hidrodesulfuración de productos de tiofeno sobre alúmina soportada usando Cobalto-Molibdono y un sistema de flujo continuo. Llegaron a las siguientes conclusiones: 1) la conversión de butenos a butano fue muy baja comparada con la conversión de butadieno a butano. 2) La isomerización fue insignificante. 3) El equilibrio termodinámico nunca fue obtenido; hubo siempre un exceso de buteno-1. 4) La hidrogenación no fue apreciable. El mecanismo de la reacción se muestra en la figura 6.

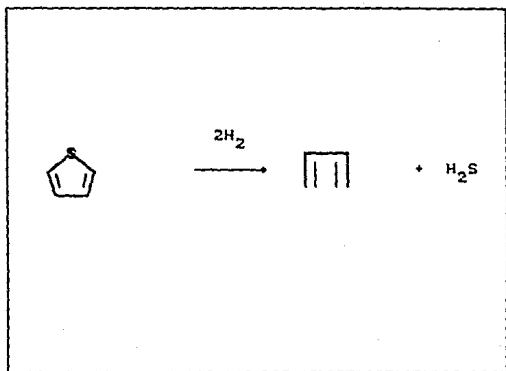


Figura 4 Rompimiento del enlace  
carbono - azufre

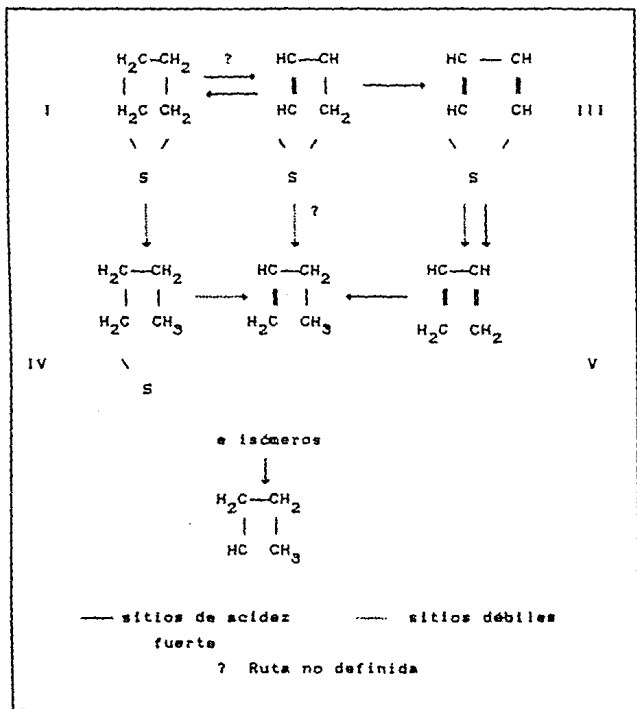


Figura 5 Reacción esquemática y sitios catalíticos del mecanismo intermedio según Desikan y Amberg [4,5]

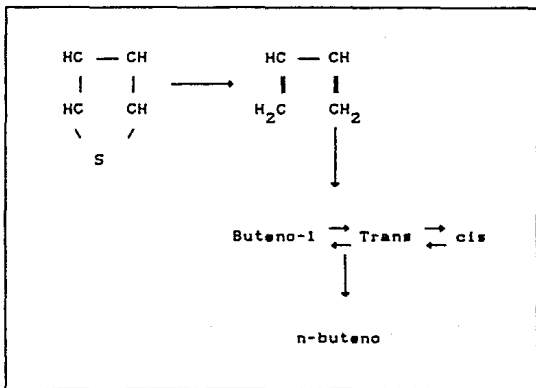


Figura 6 Mecanismo según Owens y Amberg [6]

C A P I T U L O    I I

TIPOS DE CATALIZADORES EN  
HIDROTRATAMIENTO

## II . TIPOS DE CATALIZADORES EN HIDROTRATAMIENTO

Es innegable la importancia industrial que en las últimas décadas ha tomado la preparación de catalizadores empleados en transformaciones químicas realizados con un alto grado de eficacia.

El desarrollo de nuevas reacciones influye en la evolución de la industria química mundial, constituyendo así una etapa decisiva que se manifiesta en el avance económico de las naciones industrializadas o en vías de desarrollo. Sin embargo el comportamiento químico de los catalizadores no es evidente y en todo caso, jamás es simple, lo que obliga a profundos estudios de investigación que tienden a conocer tanto su comportamiento frente a las reacciones como a precisar sus características de estructura y de textura [7].

Los catalizadores comunmente empleados en la hidrodesulfuración de fracciones de petróleo son catalizadores de Mo promovidos con Ni ó Co soportados como óxidos en gasa alúmina. Estos catalizadores son conocidos con los nombres de "molibdato de níquel" y "molibdato de cobalto" respectivamente. En general el catalizador CoMo es utilizado en la desulfurización mientras que el catalizador NiMo es más utilizado para la denitrogenación e hidrogenación [8].



Es en la última década en donde se incluyen catalizadores del tipo FeCoMo, NiCoMo, NiMo y NiW soportados generalmente en alúmina y en algunos casos sílica. Otros óxidos pueden también ser usados por ejemplo: óxidos de cloro en alúmina, cobalto o níquel en titanía, platino en alúmina, etc.

A. Avances en los estudios de los diferentes catalizadores

A.1 Catalizadores del tipo Cobalto - Molibdeno

Diferentes modelos de estructura han sido propuestos para describir el estado de actividad de CoMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> en relación a la catálisis. Algunos de los modelos más frecuentes son. El "modelo de la monocapa" donde el Co es asociado con la alúmina; el "modelo de contacto sinérgico" donde el cobalto está soportado como Co<sub>3</sub>S<sub>2</sub> y el "modelo de intercalación" donde el cobalto es soportado sobre la capa de la estructura de MoS<sub>2</sub> [9].

Varios estudios han intentado una relación catalítica con los parámetros de catalizadores. Ueda y Todo [10] desarrollaron una correlación compleja entre la hidrosulfuración de tio-naftol y especies paramagnéticas presentes en el catalizador. Esta correlación presenta Mo<sup>5+</sup>, Co<sup>2+</sup> y contiene una superficie compleja en especies orgánicas.

Massoth y Kibby [11] estudiaron la actividad de la hidrogenólisis del tiofeno de una serie de catalizadores sulfurados Mo/Al usando combinaciones y análisis estequiométricas en los catalizadores bajo ciertas condiciones en la reacción.

Martínez y col. [12] atribuyeron la actividad de hidrogenólisis de tiofeno a la monocapa del molibdeno disponible en catalizadores oxidados. La presencia de cobalto causa una gran dispersión en el Molibdeno. En la sulfuración, el Mo forma pequeños cristallitos en la monocapa de  $MoS_2$  sobre los cuales el Co está incorporado (adherido). Una visión del catalizador activo es semejante al discutirlo por De Beer y Schult [13]. Sin embargo, una importante diferencia es que los anteriores autores afirman solamente que la superficie de cobalto está disponible a intercalaciones mientras que el cobalto también participa en la intercalación, por vía de difusión para el enlazado durante la sulfuración.

La hidrogenación de fracciones de hidrocarburos ( $C_n$ ) durante la HDS del tiofeno, basando los estudios de adsorción en piridina y otras pruebas; Desikan y Amberg [14] postularon dos sitios activos: 1) sitios de ácidos fuertes, responsable de la hidrogenación y la actividad de la desulfurización y 2) sitios de ácido débil primeramente activo por la desulfurización.

La mayoría de los estudios sobre la hidrodesulfuración del tiofeno han llegado a lo siguiente:

1. La actividad catalítica se incrementa con la cantidad de Mo

2. La presencia de Cobalto cambia la actividad catalítica, la relación óptima de Co/Mo depende de la cantidad de Mo.
3. La hidrogenación es acompañada de la hidrosulfuración.

#### A.2 Catalizadores del tipo Níquel - Molibdeno

Los catalizadores de molibdeno conteniendo níquel han tomado menos atención comparado con los de cobalto. Los catalizadores níquel-molibdeno muestran propiedades similares pero con algunas pequeñas diferencias con respecto a los catalizadores cobalto-molibdeno.

La temperatura de descomposición mínima para el nitrato de níquel ( $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ ) es reportada a  $450^\circ\text{C}$  comparada con  $350^\circ\text{C}$  para el nitrato de cobalto ( $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ ). Los catalizadores que contienen Ni son calcinados a altas temperaturas para eliminar todo el nitrato presente en el soporte, el níquel es un catalizador Ni/Al el cual ha sido caracterizado en términos de dos fases, una bien dispersada y la otra no. Lo Jacono y Shiavelo [15] discutieron interacciones de los iones del Ni y Co con el soporte  $\text{Al}_2\text{O}_3$  a  $600^\circ\text{C}$  en términos de dos reacciones, una llevando a la formación de un spinel y otra a la separación de la fase óxido, la cantidad de cada uno depende del metal de transición y de la temperatura de calcinación. Lafitau [16], reporta solamente el spinel presentado por catalizadores con un 15% de Ni calcinado entre los  $550^\circ\text{C}$  y  $650^\circ\text{C}$ , basándose en la reflectancia y en el

espectro. Talipov [17] preparó los siguientes compuestos que fueron presentados en un 20% de catalizadores de (Ni-Mo)/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Al(MoO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> y NiMoO<sub>4</sub>.

Kiviat y Petrakis [18] establecieron el espectro infrarrojo adsorbido por piridina en NiMo/Al al ser diferente que uno de CoMo/Al. Ambos muestran sitios de ácidos de Lewis y de Bronsted, pero el catalizador Ni tiene alguna relación de acidez del tipo Bronsted a Lewis más alto. Resultados similares fueron reportados por Mone y Moscu [19], quienes también encontraron que la temperatura de calcinación produce más spinel en níquel-alúmina.

Ahuja y col. [20] reportaron catalizadores Ni y Co con molibdeno para HDS e hidrogenación de aromáticos. Suitannov y col [21] establecieron el orden de impregnación teniendo un efecto fuerte en la actividad catalítica de HDS. Si el soporte se impregna primero con Mo y después con Ni, se tiene una mayor actividad con respecto a la impregnación inversa.

## B. Modificación del soporte

La definición del soporte de catalizador ha sido progresivamente modificada, de acuerdo al aumento de complejidad de los requerimientos de fabricación de los catalizadores. Tradicionalmente se había pensado que las funciones del soporte eran sólo los de incrementar el área de contacto de los

componentes activos por unidad de peso; mantener los cristales de la sustancia activa lo suficientemente separados para evitar la sinterización; aumentar la vida útil del catalizador; reducir la sensibilidad a la desactivación, etc. Sin embargo, en muchos casos el soporte de catalizador puede contribuir a la actividad catalítica modificando la estructura cristalina de los metales depositados sobre él [22].

En los últimos años se ha estudiado la necesidad de modificar los soportes tradicionales, como son Molibdeno-alúmina, Co-Mo-alúmina, Co-Mo-titanía etc, agregando cantidades de otros metales al soporte.

En catalizadores molibdeno-alúmina sulfurados, se sabe que un catalizador activo en la reacción de hidrodesulfurización (HDS) e hidrogenación (HYD), existe una fuerte interacción entre el molibdeno y el soporte en los catalizadores oxidados llevando a una alta dispersión en la fase del óxido de molibdeno. Una serie de catalizadores, en la cual el molibdeno fue adicionado al soporte, (alúmina) modificado por la adición de varios cationes metálicos (Zn, Ti, Fe, Mn, Mg y Ca), se determinó el efecto del soporte modificado en la distribución del molibdeno y la actividad catalítica.

Durante los últimos cinco años varios estudios se han llevado a cabo sobre la influencia del flúor, incorporado en catalizadores de  $\text{Co}/\text{Al}_2\text{O}_3$  y  $\text{Ni-Mo}/\text{Al}_2\text{O}_3$ , en sus propiedades catalíticas y de superficie [23]. El interés en estos estudios es esencialmente enfocada para el incremento en los requerimientos de la industria de catalizadores más efectivos para la refinación de fracciones de petróleo con un alto

contenido de nitrógeno. La fluoración en la alúmina incrementa la acidez y por lo tanto existen cambios en las relaciones ácido-catalizador. Relativamente pequeñas atenciones han sido puestas en el efecto del flúor en la hidrogenación (HDN) e hidrogenación.

Estudios en catalizadores de hidrosulfuración ha sido enfocado a Co-Mo, Ni-Mo ó NiW soportados en alúmina. Además se ha demostrado que la actividad de catalizadores de molibdeno sulfurado puede ser cambiado, usando otros soportes como  $TiO_2$ ,  $ZrO_2$ , y algunos óxidos binarios.

En un estudio previo [24] se reportó que los catalizadores de Mo/ $TiO_2$  son cinco veces más activos que Mo/ $Al_2O_3$ . El efecto del Co en la actividad catalítica del Mo soportado en catalizadores con titanía es más bajo que los catalizadores soportados en alúmina [25]. Este efecto ha sido atribuido a i) a la formación de partículas de  $MoS_2$ , o ii) a la interacción de Co con el soporte, un alto porcentaje del promotor envuelve la formación de la fase activa de CoMoS.

### B.1 Concepto de acidez y área superficial

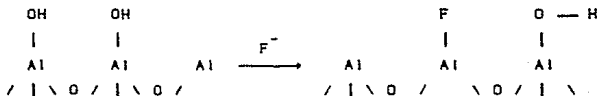
Se definen dos tipos de acidez:

Los ácidos de Lowry-Bronsted y la de Lewis, la primera es la más conocida porque es la utilizada en soluciones acuosas, donde define un ácido como una especie donadora de protones y la base como la especie receptora. La acidez de Lewis se usa para definir la acidez en especies químicas que no se encuentran en solución acuosa y esta acidez es definida en base al intercambio

de un par electrónico de manera que el ácido es una especie receptora de electrones y por lo tanto la base es donadora de electrones [26].

Por otro lado en un catalizador es importante conocer la acidez superficial de este, dada que esta es precursora de determinado tipo de reacciones. En el soporte catalítico y en el catalizador ya sea soportado o másico se presentan los dos tipos de acidez. siendo difícil determinar cada uno de ellos por separado.

La impregnación del ión flúor sobre los catalizadores de metal óxido, mejoraría su actividad para muchas reacciones, en vista del incremento en la acidez causada por el reemplazo de óxido/hidróxido por iones flúor, como se muestra en la figura.



sitios de Lewis no-ácidos

sitios fuertes de Lewis

sitios de Bronsted

Estudios reportados sobre catalizadores de hidrotratamiento tienen centrado el efecto de flúor en el cracking e hidrocracking así como en la actividad de la hidrodesulfuración [27].

El método más común para la medición de áreas superficiales se basa en la adsorción física de un gas en la superficie sólida. Generalmente se determina la cantidad de nitrógeno adsorbido en equilibrio al punto de ebullición normal ( $-195.8^{\circ}\text{C}$ ) en un intervalo de presiones inferiores a 1 atm. Bajo estas condiciones, se pueden adsorber consecutivamente varias capas de moléculas sobre la superficie. Para poder determinar el área es necesario identificar la cantidad adsorbida que corresponde a una capa monomolecular [28].

De acuerdo a otros mecanismos los cuales han sido descritos por Brunelle [29], la adsorción de muchos cationes y aniones metálicos complejos sobre óxidos de metal pueden ser primeramente explicados por el punto isoelectrónico (PIE) del óxido, el pH de la solución de la impregnación y la carga del metal complejo. A un pH correspondiente al punto isoelectrónico, un óxido tendrá una carga de superficie positiva debido a la adsorción del ión hidrógeno, o a la reacción de los iones de hidrógeno con la superficie de los grupos hidróxilo.

Wang y Hall [30] han demostrado que los mecanismos descritos por Brunelle pueden realmente explicar las características de adsorción de varios iones metálicos sobre titanio, sílica, alúmina y magnesio. El uso de soportes con gran diferencia en características de adsorción hacen correlaciones directas entre los cambios del PIE y la adsorción de iones metálicos.



Desde hace mucho tiempo se ha reconocido la importancia de incorporar el ión flúor a catalizadores oxidados en los cuales aumenta su actividad en las reacciones catalíticas por acidez como son: isomerizaciones, rompimientos, alquilaciones y polimerizaciones, debido a la incorporación del ión flúor. Este incrementa la acidez y el área superficial disminuye. También existe el problema de la deposición de coke por la acidez del catalizador.

El objetivo de este trabajo fue preparar una serie de catalizadores de Mo y CoMo soportados en alúmina modificada con Boro en diferentes proporciones. La caracterización superficial de los soportes y catalizadores obtenidos será: acidez superficial y Área superficial.

De acuerdo a los resultados obtenidos con otros modificadores (F,Cl,P) se espera con este obtener un catalizador más activo para reacciones de hidrodesulfuración (HDS), producto de una mejor dispersión de la fase activa sobre el soporte modificado. Esta afirmación se comprobará posteriormente al estudiar la actividad y características químicas de los catalizadores obtenidos ya que queda fuera de los alcances de este trabajo.

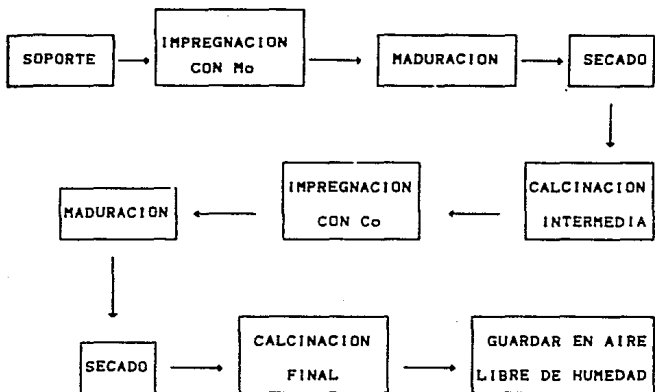
C A P I T U L O    I I I

P R E P A R A C I O N D E C A T A L I Z A D O R E S  
D E H I D R O T R A T A M I E N T O

### III. PREPARACION DE CATALIZADORES DE HIDROTRATAMIENTO

Este capítulo se refiere a la forma de preparar cada catalizador para llevar a cabo la activación del mismo. Los métodos y técnicas experimentales para la preparación de catalizadores son particularmente importantes pues la composición química no es suficiente para determinar la actividad. Citándose las materias primas utilizadas en la elaboración de catalizadores, parámetros que influyen en su preparación, la química de solución, las especies soportadas y los cambios que ocurren durante la calcinación y la activación.

En la figura 7 se muestra el procedimiento de preparación para catalizadores de hidrotreatmento. En referencia al objetivo de este trabajo enfocado a catalizadores Co-Mo es más frecuente describir el método de preparación de catalizadores cobalto-molibdeno. La secuencia de impregnación es también reconocida como de gran importancia para determinar la actividad y selectividad del catalizador. La "impregnación en húmedo" es una técnica que ha sido usada, agregando un exceso de solución la cual es subsecuentemente evaporado. La "impregnación en seco" es la adición de solución suficiente para llenar el volumen de poro de la alúmina.



**Figura 7** Secuencia de la preparación de los catalizadores

A. Componentes presentes en la preparación de catalizadores

A.1 Metales Base

Los metales más usados como base para los catalizadores de hidrotratamiento son el Molibdeno (Mo) y el tungsteno (W).

Estos metales pertenecen al grupo VI A de la tabla periódica al igual que el Cromo (Cr). Los complejos de Mo y W trivalentes no poseen la extraordinaria estabilidad de las del Cromo (11).

El Mo y W presentan numerosos estados de oxidación con una amplia variedad de estereoquímicas, pudiéndose afirmar que sus propiedades químicas se encuentran entre las más complicadas de todos los elementos de transición. Para este caso de trabajo sólo se utilizó un metal que es el Mo.

A fin de facilitar el estudio químico, Cotton (31) los divide en los siguientes aspectos :

1. Propiedades químicas en medio acuosa de los oxo compuestos:

- 1) El Mo<sup>VI</sup> forma oxo aniones tetraédricos  $\text{MoO}_4^{2-}$  cuyas sales alcalinas son solubles en agua. Estos aniones se polimerizan por acidificación dando lugar a la formación de una serie de isopolianiones muy complejos; la naturaleza de cada uno de ellos es función de las condiciones experimentales. En presencia de otros elementos pueden también formarse heteropolianiones.

- (i) El  $\text{Mo}^{\text{VI}}$  forma numerosos complejos con hidroxo compuestos orgánicos tales como azúcares, ácido tartárico etc, cuyas estructuras no son bien conocidas, éstas son importantes desde el punto de vista biológico.
- iii) La reducción de compuestos de  $\text{Mo}^{\text{VI}}$  puede conducir a la formación de oxo especies de  $\text{Mo}^{\text{V}}$  con enlaces  $\text{M}=\text{O}$  y  $\text{M}-\text{O}-\text{M}$ , lo que constituye una propiedad característica de estos elementos. Siendo estas especies a la acción del aire, pero pueden estabilizarse con los ligantes adecuados.
- iv) Los estados de oxidación inferiores (III y IV) pueden obtenerse en solución acuosa, mediante los procedimientos adecuados, pero en todo los casos estas soluciones tienen especies complejas que son sensibles a la acción del aire.
2. Compuestos que sólo existen en estado sólido:  
Existen amplios estudios sobre los óxidos, carburos, sulfuros, etc. Los óxidos que forman especies muy coloreados han recibido atención especial.
3. Compuestos con estado de oxidación II inferiores son muchos y muy variados pero sólo involucran ligantes del tipo ácido y/o involucran enlaces del tipo metal-carbono.
4. Química en medio acuoso. Este aspecto concierne a los haluros y derivados de los mismos.

## A.2 Promotores

Muchas investigaciones acerca de la hidrodesulfuración (HDS) de catalizadores han sido con el propósito de estudiar las estructuras de los mismos, el cual explican la sinergia entre el catalizador y el promotor. Pensando acerca del efecto del promotor en la estructura del catalizador se necesitará saber si el promotor afectaría la naturaleza o número de sitios activos en el catalizador [32].

El incremento producido en la actividad de HDS por medio de promotores es un aspecto muy complejo, que ha dado lugar a citar un número de teorías en los que finalmente son agrupados en un postulado general [33].

La presencia de un segundo metal en el catalizador puede hacer que la actividad se incremente en gran medida. Esto ocurre con el Mo y W al añadirles Co o Ni.

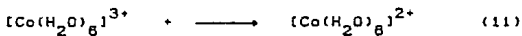
Los estudios realizados al respecto indican en este tipo de promoción la idea de "contacto sinérgico", en la cual los metales "trabajan juntos o cooperan". Chianelli [34] encontró una relación entre las actividad de estos "pares sinérgicos" y las tendencias periódicas examinando los calores promedio de formación de estos pares.

### A.2.1 Cobalto

Como resalta Cotton [35], en la naturaleza el cobalto se encuentra asociado al níquel y generalmente también al arsénico. Los minerales más importantes para la obtención del cobalto son la esmaltita  $\text{CoAs}_2$  y la cobaltita  $\text{CoAsS}$ ; sin embargo las fuentes técnicas más importantes del cobalto son los llamados "speisses" obtenidos al fluir los minerales arsenicales de níquel, cobre y plomo.

El Co es un metal duro, de color blanco azulado, que funde a los  $1490^\circ\text{C}$ , este metal se combina con carbono, fósforo y azufre al ser calentado con estos elementos.

En cuanto a sus propiedades químicas los estados de oxidación más comunes son II y III. En soluciones acuosas y en ausencia de agentes complejos, la oxidación a  $\text{Co(III)}$  es muy desfavorable como se indica.



$$E^\circ = 1.34$$

Con lo cual podemos concluir que en ausencia de los iones complejos, el  $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$  es la especie más estable en solución acuosa.



### A.3 Soporte

Desde el punto de vista estequiométrico existe un solo óxido de aluminio, el  $Al_2O_3$  [36]. El cual existe en varias formas polimórficas, especies hidratadas, etc. cuya formación depende de las condiciones de preparación. Hay dos formas de  $Al_2O_3$ , la  $\alpha-Al_2O_3$  y  $\gamma-Al_2O_3$ .

El  $\alpha-Al_2O_3$  es estable a temperaturas altas e indefinidamente meta estable a temperaturas bajas. Esta forma existe en la naturaleza (el mineral corindón) y puede ser preparada por calentamiento a más de  $1000^\circ C$  a partir de la  $\gamma-Al_2O_3$  o de cualquiera de los óxidos hidratados. El  $\gamma-Al_2O_3$  se obtiene por deshidratación de los óxidos hidratados a temperaturas más bajas ( $450^\circ C$ ). El  $\alpha-Al_2O_3$  es muy duro y resistente a la hidratación y al ataque por los ácidos. Por otro lado, la  $Al_2O_3$  que se forma sobre la superficie del metal posee otro tipo de estructura.

Para las consideraciones pseudomórficas [37], la química catalítica y de superficie concluye que cada fase expuesta quizás es la fase-III en el caso de  $\alpha-Al_2O_3$ . En la práctica las fases IIO y III son considerados en forma de capas de superficie de  $\alpha$  y  $\gamma-Al_2O_3$  respectivamente.

Existen dos tipos de capas que contienen dos cationes diferentes distribuidos en los spineses paralelos en el plano III. Se designaron las capas A y B como se muestra en la figura 8a y 8b respectivamente. La capa B contiene 24 cationes en posición octaédrica, en la capa A en la posición de 24 cationes pero 8 de ellos distribuidos en forma octaédrica y las restantes en forma tetraédrica.

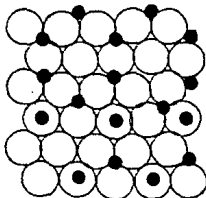


Figura 8a Fase 111 del spin en paralelo de  
alúmina, capa A

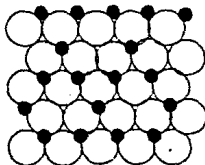


Figura 8b Fase 111 del spin en paralelo de  
alúmina, capa B

Similarmente, dos cationes presentes en los spineles paralelos en la fase 110, las capas C y D estan representadas en las figuras 9a y 9b, en la capa C un igual número de cationes son alineados en forma tetraédrica entre las cadenas de los átomos de oxígeno, puesto que la capa D esta presente en forma octaédrica.

#### A.4 Precursores

Los catalizadores  $\text{CoO-MoO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$  son comercialmente aplicados en la hidrodesulfuración (HDS). Ambos tienen un orden de magnitud más activo, y al tener contacto entre los átomos de Co y Mo en el catalizador sulfurado son susceptibles de obtener una alta actividad, los átomos de Co y Mo están en contacto como óxidos precursores. Existe una influencia en el orden de impregnación de la sal de Co y Mo: cuando el Mo es impregnado primero, la dispersión de Co es mucho más alta, la presencia de pequeños cristalitas de  $\text{Co}_3\text{O}_4$ , resultado de la actividad de HDS. La naturaleza de la intersección de Co-Mo en los catalizadores no han sido aclarados con detalle.

##### A.4.1 Interacción entre los óxidos de Mo y Co en el soporte

Las soluciones acuosas de heptamolibdato de amonio y nitrato de cobalto son utilizadas para impregnarse en la alúmina como óxidos de Mo y Co [38]. La interacción de óxido de Mo con el soporte ha sido estudiada por varios autores. La siguiente estructura ha sido propuesta.

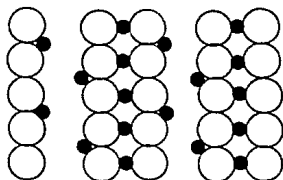


Figura 9a Fase 110 de los spin en paralelo de alúmina, capa C

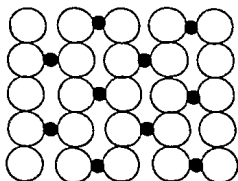
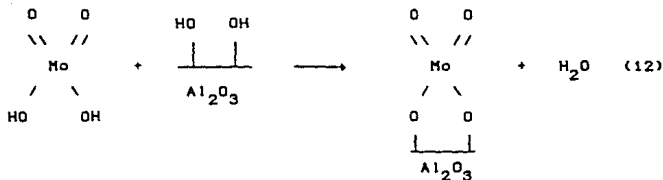
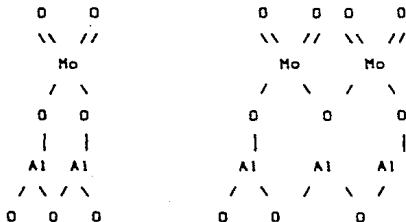
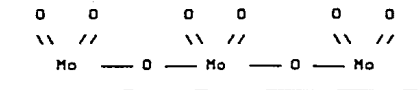
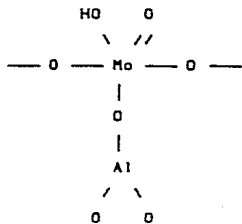
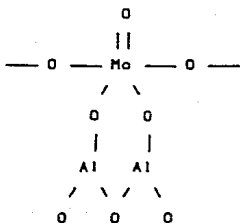


Figura 9b Fase 110 de los spin en paralelo de alúmina, capa D



Después del secado y calcinación, la superficie obtenida esta representada por la siguiente estructura:





$\text{Al}_2\text{O}_3$  superficie

Algunos autores sugieren el carácter epitaxial de la monocapa, tomado de la estructura de la superficie de la alúmina. Massoth desarrolló un modelo [39] en un sistema de alúmina modificado en estado óxido o parcialmente reducido. El modelo consiste de una monocapa epitaxial de dos-dimensiones en  $\text{MoO}_2$  sobre una superficie de  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  (110). En la formación de la monocapa, han sido considerados dos compuestos  $\text{Al}_2(\text{MoO}_4)$  y  $\text{MoO}_3$ , el molibdeno está presente sobre la alúmina solamente cuando existe un alto contenido de Mo o cuando la temperatura de calcinación es muy alta  $535^\circ\text{C}$ ; esto fue detectado por espectroscopia Raman [40].

La preparación y naturaleza de la especie de Co presente en el soporte de alúmina no es muy clara. El óxido de cobalto  $\text{Co}_3\text{O}_4$  puede formar y estar presente como  $\text{CoAl}_2\text{O}_4$ , estas pueden ser fácilmente detectadas. La presencia libre de 1.5 % átomos de cobalto en alúmina.

La forma de cobalto en alúmina explica el porqué muchos esfuerzos disminuyen en la reacción de Co con la alúmina ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) dependiendo del orden de impregnación y reduciendo la cantidad de Co como promotor o por inhibir el estado sólido de la reacción cobalto y alúmina.

#### A.4.2 Caracterización de la forma oxidica del sistema Cobalto-Molibdeno

El sistema  $\text{CoMo}/\text{Al}_2\text{O}_3$  ha sido estudiado extensamente cambiando los contenidos de óxido en el soporte y la relación de átomos  $\text{Co}/(\text{Co}+\text{Mo})$ .

Los varios catalizadores oxidicos de  $\text{CoMo}/\text{Al}_2\text{O}_3$  son  $\text{MoO}_3$  monocapa de  $\text{MoO}_3$ ,  $\text{Al}(\text{MoO}_4)_3$ ,  $\text{Co}_3\text{O}_4$ ,  $\text{CoAl}_2\text{O}_4$ ,  $\text{CoMoO}_4$  y "complejos activos de  $\text{CoMo}$ ".

La cantidad de estas especies dependen de la preparación de catalizadores, los cuales contienen cantidades usuales de  $\text{Mo}$ , la forma  $\text{MoO}_3$  esta presente en un método de impregnación pobre o con la presencia de algunas impurezas de la solución impregnante.

Si  $\text{Al}_2\text{O}_3(\text{MoO}_4)$  ha sido detectado en un catalizador de  $\text{Mo}/\text{Al}_2\text{O}_3$ , el  $\text{CoMoO}_4$  está formado en la especie de  $\text{Al}_2(\text{MoO}_4)_3$  cuando el cobalto es agregado al catalizador  $\text{Mo}/\text{Al}_2\text{O}_3$ . Los puntos de interés en la formación de  $\text{CoAl}_2\text{O}_4$  son:

1. La concentración de  $\text{CoAl}_2\text{O}_4$  incrementa cuando se aumenta la temperatura de calcinación.
2. La impregnación húmeda favorece estas especies en comparación con la impregnación en seco.
3. Una monocapa de  $\text{Mo}$  en alúmina cambia la dispersión de  $\text{Co}$  la formación de  $\text{CoAl}_2\text{O}_4$  [41].



## B. IMPREGNACION [42]

Los métodos y técnicas experimentales para la preparación de catalizadores son particularmente, pues la composición química no es en sí misma suficiente para determinar la actividad. Las propiedades físicas, tales como área de superficie, tamaño de poro, tamaño de partículas y estructuras de la misma, también influyen sobre la actividad.

### B.1 Tipos de impregnación

Existen dos tipos diferentes de impregnación para la preparación de catalizadores: impregnación en seco referido al volumen de poro y la impregnación en húmedo referido a un exceso de solución.

#### B.1.1 Impregnación en seco

Se utiliza un volumen de solución impregnante igual al volumen de poro del soporte. La solución utilizada contiene la concentración del elemento catalítico necesaria para alcanzar la cantidad del elemento que se desea depositar: la deposición va siempre seguida del secado. En esta técnica se requieren concentraciones en la solución muy altas pues el volumen de impregnación es muy pequeño.

Con esta técnica se conoce exactamente la cantidad de elemento que será depositado.

### B.1.2 Impregnación húmeda

Conocida también como impregnación en exceso, se le utiliza cuando se requiere obtener contenidos bajos del elemento catalítico en el soporte. El soporte se sumerge en un gran volumen de solución del elemento catalítico. Todo cambio se favorece por agitación y dejando que se alcance el equilibrio metal depositado-solución.

El exceso de solución permite medidas o análisis que nos dan información sobre los parámetros de interacción solución soporte, concentración, temperatura y pH durante el curso de la impregnación.

Presenta la desventaja de la dificultad para depositar una cantidad predefinida de un elemento si se excede la capacidad de adsorción del soporte.

### B.2 Comportamiento del soporte en solución

El soporte más ampliamente utilizado para preparar catalizadores de hidrotratamiento es la alúmina en su forma gama, en la cual podemos encontrar muchos iones hidróxilo distribuidos principalmente en la superficie.

Los iones OH en la superficie tienen una acidez diferente en función de la fase cristalográfica y su localización en dicha fase. Los principales grupos se muestran en la figura 10, según Ratnasamy y Sivasanker [43].

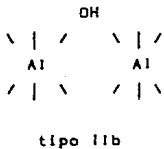
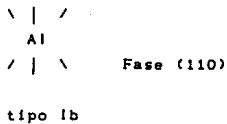
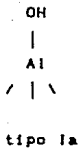
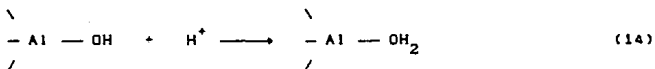
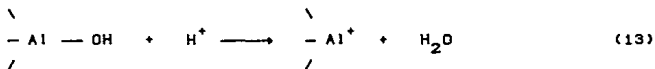


Figura 10 . Tipos de grupo hidroxilo en la superficie de la fase cristalina de la  $Al_2O_3$

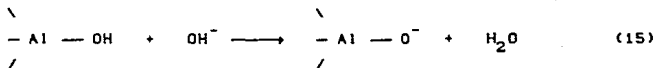
Estos grupos hidróxilo confieren a la alúmina sus características anfóteras donde el parámetro principal es el punto isoeléctrico (PIE).

Quando el pH de la solución impregnante es inferior al valor del PIE la gama alúmina se comporta como una base, su superficie se carga positivamente, la reacción que describe esto es:



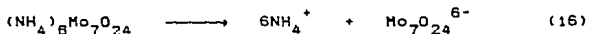
La adsorción se da entonces en especies que compensen estas cargas. Esto se logra formando una doble capa eléctrica.

Si el valor de pH es mayor que el del PIE ocurre:



### B.3 Naturaleza de la especie de Mo en solución

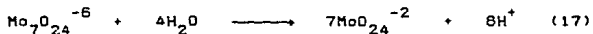
La sal impregnante utilizada para el molibdeno es el heptamolibdato de amonio (HMA)  $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}$  que al disolverse de lugar al siguiente equilibrio:



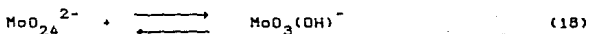
Nos podemos dar cuenta que tenemos en solución iones oxigenados donde el Mo presenta un estado de oxidación VI. Estos iones son susceptibles a los efectos de algunos parámetros que influyen en su capacidad para formar polianiones (ver figura 11).

#### 1) Concentraciones bajas ( $10^{-5}$ , $10^{-4}$ M)

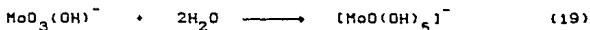
Primero ocurre una depolimerización del ión heptamolibdato de acuerdo con la reacción:



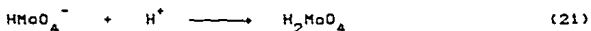
Donde parte del mecanismo que sugiere Cotton [44] (partiendo del  $\text{MoO}_4^{2-}$ ) es el siguiente:



Para después producirse una condensación de moléculas de agua como se muestra:



Si la solución se acidifica puede llegar a formarse especies como:



Que en realidad son óxidos hidratados, así el llamado ácido molibdico es en realidad el óxido hidratado  $\text{MoO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ .

ii) Concentraciones altas ( $> 10^{-4}$ )

A concentraciones más elevadas el pH juega un papel más importante en el grado de polimerización, como se nota en la figura 11. Respecto a esto se ha sugerido que las polimerizaciones ocurren de acuerdo con las etapas mencionadas con anterioridad, pero se ha aceptado como válida la primera (ec. 17).

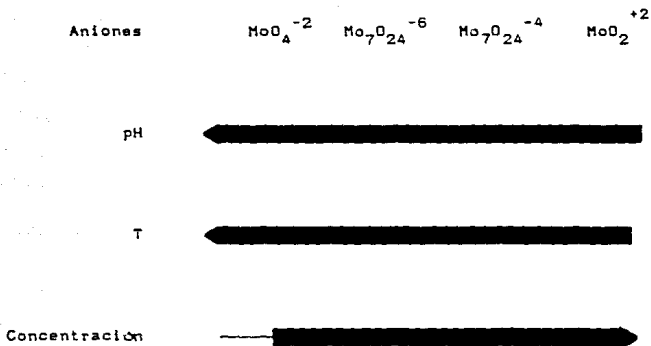


Figura 11 Efecto del pH, temperatura y concentración sobre el tipo de ión del Mo en solución

#### B.4 Naturaleza de la especie de Co en solución

El cobalto presenta sólo dos estados de oxidación importantes II y III.

En nuestro caso la sal utilizada para la impregnación es el nitrato de cobalto  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  cuyo equilibrio de solución es :



Donde en realidad el ion  $\text{Co}(\text{II})$  está hexacoordinado para dar el ión  $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ .

#### C. MADURACION Y SECADO

##### C.1 Maduración

Durante la impregnación la solución tiene un pH ligeramente ácido por lo que debemos esperar que las especies predominantes en la solución sean las siguientes:

La alúmina tiene un PIE bajo el cual se comporta como una base.



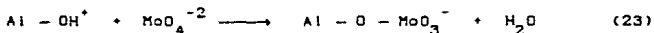
La maduración permite que se alcance uniformidad en la concentración de la superficie del soporte. La distribución de las especies está relacionado con la que presentan los distintos tipos de iones hidroxilo sobre la superficie de la alumina, debido a que estas poseen cargas diferentes y por lo tanto, el grado de interacción con las especies en solución es diferente.

Más aún la naturaleza de los iones hidróxilo ejerce una influencia marcada sobre los estados oxidado y sulfurado del catalizador como lo denota Topsoe [45].

## C.2 Secado

Durante el secado se favorece la evacuación del solvente y la fijación de algunas especies.

Sobre la forma de fijación de las especies los modelos de interacción se basa en intercambios del tipo:

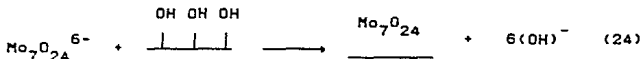


La existencia de este intercambio se basa en la evidencia siguiente:

- i. En el comienzo de la impregnación se destaca la importancia del pH.

- ii) La utilización de espectroscopia infrarroja demuestra la desaparición de las bandas características de los grupos OH.
- iii) La fuerza de interacción no puede explicarse por otro tipo de intercambio.

Para la deposición de especies poliméricas se supone que ocurre de acuerdo al siguiente equilibrio:



Este equilibrio depende de la solubilidad del heptamolibdato de amonio y consecuentemente se espera la deposición de este durante el secado.

Durante el secado ocurre la desaparición de elementos volátiles, ( $\text{NH}_3$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ ) por lo cual se favorece la acidificación.

Por último debemos señalar que los iones que no pueden depositarse en solución durante el secado se acercan a la superficie y logran el enlace con la calcinación.

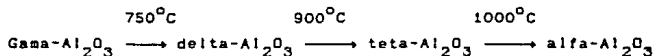
#### D. CALCINACION

Durante la calcinación se formaliza la interacción electrostática y aún las especies que no tienen ese tipo de

interacción pueden eventualmente formar un enlace con el soporte. También ocurre la eliminación completa de los volátiles, residuos de la impregnación y el secado.

#### D.1 Efecto de la temperatura de calcinación

La alúmina presenta cambios desde los 750°C cuando se presenta un cambio en la textura de la alúmina (forma delta) otro cambio similar ocurre a los 900°C (forma teta). Así podemos decir que la estructura de la alúmina cambia de acuerdo al siguiente esquema:

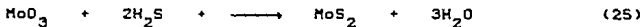


Debemos señalar que en la preparación de catalizadores de hidrotratamiento la temperatura de calcinación no rebasa los 500°C por lo cual se espera que no existan problemas por la pérdida de área en la alúmina.

Arnoldy [46] nos dice que la reducción con temperatura programada (TPR) ha sido demostrada que es una técnica que estudia la reducibilidad y ha sido aplicada para la caracterización de catalizadores  $\text{CoO}/\text{Al}_2\text{O}_3$  que presenta ser complejo.

## E. ACTIVACION DEL CATALIZADOR

De acuerdo con Grange [47] la reducción global de activación puede escribirse como:



donde se puede observar dos procesos:

- i) Reducción del Mo que pasa de un estado de oxidación Mo (VI) a Mo (IV)
- ii) Cambio de la estructura pues el  $\text{MoO}_3$  y el  $\text{MoS}_2$  presentan estructuras totalmente diferentes como se ve a continuación.

En la figura 12 se muestra la unidad estructural de los óxidos de molibdeno, es muy posible que hasta antes de la activación el catalizador, los óxidos presentes en la superficie de la alúmina tengan una estructura similar a la mostrada.

El cambio de estructura que ocurre al pasar del estado oxidado (figura 12a) al estado sulfurado (figura 12b), pueden inducir al rompimiento de las especies poliméricas, hecho que probablemente induzca una redispersión del Mo, a esto se debe probablemente que la temperatura de sulfuración afecte a la actividad.

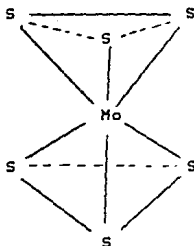
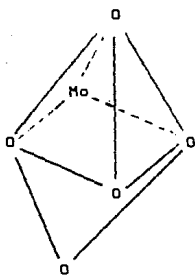


Figura 12 Comparación de las celdas fundamentales estructurales de los óxidos ( $\text{Mo}_3$ ) y los sulfuros ( $\text{MoS}_3$ ) de molibdeno

- a. unidad fundamental en los óxidos
- b. celda unidad en los sulfuros

La influencia que presentan las variedades de impregnación y los fenómenos que ocurren en las etapas posteriores hoy es posible preparar catalizadores con las características adecuadas a nuestros requerimientos.

Primero, deseamos obtener una carga fija en el catalizador por lo cual nos conviene utilizar la impregnación en seco, con el volumen de poro como volumen de impregnación.

Segundo, aunque no conocemos que sucede con la dispersión, no es posible mover algunos parámetros con la finalidad de lograr una gran dispersión.

Tercero, con una temperatura de calcinación igual a 500°C reducimos, la difusión de iones Co de la alúmina y también evitamos que sufra un cambio en su cristalografía.

Cuarto, tenemos que dos horas de maduración y un tiempo de secado largo son suficientes para que se alcancen equilibrios electrostáticos y de deposición esperados.

C A P I T U L O    I V

DESCRIPCION DEL TRABAJO  
EXPERIMENTAL Y RESULTADOS  
OBTENIDOS

#### IV DESCRIPCIÓN DEL TRABAJO EXPERIMENTAL Y RESULTADOS

##### OBTENIDOS

##### A. Preparación de catalizadores

Los catalizadores preparados así como las cantidades de metal base y promotor se encuentran citados en la tabla II. Todos los catalizadores se prepararon sobre la siguiente alúmina.

gama - alúmina	$\text{Al}_2\text{O}_3$	Gilder T-126
Área superficial	$S_g = 188 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$	
volumen de poro	$V_g = 0.39 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$	

Datos proporcionados por el fabricante

##### A.1 Boración del soporte

El proceso de boración fue realizado siguiendo los siguientes pasos:

- 1) Precalcinación del soporte para su limpieza a  $777^\circ\text{K}$  ( $500^\circ\text{C}$ ).



TABLA II

Catalizadores Preparados

Catalizador	% B	Cantidad de metal base *	Relación atómica
			$\frac{\text{Co}}{\text{Co+Mo}}$
CoMo-Al-1	0.0	2.8	0.3
CoMo-Al-2	0.2	2.8	0.3
CoMo-Al-3	0.8	2.8	0.3
CoMo-Al-4	1.5	2.8	0.3
CoMo-Al-5	2.0	2.8	0.3
Mo-Al-1	0.0	2.8	---
Mo-Al-2	0.2	2.8	---
Mo-Al-3	0.8	2.8	---
$\gamma$ -Al-1	0.0	---	---
$\gamma$ -Al-2	0.2	---	---
$\gamma$ -Al-3	0.8	---	---
$\gamma$ -Al-4	1.5	---	---
$\gamma$ -Al-5	2.0	---	---

\* Atomo/nm<sup>2</sup>

- ii) Impregnación por vía seca con ácido bórico ( $H_3BO_3$ ) en solución con metanol.
- iii) Maduración por un día.
- iv) Calcificación por dos horas a  $777^{\circ}C$  ( $500^{\circ}C$ ).

## A.2 Impregnación del catalizador

### A.2.1 Catalizador de Mo

Los catalizadores de Mo se prepararon de la siguiente manera:

- i) Impregnación por volumen de poro de Mo utilizando como sal impregnante el heptamolibdato de amonio  $(NH_4)_6MoO_7 \cdot 24 H_2O$  marca Merck.
- ii) Dos horas de maduración
- iii) Secado por 18 hrs a una temperatura de  $333^{\circ}K$  ( $60^{\circ}C$ )
- iv) Calcificación intermedia a  $777^{\circ}C$  ( $500^{\circ}C$ ) por dos horas

- v) Impregnación de Co utilizando sales impregnantes  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$
- vi) Dos horas de maduración
- vii) Secado por 18 hrs a una temperatura de  $333^\circ\text{K}$  ( $60^\circ\text{C}$ )
- viii) Calcinación final por dos horas a  $777^\circ\text{C}$  ( $500^\circ$ )

Los catalizadores fueron guardados hasta su uso en atmósfera libre de humedad y temperatura ambiente dentro de un desecador.

## B. Acidez Superficial

La acidez superficial de los soportes fue determinada por el método de titulación potenciométrica desarrollado por Rubbi Cid y Gina Pechi (49). Mediante este método se determinó la máxima fuerza de acidez (MFA) y el número total de sitios ácidos (NTSA).

### B.1 Método

Se preparó n-butilamina (NBTA) 0.025M, se pesaron aproximadamente 0.16 g del sólido agregando 50 ml de acetonitrilo con 0.2 ml de n-butilamina (0.025M), la solución se agitó durante 3 horas. Después, se tituló la suspensión con NBTA 0.025M agregando 0.2 ml cada 2 min, utilizando un electrodo

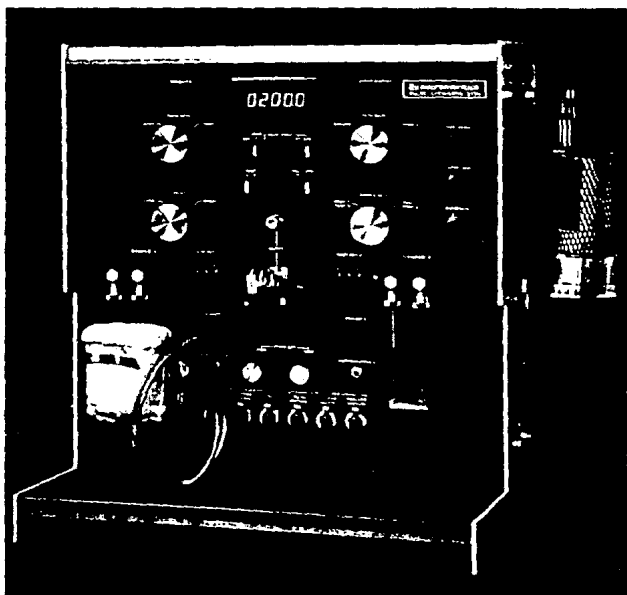


Figura 13 Equipo de adsorción Pulse  
Chemisorb 2700

combinado de Ag/AgCl/vidrio y un pH-metro digital marca Philips PW 9420.

### C. Area Superficial

El Area se determinó en un equipo de adsorción Pulse Chemisorb 2700 calculando el Area total del catalizador usando una mezcla de gases  $N_2/He$ .

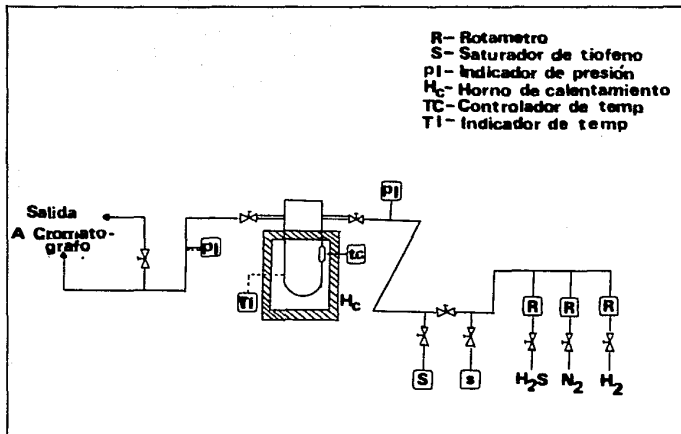
En la figura 13 se muestra el instrumento utilizado.

### D. Activación del catalizador

El sistema utilizado en la activación del catalizador se muestra en la figura 14.

El proceso de activación fue el siguiente:

- i) Periodo de calentamiento. El catalizador (aproximadamente 0.1 g) fue puesto en flujo de  $N_2$  mientras se calentaba hasta los  $673^{\circ}C$  ( $400^{\circ}C$ ) con una velocidad de calentamiento de  $10^{\circ}C/min$ .
- ii) Sulfuración por cuatro horas en corriente de  $H_2S/H_2$  aproximadamente 10 % volumen con un flujo de 20 ml/min
- iii) Enfriamiento con  $N_2$  hasta la temperatura ambiente



**Figura.14 Sistema utilizado en la activación del catalizador**

## E. Reacción

- i) Se paso  $N_2$  para limpiar la línea de alguna impureza
- ii) El flujo de  $H_2$  fue controlado a 20 ml/min e iniciando la reacción con tiofeno
- iii) Se tomaron muestras cada 20 min mediante un cromatografo Sigma-15 marca Perkin-Elmer utilizando una columna de :

Carbowax de salla 20 sobre  
Cromosorb GMW

## F. Resultados

### F.1 Acidez superficial

La figura 15 muestra una curva típica para la acidez superficial del catalizador, denotándose la máxima fuerza de acidez (MFA) como el potencial de la muestra al inicio de la titulación dado en (mV) y el número total de sitios ácidos (NTSA) dados en meq/g

$$NTSA = \frac{V_t \cdot 0.025M}{g}$$

## Curva típica de la titulación

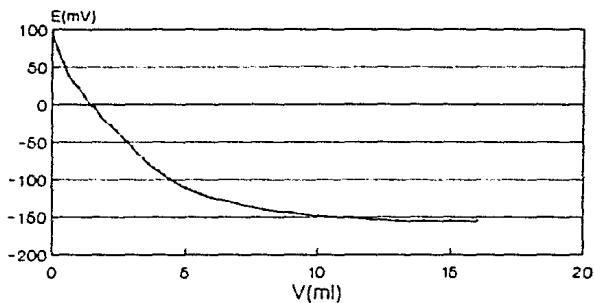


Fig 15

— Series 1



donde  $V_t$  = es el volumen de equivalencia  
g = gramos de catalizador

Para el catalizador CoMo, Mo y el soporte  $Al_2O_3$  la figura 16 muestra la MFA y la figura 17 el NTSA para los diferentes % B

## F.2 Area superficial

Las figuras 18 y 19 muestra los resultados para el catalizador CoMo, Mo y el soporte, área superficial y NTSA/area respectivamente para diferentes contenidos de boro.

## F.3 Activación del catalizador

Para este caso sólo se activo un catalizador el CoMo/ $Al_2O_3$  modificado con boro conteniendo 2.0 % peso. Este presentó una desactivación continua durante varias horas como se muestra en la figura 20.

## Variación de MFA & % Boro

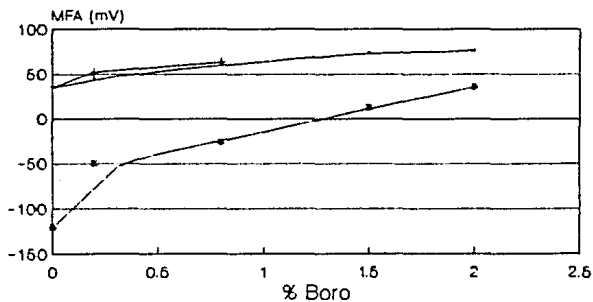


Fig 16

— CoMo/Alúmina    + Mo/Alúmina    • Alúmina

## Variación de NTSA & % Boro

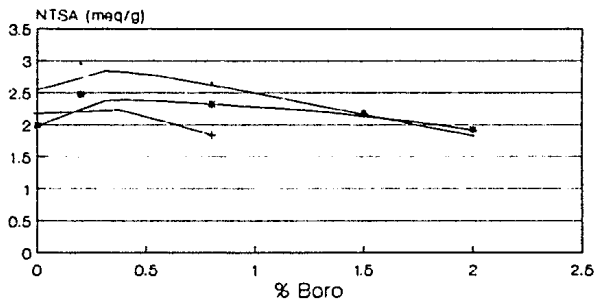


Fig 17

— CoMo/Alúmina    + Mo/Alúmina    x Alúmina

## Variación de área & % Boro

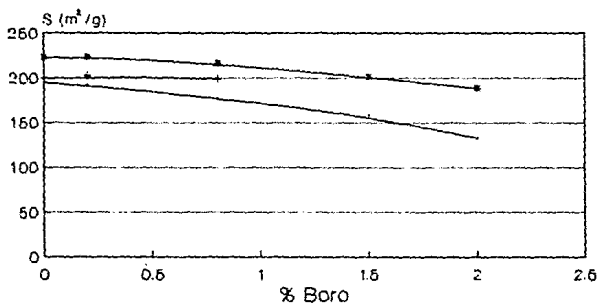


Fig 18

— CoMo/Alúmina    —+ Mo/Alúmina    —+ Alúmina

## NTSA/área & % Boro

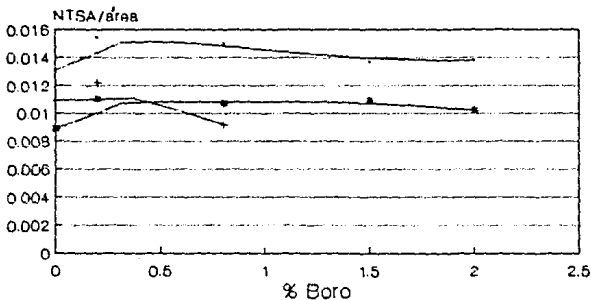


fig 19

— CoMo/Alúmina    + Mo/Alúmina    • Alúmina

## Deactivacion catal. 2% boro

### Conversion & tiempo

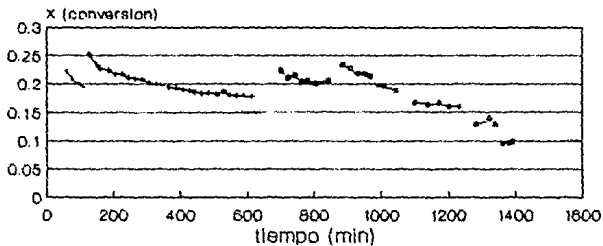


Fig 20

— 340 C	- - - 355 C	—●— 382 C	—●— 405 C
—●— 415 C	—●— 405 C	—●— 382 C	—●— 355 C

C A P I T U L O V

DISCUSION DE RESULTADOS

## V DISCUSION DE RESULTADOS

### A. Discusión de resultados

#### A.1 Comportamiento de la acidez superficial

Para el catalizador Co-Mo-Al modificado con boro como se muestra en la figura 16 hay una tendencia de aumento en la máxima fuerza de acidez al incrementar el contenido de boro, por lo tanto al tener un porcentaje más alto de boro la fuerza de acidez es mayor en cambio para el número total de sitios se denota que al tener un mayor porcentaje en peso de boro hay menos sitios ácidos (mostrada en la figura 17) al tener solo Mo impregnado se observa que da una mayor acidez al catalizador. De la misma manera sucede para el soporte solo impregnando el boro, agregando el promotor y la base, estos aportan una mayor acidez.

#### A.2 Comportamiento del Área superficial

La figura 18 ilustra la variación del Área para los catalizadores y el soporte modificado, observándose que el Área disminuye con respecto a mayor sea la cantidad de boro impregnado.

Para el catalizador  $\text{CoMo/Al}_2\text{O}_3$  se tiene menor Área superficial comparados con los del soporte.



### A.3 Activación del catalizador

Se desactivó el catalizador CoMo-Al-5 observando una tendencia de desactivación todo el tiempo. Al graficar, conversión contra el tiempo figura 20 se observa que al desactivar a una cierta temperatura se llega al equilibrio pero se observa que este sigue desactivandose a diferentes temperaturas, llegando a un tiempo de desactivación de 24 hrs. Evaluando la velocidad de reacción esta fue de aproximadamente del rango  $10^{-7}$ .

## CONCLUSIONES

1) Al modificar los catalizadores preparados y al soporte con boro se obtuvieron los siguientes resultados:

- La MFA se ve incrementada con el porcentaje de B
- El NTSA presenta un máximo en un contenido de 0.2 %, aproximadamente.
- El área superficial se ve disminuida al incrementar el porcentaje de Boro.

Esto se puede explicar por dos modelos:

- 1) Al modificar con Boro estas superficies, debido a la acidez de la solución impregnante se crea una nueva superficie de alúmina con mayor acidez, y al crearse esta nueva superficie el área se ve disminuida.
- 11) El boro forma una nueva capa superficial formada principalmente por especies del boro, con mayor acidez que la alúmina y en aproximadamente 0.2 % se tiene el número de coordinación de la nueva estructura alúmina-boratos. Esta nueva capa se deposita creando una disminución en el área.
- 2) Por otro lado, al comparar el soporte ( $Al_2O_3$ ), con el catalizador soportado ( $Mo/Al_2O_3$ ) y el catalizador promovido ( $CoMo/Al_2O_3$ ) con el mismo contenido de boro se tiene:

- La MFA se incrementa al impregnar al soporte. Esto corrobora estudios anteriores donde se sabe que; el óxido de molibdeno depositado es una especie más ácida que la alúmina.
- El NTSA es menor para el soporte que para  $\text{CoMo/Al}_2\text{O}_3$  a contenidos menores de 1.5 % de B y después es mayor. Pero si observamos la densidad de acidez, que es el NTSA por área; tenemos que esta es prácticamente constante para diferentes contenidos de boro lo cual sugiere que los sitios activos son los mismos antes y después de impregnar el cobalto. Esto concuerda con el primer modelo, de la superficie de alúmina, de los propuestos.
- El área superficial disminuye, entonces esto se debe a que al crearse la nueva superficie de alúmina el tamaño de poros se incrementa.

#### Continuación del Proyecto

1. Medir la actividad de los catalizadores preparados para hidrodesulfuración (HDS) de tiofeno.
2. Hacer espectroscopia de reflectancia difusa (DRS) para identificar las especies activos de Co y Mo para los diferentes contenidos de Boro.
3. Hacer el estudio de los resultados obtenidos: para proponer la aplicación de otras técnicas que nos ayuden a explicar estos

## BIBLIOGRAFIA

- [1] Ahuja S.P., Derrien M.L. and Le Pague J.F.; Ind.Eng Chem.Prod.Res.Develop.; 9(3), 272 (1970)
- [2] Kawaguchi Y., I.G. Dallas and F.D.Otto; Can.J.Chem.Eng.; 56, 65 (1978)
- [3] Aboul-Gheit A.; Applied Cat; 16(1),39 (1985)
- [4] Desikan P., Amberg C.H.; Can.J.Chem; 41,1966 (1963)
- [5] Desikan P. and Amberg, C.H.; Can.J.Chem.;Vol 42,843 (1964)
- [6] Owens, P.J. and Amberg, C.H.; Advanced Chem.Ser.; 182 (1961)
- [7] Linarte R.; Revista del I.M.P.; julio 1972
- [8] Henrik Topsøe and Bierne S. Causen; Cata.Rev.Sci.Eng.; Vol 26, 395(1984)
- [9] Massoth F.E.;Advences in Catalysis; Vol 27, 265
- [10] Ueda, H.and Todo, N.J.; J.Catal.; Vol 22, 281 (1972)
- [11] Massoth F.E. and Kibby C.L.; Catal.; Vol 47, 300 (1977)
- [12] Martínez, N.P., Mitchell, P.C.H. and Chiplunker, P.; J.Less-Common Met; Vol 54, 333 (1977)

- [13] De Beer, V.H.J. and Schuit, G.C.A.; Preparation of Catalysts; (B. Delmon P.A. Jacobs and G.Poncelet, eds) Elsevier Amsterdam, 343 (1976)
- [14] Desikan P. and Amberg C.H.; Can.J.Chem.; Vol 42, 843 (1964)
- [15] Lo Jacono M. and Schiavello M.; (B. Delmon P.A. Jacobs and G. Poucelet, eds); Elsevier Amsterdam, 393 (1976)
- [16] Latifau. H., Neel E. and Clement, J.C.; (B. Delmon, P.A. Jacobs and G.Poucelet, eds); Elsevier Amsterdam, 393 (1976)
- [17] Talipov, G.S., Khakimov, V.B. and Shchekochikhin, Y.M.; Kinet Catal; Vol 13, 1384 (1972)
- [18] Kiviat, F.E. and Petrakis, L.; J.Phys.Chem.; Vol 77,1232 (1973)
- [19] Mone, R. and Moscou. L.; Am.Chem.Soc.Div.Pet.Chem.Prepa.;
- [20] Ahuja, S.P., Derrien M.L. and Le Page, J.F. op cit
- [21] Sultanov, A.S. and Kyomov, A.A.; Kinet.Catal.; Vol 13, 1207 (1972)
- [22] Saini A.R., Johnson B.G. and Massoth F.E.; Applied Catalysts; Vol 40, 157 (1988)
- [23] Ramirez J. and López Agudo L.; Applied Catalysts; Vol 57, 223 (1990)

- [24] Ramirez J. and Vrinat M.; Aún no se ha publicado
- [25] K.Y.S. NG and E. Gulari; J.Catal.; Vol 95, 33 (1985)
- [26] Morrison and Boyd; Organic Chemistry; Allyn and Bacon, Inc; U.S.A.; 32 (1976)
- [27] Boorman P.M., R.A. Kydd and A. Somogyvari; J.Catal; Vol 96, 115 (1985)
- [28] Smith J.M.; Ingeniería de la Cinética Química; C.E.C.S.A.; México, 385 (1986)
- [29] Bruelle, J.P.; (B. Delmon, P. Grange, P. Jacobs and G. Poucelet eds) Elsevier Amsterdam, 211 (1976)
- [30] Wang L. and Hall W.K.; J. Catal.; Vol 77, 232 (1982)
- [31] Cotton F.A.G. Wilkinson; Química Inorgánica Avanzada; Limusa, México 963 (1980)
- [32] Philip C.H. Mitchel and Carlos E. Scott; Bull.Soc.Chem.Belg; 619 (1984)
- [33] Jorge Laine, and Francisco Severino; J.Catal.; Vol 91, 64 (1985)
- [34] Chianelli R.R.; Cat.Rev.Sci.Eng.; Vol 26, 361 (1984)
- [35] Cotton F.A.; Op Cit 895
- [36] *ibid.*; 464

- [37] Krozinger H. and Ratnasamy P.; Catal.Rev.Sci.Eng.; Vol 17(1), 31 (1978)
- [38] Ratnasamy and S. Sivasanker; Catal.Rev.Sci.Eng.; Vol 22, 401 (1980)
- [39] Massoth F.E.; J.Catal.; Vol 30,204 (1973)
- [40] Medena J., Van Stam C. V.H.J. De Beer ; J. Catal.; Vol 53, 386 (1978)
- [41] Cotton
- [42] Smith J.M.; op cit 410
- [43] Ratnasamy D. and S. Sivasanker; op cit
- [44] Cotton F.A.; op cit 972
- [45] Topsoe N.; J.Catal.; Vol 64(1), 381 (1985)
- [46] P.Arnoldy, M.C. Franken ; J.Catal.; Vol 96, 381 (1985)
- [47] Grange P.; Catal.Rev.Sci.Eng.; Vol 21(1), 135 (1981)
- [48] Chiu N.S., S.H. Bauer abd M.F.L. Johnson; J.Catal.; Vol 98(1), 32 (1986)
- [49] Rudy Cid and Gina Pechi; Applied Catalysts; Vol 14, 15 (1985)

A P E N D I C E      1

Cálculo aproximado de la distribución de boro  
sobre la superficie de la alúmina

1) Catalizador 2.0 % en peso de boro

Tenemos que 
$$\frac{g_B}{g_{cat}} = 2.0$$

$g_{cat} = g_{Al_2O_3} + g_B$

Por lo tanto 
$$g_B = \frac{0.02 g_{Al_2O_3}}{(1 - 0.02)}$$

Para 4 g de  $Al_2O_3$  se tiene 0.08163 g siendo el PM del boro 10.811 g/gmol tenemos

$$0.08163 \text{ g}_B = \frac{g_{mol} B}{10.811 \text{ g}_B} = 7.55064 \text{ E-3 gmol de B}$$

el PM del  $H_3BO_3$  es de 61.8329 g/gmol

$$7.55064 \text{ E-3 gmol } H_3BO_3 = 61.8329 \frac{g_{H_3BO_3}}{gmol} = 0.46668 g_{H_3BO_3}$$



Por otra parte:

el volumen de poro es de  $0.39 \text{ cm}^3/\text{g}$  y utilizando los 4 g de alúmina

$$V_p = 0.39 \text{ cm}^3/\text{g} \times 4 \text{ g} = 1.56 \text{ cm}^3$$

finalmente

$$\text{Conc sol} = \frac{0.46688 \text{ g}_{\text{H}_3\text{BO}_3}}{1.56 \text{ cm}^3} = 0.29928 \text{ g/cm}^3$$

A P E N D I C E      11

Cálculos realizados para la preparación  
de los catalizadores

Se requieren preparar catalizadores Mo con una carga de 2.8 átomos/nm<sup>2</sup>;

La sal impregnante de Mo es HMA (NH<sub>4</sub>)<sub>6</sub>MoO<sub>24</sub> · 4H<sub>2</sub>O

PM= 1235.86 g/gmol

recordando que 1 nm = 1E-9 m

$$2.8 \frac{\text{átomos Mo}}{\text{nm}^2} \cdot \frac{1 \text{ nm}^2}{1\text{E}-9\text{m}} = 2.8 \text{ E18} \frac{\text{átomos Mo}}{\text{m}^2}$$

$$2.8 \frac{\text{átomos Mo}}{\text{m}^2} \cdot \frac{1 \text{ molec HMA}}{7 \text{ átomos Mo}} \cdot \frac{1 \text{ mol HMA}}{6.023\text{E}23 \text{ molec HMA}} \cdot$$

$$\frac{1235.86 \text{ g HMA}}{1 \text{ mol HMA}} = 8.20759\text{E}-4 \text{ g HMA/m}^2$$

Los datos de la alúmina base son :

gama alúmina Gilder T-126  
 área superficial 188 m<sup>2</sup>/g  
 volumen de poro 0.39 cm<sup>3</sup>/g

La cantidad a preparar de cada catalizador será de 4 g

$$\begin{aligned}\text{Volumen de impregnación} &= 0.39 \text{ cm}^3/\text{g} \times 4 \text{ g} \\ &= 1.56 \text{ cm}^3\end{aligned}$$

La cantidad a preparar de sal impregnante requerida es :

$$\begin{aligned}8.20759\text{E-}4 \frac{\text{g HMA}}{\text{m}^2} \times 188 \frac{\text{m}^2}{\text{g}} \times 4 \text{ g} &= 0.61721 \text{ g HMA} \\ &= 4.99417\text{E-}4 \text{ moles HMA} \\ &= 0.44941 \text{ mmol HMA}\end{aligned}$$

Se requiere una concentración en la solución de :

$$\frac{0.44941 \text{ mmol HMA}}{1.56 \text{ cm}^3} = 3.201\text{E-}1 \text{ M}$$

$$\frac{0.61721 \text{ g HMA}}{1.56 \text{ cm}^3} = 0.395664 \text{ g HMA/cm}^3$$

Para el promotor se requiere una relación atómica de :

$$\frac{\text{Co}}{\text{Co} + \text{Mo}} = 0.3$$

de donde:

$$\text{Co} = 0.42857 \text{ Mo}$$

Como una molécula de  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  tiene un átomo de Co se requieren:

$$4.94417\text{E-}4 \text{ molec HMA} \times \frac{6.023\text{E}23 \text{ molec}}{1 \text{ mol}} = 3.00798\text{E}20 \text{ molec HMA}$$

$$3.00798E20 \text{ molec HMA} \cdot \frac{7 \text{ átomos Mo}}{1 \text{ molec HMA}} = 2.10558E21 \text{ átomos Mo}$$

$$\text{Co} = 9.02388 \text{ E20 átomos}$$

Para conocer la concentración de la solución de  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$

$$9.02388 \text{ E20 átomos Co} \cdot \frac{1 \text{ molec } \text{Co}(\text{NO}_3)_2}{1 \text{ átomo Co}} = \frac{1 \text{ mol}}{6.023E23 \text{ molec}}$$

$$\frac{291.034 \text{ g}}{1 \text{ mol}} = 0.40603 \text{ g } \text{Co}(\text{NO}_3)_2$$

$$\frac{0.40603 \text{ g}}{1 \text{ mol}} = 0.26027 \frac{\text{g } \text{Co}(\text{NO}_3)_2}{\text{cm}^3}$$

ESTA TESIS NO DEBE  
SALIR DE LA BIBLIOTECA

APENDICE III

Cálculo de la velocidad de reacción

El balance de materia para un reactor tipo diferencial es:

$$-r_A = \frac{-dF_A}{dw}$$

donde:

$$-dF_A = F_{A_0} dX_A$$

$$F_{A_0} = \text{cte}$$

Por lo tanto

$$-r_A = \frac{F_{A_0}}{w} X_A$$

El flujo molar de alimentación de A lo podemos calcular de la siguiente manera:

$$F_A = Y_T = F_T$$

donde  $Y_T$  esta dada por:

$$Y_T = \frac{P_{Tiof}^0}{P_{Tiof}^0 + P_{atm}}$$

donde:

$F_{A_0}$  = flujo molar de alimentación de tiofeno

$-r_A$  = velocidad de reacción del reactivo A por masa  
de catalizador

$X_A$  = conversión total en el reactor

$w$  = gramos de catalizador

$Y_T$  = fracción mol de tiofeno

$F_T$  = flujo molar total de alimentación

De tal forma que para evaluar la velocidad de reacción a una temperatura dada necesitamos conocer la conversión obtenida, la cantidad de catalizador y el flujo molar de alimentación del tiofeno.